

解説

周波数上昇変換による真空紫外コヒーレント光源

前田 三男

九州大学工学部電気工学科 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

(1986年2月10日受理)

Vacuum Ultraviolet Coherent Light Sources Using Frequency Up-Conversion

Mitsuo MAEDA

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812

1. ま え が き

真空紫外域 (VUV: vacuum ultraviolet) は、空気中の酸素分子の吸収帯 (Schumann-Runge 帯) が始まる波長 185 nm より短い紫外域をさしている。約 100 nm 以下は極端紫外 (XUV) として区別されることもあるが、ここではX線との境界をなす 20 nm あたりまでをまとめて、VUV とよぶことにする。

レーザーの出現によって、コヒーレントな電磁波の領域は一気にマイクロ波から可視部へと広がった。そしてこれをさらに短波長に拡張してゆくことは、つねに量子エレクトロニクスにおける重要な課題であった。とくに、各種のエキシマーレーザーの開発や、最近の軟X線域でのレーザー発振の実験などは、短波長域のコヒーレント光源に対する関心を高めるのに役立っている。また、シンクロトン軌道放射装置 (SOR) の実用化によって、短波長域での応用研究が活発化していることも、レーザーに対する期待を高めている。

VUV コヒーレント光源は、レーザーによる直接発振と、可視・近紫外レーザー光の非線形効果を使った周波数上昇変換とに大別される。VUV 域のレーザーには、エキシマーレーザー (Ar₂, Kr₂, Xe₂, ArCl など) や分子レーザー (H₂, F₂ など) が知られており、一部は実用にも供されている。また、さらに短波長化をめざした研究が現在活発な分野であるため、すでに多くの解説がある¹⁻⁵⁾。それに対し後者の方式は、出力の点で直接発振におよばないけれども、信頼性の高い速い繰返し

可視・近紫外パルスレーザーをベースに構成されるシステムであるため、安定性が高く、実用性が高い。その上、色素レーザーを用いて可変波長 VUV 光が発生できることは、分光への応用では重要な点で、後に若干触れるように、現状においても VUV 域ではいくつかの面で SOR を越えた性能をそなえている。しかしながら、わが国においてはこの分野のまとまった解説が少ないので^{2,5)}、VUV 光発生の観点から重要な、気体媒質中での高調波発生、光混合、反ストークス誘導ラマン散乱に関する研究の現状を紹介した⁷⁹⁾。

2. 気体媒質における非線形光学効果

第二高調波発生 (SHG) や和周波数混合によるレーザー光の周波数上昇変換は、良好な非線形光学結晶を使うことのできる波長域では有力な手段であって、10% 以上の変換効率を期待できる。それに対し、これらの結晶が不透明になる VUV 域では、気体媒質を使わなければならない。

一般に電磁波の電界 \mathbf{E} と、媒質中で発生する巨視的分極 \mathbf{P} の間には次の関係が成り立つ⁶⁾。

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots) \quad (1)$$

ここで ϵ_0 は真空中の誘電率、 $\chi^{(n)}$ は電気感受率である。最初に現われる非線形電気感受率 $\chi^{(2)}$ は、中心対称性を欠いた結晶においてのみゼロでない成分を有するテンソルである。等方性媒質では $\chi^{(2)} = 0$ で、支配的な非線形項は $\chi^{(3)}$ である。したがって気体においては、周波数上昇変換には第三高調波 (THG) や四光子混合を使

わねばならないことになる。

気体中での最初の THG の実験は、1969年に New と Ward によって行なわれた⁷⁾。その後 Harris と Miles が、位相整合のとれた金属蒸気で共鳴効果を利用して変換効率を高めうることを指摘したことは^{8,9)}、VUV コヒーレント光源としての実用性を認識させるのに重要であった¹⁰⁾。実際彼らは、Na/Xe ガス中で Nd:YAG レーザーの THG (354 nm) を 10% の効率で発生させた¹¹⁾。この手法で現在までに得られた最短波長は 35.5 nm で¹²⁾、約 70 nm 以上の波長域は可変波長レーザー光の変換により、ほぼ連続的にうめられ、VUV レーザー分光学の研究が活発化してきている¹³⁾。

