

Б. В. Бокуть, Н. С. Казак, А. С. Лугина, Е. М. Миклавская,  
А. В. Надененко, В. К. Павленко, Ю. А. Санников

## ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕЛИНЕЙНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТОТЫ

*Предложен новый метод абсорбционной спектроскопии, основанный на использовании внутрирезонаторной генерации суммарных и разностных частот и аналогичный по своей физике и возможностям внутрирезонаторной лазерной спектроскопии. Исследована зависимость чувствительности метода от эффективности нелинейного преобразования частоты и фазовых соотношений, взаимодействующих в нелинейном кристалле волн. Получено увеличение чувствительности предлагаемого метода при измерении слабых поглощений на 2—3 порядка по сравнению с внерезонаторным вариантом.*

Параметрическая генерация света и генерация излучения разностной частоты позволяют создать перестраиваемые узкополосные источники зондирующего ИК излучения высокой спектральной яркости, используемые в спектроскопии ИК диапазона [1]. С другой стороны, нелинейная генерация излучения суммарной частоты используется для преобразования частоты ИК излучения, содержащего спектральную информацию об исследуемом объекте, в видимый и ближний ИК диапазон (так называемая апконверсия ИК излучения [2]), где имеются быстродействующие и высокочувствительные фотоприемники.

Подробно изучены также особенности протекания нелинейного преобразования частоты (генерация гармоник, суммарной и разностной частот) внутри резонатора задающих лазеров [3—5]. В этом случае существенно возрастает эффективность преобразования частоты, что может использоваться в спектроскопии.

В данной работе предлагается новый метод абсорбционной спектроскопии, основанный на использовании внутрирезонаторной генерации суммарных и разностных частот и аналогичный по своей физической сущности и возможностям методу внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), впервые предложенному в [6]. Один из вариантов схемы ВРЛС с нелинейным преобразованием частоты для исследования слабых поглощений или микроколичеств вещества в ИК диапазоне спектра показан на рис. 1.

С помощью поляризационных призм 1, 2 излучения с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  лазеров 6 и 7 смешиваются в нелинейном кристалле 3, срезанном под условия фазового синхронизма для генерации разностной частоты  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ . За нелинейным кристаллом размещается исследуемое вещество 4, поглощающее на частоте  $\omega_3$ . При обратном прохождении через кристалл вновь осуществляется нелинейное преобразование, причем выход на исходных частотах зависит от вызванного поглощением изменения интенсивности излучения с частотой  $\omega_3$ .

Рассмотрим стационарный режим работы лазера. Нелинейный кристалл в совокупности с поглощающим веществом и зеркалами 5 представляет собой «нелинейное зеркало» для частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , коэффициент отражения этого зеркала на каждой из частот будет зависеть, вообще говоря, от плотности мощности обоих излучений.

Выбирая начало отсчета ( $z=0$ ) на левой грани нелинейного кристалла, плотности мощности излучения с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  на входе в кристалл обозначим со-

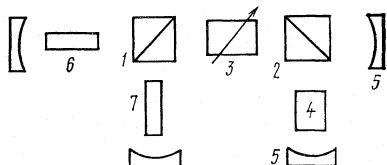


Рис. 1. Схема внутрирезонаторного лазерного спектрометра с нелинейным преобразованием частоты

ответственно  $S_{1+}(0)$  и  $S_{2+}(0)$ . Считаем, что излучение с частотой  $\omega_3$  на входе в кристалл отсутствует и выполняется условие фазового синхронизма для генерации разностной частоты  $k_1 - k_2 - k_3 = 0$ .