量子力学の計算によれば、原子系の非線形感受率は一般的には複雑な表式となるが¹⁴⁾、THG に寄与する項は次式で与えられる⁹⁾。

$$\chi^{(3)}(3\omega) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_g \sum_{a,b,c} \mu_{ga} \mu_{ab} \mu_{bc} \mu_{cg} \rho_{gg} A_{abc} \quad (2)$$

ここでサフィックス g は基底単位、 a, b, c は中間状態の近くにある単位を示し、 μ_{ij} は双極子モーメントの行列要素、 ρ_{gg} は基底単位の分布密度である。 A_{abc} は次式で与えられる。

$$A_{abc} = \frac{1}{(\Omega_{ag} - 3\omega)(\Omega_{bg} - 2\omega)(\Omega_{cg} - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_{ag} + \omega)(\Omega_{bg} + 2\omega)(\Omega_{cg} + 3\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{ag} + \omega)(\Omega_{bc} + 2\omega)(\Omega_{cg} - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_{ag} + \omega)(\Omega_{bg} - 2\omega)(\Omega_{cg} - \omega)}$$

ここで Ω_{ij} は原子の遷移周波数である。Miles と Harris はこの式を用いて、各種のアルカリ金属原子に対する $\chi^{(3)}(3\omega)$ の計算を行なっているが、Na についての結果

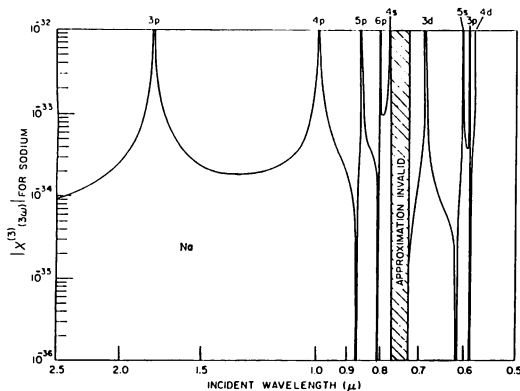


図 1 Na 原子の三次非線形定数 $\chi^{(3)}$ の計算値⁹⁾

を図 1 に示した⁹⁾。一般に気体の $\chi^{(3)}$ の値は固体・液体に比べると、1 気圧以下では 5~8 桁も低い¹³⁾、エネルギー準位の近傍ではこのようにかかなり大きな値となる。

Bjorklund は、角周波数 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ の集束されたガウスビーム

$$E_n(r) = E_{n0} \exp[(ik_n z)(1+i\epsilon)^{-1}] \times \exp[-k_n(x^2+y^2)/b(1+i\epsilon)] \quad n=1,2,3 \quad (3)$$

が媒質に入射したときの、四周波混合波発生効率を計算した¹⁵⁾。ここで k_n は波数、また ω_0 を beam waist の半径、 n を屈折率、 λ_0 を真空中の波長、 θ をビーム発散角としたとき、 b は次式で定義される confocal parameter である。

$$b = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda} = \frac{2\pi\omega_0^2 n}{\lambda_0} = \frac{2\lambda_0}{n\theta^2} = k\omega_0^2 \quad (4)$$

また ϵ は、 z 軸に沿った焦点の座標を f として、

$$\epsilon = 2(z-f)/b \quad (5)$$

で与えられる規格化座標である。

光混合には (a) $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \rightarrow \omega_4$ 、(b) $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 \rightarrow \omega_4$ 、(c) $\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 \rightarrow \omega_4$ の 3 種の過程が考えられるが、THG や和周波混合は (a) のタイプになる。その場合の ω_4 波に関する非線形分極は、

$$P_4 = \frac{3}{2} N \chi^{(3)} E_{10} E_{20} E_{30} \exp[(ik'z)(1+i\epsilon)^{-3}] \times \exp\left[\frac{-k'(x^2+y^2)}{b(1+i\epsilon)}\right] \quad (6)$$

である。ここで N は原子密度、 $k' = k_1 + k_2 + k_3$ である。最初の係数 $3/2$ は $\omega_2 = \omega_3$ なら $3/4$ 、 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ なら $1/4$ の値をとる。このような分極に対する非線形波動方程式の解は、上式を空間的に Fourier 展開し、各 Fourier 成分についての電界の解を重ね合わせることによって、次式のように求められる¹⁵⁾。

$$E_4 = i \frac{3N}{2k_4} \pi k_0^2 b \chi^{(3)} E_{10} E_{20} E_{30} \exp[(ik'z)(1+i\epsilon)^{-1}] \times \exp\left[\frac{-k'(x^2+y^2)}{b(1+i\epsilon)}\right] \times \int_{-\zeta}^{\zeta} \frac{\exp[-(ib/2)\Delta k(\epsilon' - \epsilon)]}{(1+i\epsilon')^2} d\epsilon' \quad (7)$$

ここで $\Delta k = k_4 - k'$ 、 $\zeta = 2f/b$ である。媒質は $z=0$ と L の間に存在するとして、上式の 2 乗を積分し、 ω_4 波の全パワーを求めると、

$$I_4 = 6.318 \times 10^{-4} \frac{k_0^4 k_1 k_2 k_3}{k_4^2 k'} N^2 \chi^{(3)2} \times I_1 I_2 I_3 F(b\Delta k, b/L, f/L) \quad (8)$$

となる。係数は I_n を [W]、他のパラメーターを cgs

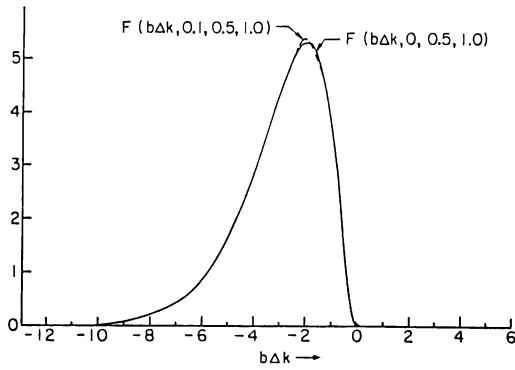


図2 位相整合に関するパラメータ $F(b\Delta k, b/L, f/L)$ の計算値¹⁵⁾

単位系で表わしたときの値で, $\omega_1 = \omega_2$ なら 1.580×10^{-4} , $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ (THG の場合) なら 1.755×10^{-5} になる.

(8)式の下は位相整合に関係した項で,

$$F\left(b\Delta k, \frac{b}{L}, \frac{f}{L}\right) = \left| \int_{-\zeta}^{\zeta} d\epsilon' \frac{\exp[-(ib/2)\Delta k\epsilon']}{(1+i\epsilon')^2} \right|^2 \quad (9)$$

で与えられる. いま tight focus の極限 ($b \ll L$) を考え, 焦点を含む広い領域に媒質がある ($\epsilon, \zeta \rightarrow \infty$) とすれば, 上の積分は次の形になる.

$$F(b\Delta k, 0, 0.5) = \begin{cases} \pi^2 (b\Delta k)^2 \exp(b\Delta k) & \Delta k < 0 \\ 0 & \Delta k \geq 0 \end{cases} \quad (10)$$

この式は $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \rightarrow \omega_4$ のタイプでのみ成立し, 差周波数混合の場合には異なった結果になることに注意する必要がある¹⁵⁾. 逆に $b \gg L$ の極限は平面波近似に相当するが,

$$F(b\Delta k, \infty, 0.5) = \frac{4L^2 \sin^2(L\Delta k/2)}{b^2 (L\Delta k/2)^2} \quad (11)$$