Решая систему укороченных уравнений для действительных амплитуд  $a_i = (8\pi S_i / cn_i)^{1/2}$  и обобщенной фазы  $\theta(z) = \varphi_1(z) - \varphi_2(z) - \varphi_3(z)$ , где  $\varphi_i$  — фаза поля на частоте  $\omega_i$  [7], получаем плотности мощности взаимодействующих излучений на выходе из нелинейного кристалла:

$$\begin{aligned} S_{1+}(l) &= S_{1+}(0) \operatorname{cn}^2(\bar{l}, k_+) / \operatorname{dn}^2(\bar{l}, k_+); \\ S_{2+}(l) &= S_{2+}(0) + [S_{1+}(0) - S_{1+}(l)] \beta_2 n_2 / \beta_1 n_1; \\ S_{3+}(l) &= [S_{1+}(0) - S_{1+}(l)] \beta_3 n_3 / \beta_1 n_1, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\bar{l} = l/\mu_+$ ;  $l$  — длина кристалла;  $\beta_i = 4\pi\omega_i d_i / n_i c$  — коэффициент нелинейной связи;  $d_i$  — эффективный нелинейный коэффициент на частоте  $\omega_i$ ;  $\mu_+ = [8\pi\beta_3 c^{-1} (\beta_1 n_2^{-1} S_{2+}(0) + \beta_2 n_1^{-1} S_{1+}(0))]^{-1/2}$ ;  $k_+^2 = S_{1+}(0) / (S_{1+}(0) + S_{2+}(0) \beta_1 n_1 / \beta_2 n_2)$ ;  $\operatorname{cn}(\bar{l}, k_+)$ ,  $\operatorname{dn}(\bar{l}, k_+)$  — эллиптические функции Якоби.

Для простоты считаем, что зеркала  $\delta$  — глухие. Кроме того, пусть обобщенная фаза  $\theta$  перед обратным проходом через нелинейный кристалл тем или иным образом изменялась на  $\pi$ , например за счет дисперсии воздушного промежутка между кристаллом и глухими зеркалами на правом конце резонатора. При точном синхронизме и в отсутствие излучения разностной частоты на входе в нелинейный кристалл для прямого прохода  $\theta = \pi/2$ . Тогда при обратном проходе  $\theta = -\pi/2$  и энергия из волны с разностной частотой будет перекачиваться в волну с частотой  $\omega_1$ .

За один проход через кювету с исследуемым веществом вследствие поглощения пройдет лишь доля  $\bar{\gamma} = \exp(-k_{\text{п}} l_{\text{п}})$  излучения разностной частоты, где  $l_{\text{п}}$  — длина кюветы;  $k_{\text{п}}$  — коэффициент поглощения. Тогда с учетом того, что зеркала  $\delta$  — глухие и излучение разностной частоты дважды проходит через поглощающее вещество прежде, чем вернуться в нелинейный кристалл, граничные условия для обратного прохода будут иметь вид  $S_{1-}(l) = S_{1+}(l)$ ,  $S_{2-}(l) = S_{2+}(l)$ ,  $S_{3-}(l) = \gamma^2 S_{3+}(l)$ ,  $\theta_- = \theta_+ + \pi$ . (2)

Из системы укороченных уравнений для действительных амплитуд найдем плотности мощности излучений после отражения от «нелинейного зеркала»  $S_{1-}(0)$  и  $S_{2-}(0)$  и, следовательно, коэффициенты отражения «нелинейного зеркала» на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , поскольку  $S_{1-}(0) = R_{\text{нл1}} S_{1+}(0)$ ,  $S_{2-}(0) = R_{\text{нл2}} S_{2+}(0)$ :

$$\begin{aligned} R_{\text{нл1}} &= \left\{ \operatorname{sn}(l, k_-) \sqrt{(1 - k_+^2) [(1 - \alpha^2) + (\alpha^2 - k_+^2) \operatorname{sn}^2(l, k_+)]} + \right. \\ &\quad \left. + \alpha \operatorname{cn}(\bar{l}, k_+) \operatorname{cn}(\bar{l}, k_-) \operatorname{dn}(\bar{l}, k_+) \operatorname{dn}(\bar{l}, k_-) / \operatorname{dn}^2(\bar{l}, k_+) - \right. \\ &\quad \left. - k_+^2 \operatorname{sn}^2(\bar{l}, k_-) \operatorname{cn}^2(\bar{l}, k_+) \right\}; \\ R_{\text{нл2}} &= 1 + [1 - R_{\text{нл1}}] S_{1+}(0) \beta_2 n_2 / S_{2+}(0) \beta_1 n_1. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $k_-^2 = k_+^2 / \alpha^2$ ;  $\alpha = [\gamma^2 + (1 - \gamma^2) \operatorname{cn}^2(\bar{l}, k_+) / \operatorname{dn}^2(\bar{l}, k_+)]^{-1/2}$ . В отсутствие поглощения  $R_{\text{нл1}} = R_{\text{нл2}} = 1$ .