となる. F が最大値をとることを位相整合という. この条件は, (11)式の場合には $\Delta k = 0$ で起こるのに対し, tight focus の場合は(10)式より $b\Delta k = -2$ となる. 図2は(10)式を $b\Delta k$ の関数として計算したものである. 一般に confocal parameter b は正なので, $\Delta k < 0$, つまり負の分散をもった媒質でないと位相整合条件は満たされないことがわかる. 気体媒質では Δk は圧力に比例するから, $\Delta k < 0$ の領域で圧力の調整によって位相整合点を見いだすことができる. そのとき, (8)式の N も圧力に比例するから, I_4 が最大値をとるのは $b\Delta k = -4$ の点である.

3. 高調波発生

第三高調波発生 (THG) による VUV 光の生成は,

1972年 Kung らによって位相整合のとれた Cd/Ar 混合気体に, Nd:YAG レーザーの SHG (532 nm) あるいは THG (355 nm) 光を入射し, 177.3 と 118.2 nm で達成された¹⁶⁾. このときの変換効率率は 20 MW, 30 ps の入射光に対し, 前者で 10^{-7} , 後者で 10^{-4} であった. 次の年彼らは, Xe/Ar ガスにより 118.2 nm で 2.8% の効率を得た¹⁷⁾ (ただし, この値は理論的に見て, 高すぎるのではないかという指摘もある²⁵⁾). 短波長への拡張は Nd レーザーの四倍波 (266 nm) の第五高調波 53.2 nm¹⁸⁾, 第七高調波 38.0 nm¹⁹⁾ へと進み, さらに KrF レーザー (248 nm) の第七高調波 35.5 nm がいままでのところ最短である¹²⁾. これは 20 mJ, 15 ps のパルスを He ガスに集光して得られた.

表1は VUV 域におけるおもな高調波発生の実験をまとめたものである. 媒質には取扱いが容易で, 短波長まで透明な希ガスがよく使われている. 前節で述べたように, tight focus で位相整合をとるには, 負の分散をもつ必要がある. 図3はこの観点から, 種々のガスについて THG が可能な波長域を示したものである²⁰⁾.

THG パワー I_{THG} は(8)式を波長 λ について書き直し²¹⁾,

$$I_{THG} = \frac{8.215 \times 10^{-2}}{(3\lambda)^4} \chi^{(3)2} N^2 I^3 F\left(b\Delta k, 0, \frac{f}{L}\right) \quad (12)$$

となる. 水素原子のライマン α (L_α) 線 ($\lambda = 121.6$ nm) 近傍で, 高出力可変波長コヒーレント光源の開発は, プラズマ計測の分野からの要求で, 多くの詳細な研究がなされている^{21,26,27)}. そこで, この波長での THG を例にとりて, (12)式の内容を吟味しよう^{33,34)}. L_α 線で負分散をもつ希ガスとしては Kr がある. Kr の L_α 線における $\chi^{(3)}$ の値は実験的に 1.1×10^{-36} esu と与えられているので²¹⁾, (12)式から I と I_{THG} の関係を求めると図4を得る. ここでは, 位相整合条件はつねに満たされているものとした. 効率は Kr 圧の2乗に比例して増加するが, 実際には位相整合条件による制約で, 任意に

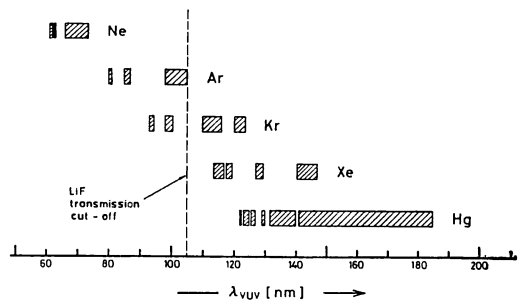


図3 THG が可能な負分散の波長域²⁰⁾

表 1 おもな非共鳴的高調波発生の実験

気体媒質	基本波	入力パワー(幅)	VUV 波長域	効率(強度)	文献
Cd (Ar)	Nd TH	20 MW (50 ps)	118.2 nm	10^{-7}	16)
"	Nd SH	"	177.3	10^{-4}	16)
Xe (Ar)	Nd TH	13 MW (25 ps)	118.2	2.8%	17)
Ne, He	Nd FH	330 MW (30 ps)	53.2	$10^{-6} \sim 10^{-7}$	18)
He	Nd FH	"	38.0	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	19)
He	KrF	1.3 GW (15 ps)	35.5	3×10^{-11}	12)
He, Xe	KrF	"	49.7		12)
He, Xe	KrF	"	82.8		12)
Kr	N ₂	1 MW (2 ns)	112.4	10^{-6}	22)
Ar, Kr	XeCl	40 MW (0.25 ns)	61.6	10^{-10}	23)
Ar	XeCl	1 MW (10 ns)	102.7	10^{-8}	24)
Kr	Dye	10 MW (15 ns)	~122 (L α)	6×10^{-6}	26)
Kr (Ar)	Dye	5×10^9 W/cm ²	~122 (L α)	1.4×10^{-4}	27)
Kr (Xe)	Dye	1.5 MW	120.3~123.5	10^{-5}	28)
Xe (Kr)	Dye	"	140.3~146.9	2×10^{-5}	28)
Xe	Dye	1 MW (2.2 ns)	106.1~106.8	9×10^{-7}	29)
Ar	Dye SH	2 MW	85.7~86.7 86.8~87.0 97.4~104.75	4×10^{-6}	30)
Ne	Dye SH	0.3 MW	72.1~73.6 74.3~74.36	10^{-6}	31)
N ₂ , CO	Dye SH	0.3 MW (10 ns)	93.5~96.7	5×10^{-6}	32)

媒質中の () はバッファーガス, 効率は最も大きい場合をとった.

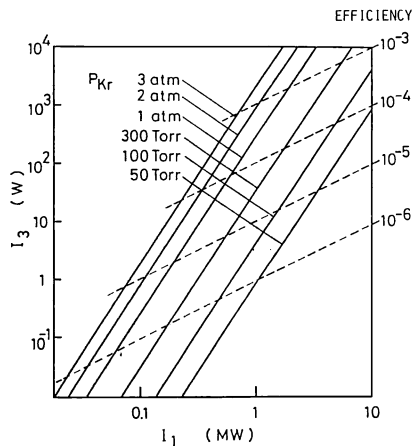


図 4 ライマン α 域で, Kr ガスによる THG での入射パワー I_1 と THG パワー I_3 の関係³³⁾ 高めることはできない. 図 5 は, 波長 365 nm のエキシマレーザー励起色素レーザー光を Kr ガスセルに集光し, THG 光の強度を Kr ガス圧の関数としてプロットしたものである³⁴⁾. Kr の最適圧は $b\Delta k = -4$ という条件で定まる. 図で集光レンズの焦点距離 f を小さくすると, 最適圧が大きくなっているのは, confocal parameter

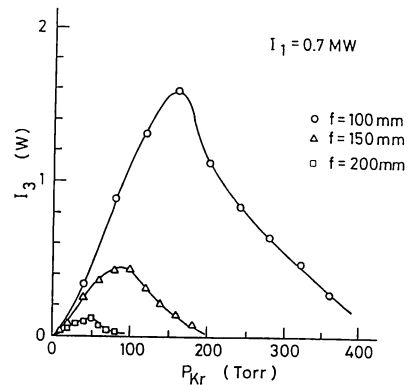


図 5 ライマン α 域で, Kr ガス圧による THG パワー I_3 の変化³⁴⁾

b が小さくなったためである. L α 線の近くでは, Kr 圧を p [Torr] とすると $\Delta k = -0.39p$ [cm⁻¹] となるので²¹⁾, $b \sim 0.1$ cm の場合には 100 Torr 前後に最適圧がくる. したがって図 4 より, 入力 1 MW では $10^{-6} \sim 10^{-5}$ の効率しか期待できない. 図 5 のように, f を小さくすると最適圧が大きくなって, 出力は増加するけれども, この場合には Kr ガス中での絶縁破壊が低い入力力で起こってしまう.