При малой плотности мощности в резонаторе лазера 6, работающего на частоте  $\omega_1$ , когда  $S_1 \ll S_2$ , из (3) можно получить приближенное выражение для коэффициента отражения «нелинейного зеркала»:

$$R_{\text{нл1}} \approx [\cos^2(l/\mu) + \gamma \sin^2(l/\mu)]^2, \quad (4)$$

где  $\mu \approx (cn_2 / 8\pi\beta_1\beta_2 S_2)^{1/2}$ , а  $R_{\text{нл2}} \approx 1$ , т. е. плотность мощности в резонаторе лазера 7, работающего на частоте  $\omega_2$ , не зависит от наличия нелинейного кристалла и поглощающей ячейки. Такая ситуация может возникнуть, например, если в нелинейном кристалле излучение рубинового лазера смешивается с излучением лазера на красителе. Расчеты, выполненные по точной и приближенной формулам, показывают, что выражение (4) справедливо вплоть до  $S_1 \sim 3$  кВт/см<sup>2</sup>.

$S_2, \text{МВт/см}^2$		$\eta$	$S_2, \text{МВт/см}^2$		$\eta$
$l=2 \text{ см}$	$l=4 \text{ см}$		$l=2 \text{ см}$	$l=4 \text{ см}$	
3,4	0,85	0,1	36	9	0,75
9	2,3	0,25	80	20	1,0
20	5	0,5			

Рассмотрим теперь возможность применения описанной системы резонаторов с общим «нелинейным зеркалом» для ВРЛС. Преимущества метода ВРЛС проявляются при условии многомодовости излучения лазера, в резонатор которого помещается поглощающее вещество. Пусть многомодовым является лазер, работающий на частоте  $\omega_1$ , а излучение с частотой  $\omega_2$  выполняет роль накачки. Тогда поглощение исследуемого вещества на частоте  $\omega_3$  может оцениваться по провалу в спектре широкополосного лазера с частотой  $\omega_1$ . Будем считать, что поглощающая среда действует только на одну моду этого лазера, а излучение накачки одномодовое.

В (4)  $R_{\text{нл}}$  не зависит от плотности мощности на частоте  $\omega_1$ , что существенно упрощает дальнейший анализ. В частности, для лазера с однородно-уширенным контуром усиления (например, лазер на красителе) можно воспользоваться результатами работы [8], полученными с учетом пространственного выгорания. В этом случае относительная глубина провала в спектре  $\Delta I/I_0 = A \Delta k/k_0 (1 + \Delta k/k_0)$ , где  $A = [8\bar{n}L\Gamma/3(1 - 1/x_0)]^{2/3}$ ;  $L$  — длина резонатора;  $\Gamma$  — полуширина спектра усиления;  $x_0$  — превышение порога накачки на центральной моде;  $\bar{n}$  — усредненный показатель преломления;  $k_0$  — коэффициент неселективных потерь на единицу длины резонатора;  $\Delta k$  — селективные потери в моде, испытывающей поглощение. В случае измерений вне резонатора чувствительность  $\Delta I/I_0 = 1 - \exp(-k_{\text{п}}I_{\text{п}}) = 1 - \gamma$ . Таким образом, увеличение чувствительности

$$\xi = A \Delta k/k_0 (1 - \gamma)(1 + \Delta k/k_0). \quad (5)$$

В анализируемой схеме

$$\Delta k = (2L)^{-1} \ln [R_{\text{нл}}]^{-1} = -L^{-1} \ln [\cos^2(l/\mu) + \gamma \sin^2(l/\mu)]. \quad (6)$$

Наибольший интерес представляет зависимость чувствительности от КПД преобразования излучения на частоте  $\omega_1$  в излучение с разностной частотой на прямом проходе через нелинейный кристалл. В том же приближении  $S_1 \ll S_2$  для квантовой эффективности преобразования справедливо выражение  $\eta = \sin^2(l/\mu)$ . На рис. 2 приведены зависимости  $\xi(\eta)$  при различных значениях коэффициента неселективных потерь  $k_0$  и параметрах лазера на красителе  $L=50 \text{ см}$ ,  $\Gamma=2000 \text{ см}^{-1}$ ,  $x_0 \gg 1$ ,  $\bar{n} \approx 1$ . Согласно рис. 2 увеличение чувствительности с высокой степенью точности можно считать пропорциональным КПД преобразования. Зависимость эффективности преобразования от плотности мощности лазера накачки  $S_2$  рассчитывалась для конкретной системы, состоящей из лазера на красителе родамина 6Ж ( $\lambda_1 = 0,594 \text{ мкм}$ ), рубинового лазера ( $\lambda_2 = 0,694 \text{ мкм}$ ) и нелинейного кристалла  $\text{LiIO}_3$  с углом фазового синхронизма  $\theta_{\text{eoo}} = 21^\circ$  (излучение лазера на красителе  $e$ -поляризовано). Для показателей преломления и эффективного нелинейного коэффициента использовались формулы, приведенные в [9]. Результаты расчета соотношения между длиной кристалла, плотностью мощности лазера накачки и КПД преобразования представлены в таблице. Из таблицы и рис. 2 видно, что описанная схема позволяет при реальных параметрах лазеров и кристалла повысить чувствительность на 2—3 порядка по сравнению с внерезонаторным вариантом, причем при  $\eta=1$  чувствительность данного метода была бы равна чувствительности стандартной ВРЛС при тех же параметрах лазера, работающего на частоте  $\omega_1$ .

Панорамность в предложенной схеме спектрометра достигается с помощью известных методов нелинейного преобразования частоты в широком

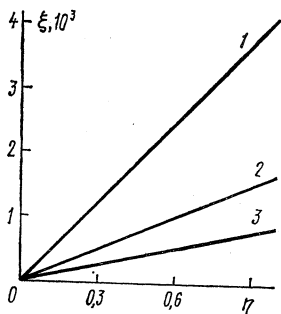


Рис. 2. Зависимость увеличения чувствительности  $\xi$  от КПД преобразования  $\eta$  излучения лазера на красителе в излучение с разностной частотой при  $k_0=0,02$  (1), 0,05 (2) и 0,1  $\text{см}^{-1}$  (3)

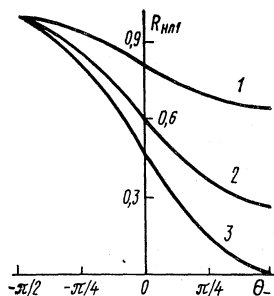


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения «нелинейного зеркала»  $R_{нл}$  от обобщенной фазы  $\theta_-$  при  $\eta=0,1$  (1), 0,25 (2) и 0,5 (3)

спектральном диапазоне. Для расширения области преобразования можно использовать либо некритичный фазовый синхронизм по частоте при коллинеарном взаимодействии [4], либо угловую дисперсию неколлинеарного синхронизма [10]. В последнем случае преобразуемое излучение должно иметь соответствующую расходимость, что реализуется за счет выбора конфигурации резонатора.

Пусть излучение с частотой  $\omega_1$  характеризуется углом расходимости  $\Delta\theta$ . Для того чтобы найти диапазон длин волн видимого излучения  $\Delta\lambda_1$ , одновременно преобразуемый в ИК область спектра, надо решить уравнение

$$\frac{n_{2o}}{\lambda_3} = \sqrt{\left(\frac{N_{1e}(\theta_c)}{\lambda_1}\right)^2 + \left(\frac{n_{2o}}{\lambda_2}\right)^2 - 2 \frac{N_{1e}(\theta_c)}{\lambda_1} \frac{n_{2o}}{\lambda_2} \cos\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right)} \quad (7)$$

относительно переменной  $\lambda_1$  при  $\theta_c = \theta_{oc} \pm \Delta\theta/2$ , где  $\theta_{oc}$  — угол коллинеарного синхронизма;  $N_e(\theta_c) = n_o n_e / \sqrt{n_o^2 + (n_e^2 - n_o^2) \cos^2 \theta_c}$ ;  $n_o$  и  $n_e$  — главные значения показателей преломления. Уравнение (7) получено непосредственно из условия неколлинеарного фазового синхронизма для описанной конкретной системы лазеров. При  $\Delta\theta = 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  рад и указанных выше параметрах лазеров и кристалла  $\Delta\lambda_1 = 7 - 13$  нм. Реально излучение накачки также является расходящимся, что приводит к еще большему уширению спектра преобразуемого излучения.

Обеспечить нелинейное преобразование в широком спектральном диапазоне можно и за счет использования многомодовой накачки. В этом случае каждой длине волны видимого излучения  $\lambda_{1i}$  должна соответствовать такая длина волны накачки  $\lambda_2$ , чтобы выполнялось условие коллинеарного синхронизма:  $k_{1i} - k_{2i} = k_{3i}$ . Для одновременного преобразования спектра излучения лазера на красителе со средней длиной волны  $\lambda_1 = 0,594$  мкм и шириной  $\Delta\lambda_1 = 10$  нм при коллинеарном взаимодействии в кристалле с углом фазового синхронизма  $\theta_{eo} = 21^\circ$  необходима ширина спектра лазера накачки  $\Delta\lambda_2 = 18$  нм; при этом  $\Delta\lambda_3 = 150$  нм. В качестве источника многомодовой накачки может использоваться другой лазер на красителе.

До сих пор рассмотрение проводилось для случая, когда при обратном проходе через нелинейный кристалл обобщенная фаза  $\theta_- = -\pi/2$ , что соответствует оптимальным условиям перекачки энергии из разностной частоты в частоту  $\omega_1$ . Решая систему укороченных уравнений для действительных амплитуд  $a_i$  и обобщенной фазы  $\theta$  для прямого и обратного прохода через кристалл при произвольной обобщенной фазе  $\theta_-$  для обратного прохода, в приближении  $S_1 \ll S_2$  получаем зависимость коэффициента отражения «нелинейного зеркала»  $R_{нл}$  от  $\theta_-$  в виде

$$R_{\text{нл}}(\theta_-) = R_{\text{нл}}(-\pi/2) -^{1/2} [1 + \sin \theta_-] \gamma \sin(2l/\mu), \quad (8)$$

где  $R_{\text{нл}}(-\pi/2)$  — коэффициент отражения «нелинейного зеркала» при  $\theta_- = -\pi/2$ , который задается формулой (4). На рис. 3 приведены зависимости  $R_{\text{нл}}(\theta_-)$  в отсутствие поглощения при различных КПД преобразования в разностную частоту.

Чаще всего в метод ВРЛС коэффициенты отражения зеркал резонатора лазера выбираются близкими к 100 %. Это необходимо для обеспечения устойчивого режима генерации лазера на красителе. Уменьшение коэффициентов отражения приводит к увеличению неселективных потерь резонатора, что снижает чувствительность (зависимость чувствительности от коэффициента  $k_0$  показана на рис. 2). Из рис. 3 видно, что в предлагаемом методе условие  $R_{\text{нл}} \approx 1$  выполняется при  $\theta_- \approx -\pi/2$  и коэффициент отражения «нелинейного зеркала» минимален при  $\theta_- = \pi/2$ , что соответствует оптимальным условиям генерации излучения разностной частоты на обратном проходе через нелинейный кристалл так же, как и на прямом проходе. Следовательно, изменение направления нелинейного преобразования при обратном проходе принципиально в предлагаемом методе.

Обеспечить необходимые фазовые условия для обратного прохода через нелинейный кристалл, как уже указывалось выше, можно за счет дисперсии воздушного промежутка между кристаллом и глухими зеркалами на правом конце резонатора. Однако проще управлять обобщенной фазой, помещая между кристаллом и поляризационной призмой 2 прозрачную пластинку. Изменяя угол ее наклона относительно оси лазерного пучка, можно варьировать длину оптического пути и, следовательно, менять фазовые соотношения. Например, при размещении пластинки из  $\text{BaF}_2$  толщиной 5 мм в описанной системе лазеров изменение обобщенной фазы в пределах  $0-\pi$  обеспечивается поворотом этой пластинки на угол от 0 до  $8^\circ 42'$ .

Таким образом, предложенная в настоящей работе схема спектрометра позволяет реализовать преимущества ВРЛС в спектроскопии с нелинейным преобразованием частоты. Очевидно, что пути повышения чувствительности в предложенной схеме те же, что и в традиционной ВРЛС (широкий спектр генерации, конкуренция мод). Наряду с этим для получения более высокой чувствительности надо увеличивать КПД нелинейного преобразования и оптимизировать фазовые соотношения взаимодействующих в нелинейном кристалле волн. Расчет, выполненный при реальных параметрах лазеров и нелинейного кристалла в приближении заданного поля накачки, дает увеличение чувствительности измерений на 2—3 порядка по сравнению с внрезонаторным вариантом. Рассмотренный случай, когда исследуемое вещество поглощает на частоте  $\omega_3$ , равной разности частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  используемых лазеров, может найти применение в ИК спектроскопии. С другой стороны, можно осуществить схему ВРЛС с использованием нелинейного преобразования частоты и для исследования поглощения в УФ области спектра, что представляет интерес, в частности, для атомной абсорбционной спектроскопии. Для этого срез кристалла необходимо выбирать так, чтобы при прямом проходе излучения лазеров через кристалл выполнялись условия фазового синхронизма для генерации излучения с суммарной частотой  $\omega_1 + \omega_2$ , равной частоте поглощения исследуемого вещества в УФ области спектра. Анализ показывает, что в этом случае имеют место все установленные выше закономерности.

1. В. Демтредер. Лазерная спектроскопия. — М.: Наука, 1985, с. 322.
2. Ю. М. Айвазян, Б. В. Мелкумян, Б. Н. Морозов, Л. А. Федотова. В кн.: Лазерные методы и средства измерения характеристик и спектров веществ. — М., 1980, с. 21.
3. В. Г. Дмитриев, И. Я. Ицхоки. *Квантовая электроника*, 2, 1367 (1975).
4. Т. R. Gurskii, H. W. Epps, S. P. Maran. *Appl. Optics*, 17, 1238 (1978).
5. D. W. Meltzer, L. Goldberg. *Optics Comms*, 5, 209 (1972).
6. Л. А. Пахомычева, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков и др. *Письма в ЖЭТФ*, 12, 60 (1970).

7. В. Г. Дмитриев, Л. В. Тарасов. Прикладная нелинейная оптика. — М.: Радио и связь, 1982.
8. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, М. В. Белоконь. *ЖПС*, 24, 423 (1976).
9. Д. Н. Никогосян. *Квантовая электроника*, 4, 11 (1977).
10. С. Н. Косолюбов, В. В. Лебедев, С. И. Маренников и др. *Письма в ЖЭТФ*, 16, 475 (1972).

Институт физики  
АН БССР, Минск

Поступила в редакцию  
5 июня 1987 г.

B. V. Bokut', N. S. Kazak, A. S. Lugina, E. M. Miklavskaya,  
A. V. Nadenenko, V. K. Pavlenko, Yu. A. Sannikov. **Intracavity  
Laser Spectroscopy with the Use of Nonlinear Frequency Conversion.**

A new method of absorption spectroscopy is suggested which is based on the use of the intracavity stimulated emission of sum and difference frequencies and which is identical in its physical nature and potentialities to the intracavity laser spectroscopy. Sensitivity of the method is studied vs the nonlinear frequency conversion efficiency and phase relationships between waves interacting in a nonlinear crystal. A rise in the sensitivity of the suggested method by 2—3 orders-of-magnitude as compared to the extracavity variant has been achieved under the measurement of weak absorptions.