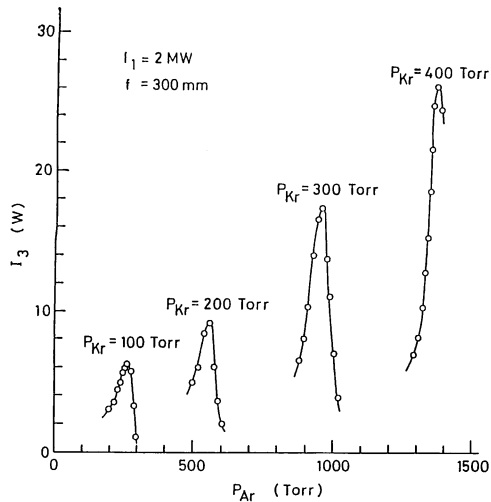


図6 ライマン α 域で, KrへArを混合することによるTHGパワー I_3 の増大³⁴⁾

このような場合, 位相整合条件を満たしつつガス圧を高める方法として, 正の分散をもったArやXeを混入する方法が有効である. 図6は, Arを混合してKrの最適圧を高め, 効率を改善した実験である³⁴⁾. この方法で最大 1.4×10^{-4} の変換効率が報告されており²⁷⁾, パルス当りの絶対出力としては 5×10^{11} photons (230 W)が得られ, トカマクでの水素原子検知に使われている³⁵⁾. 全ガス圧が上がるにしたがって, 位相整合のとれる波長域がきわめて狭くなって, 実用上の限界がくる²¹⁾.

THGパワーは入射パワーの3乗に比例して増大するので, 入射パワーを増大することは効率改善に大変有効であるが, 大きなパワーで飽和が起こる. 飽和の原因としては, 1)レーザー光による媒質の絶縁破壊, 2)競合して起こる光学的Kerr効果がとくに重要であると考えられる^{36,37)}. 希ガスの場合, 絶縁破壊のしきい値は条件によって大幅に差があるが, $10^{10} \sim 10^{12}$ W/cm²のオーダーである. このしきい値は圧力が高いと下がる傾向にあり, 出力の限界を決める大きな要因になっている³⁸⁾.

このように非線形定数が $\chi^{(3)} \sim 10^{-36}$ esuオーダーの媒質の場合には, 図4よりわかるように, 10^{-5} 以上の効率を得るには1 MW以上の入力と100 Torr以上のガス圧を必要とする. YAGレーザーやエキシマーレーザーで励起される色素レーザーは, 広い波長域にわたってMW級の出力が出せるから, 少なくとも10 W以上のTHGを期待することができる.

次に, 短波長化の限界について触れておこう. 一般に5次の非線形定数 $\chi^{(5)}$ は3次のそれにくらべ, 8~10桁小さな値になる^{27,41)}. 実験的に得られた最も高い次数

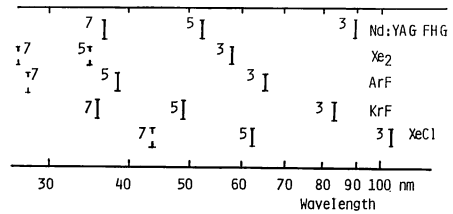


図7 各種の紫外レーザーの高次高調波発生によって得られるVUV光の波長
破線はまだ実験的に得られていない波長である.

は, Na蒸気中でのNd:ガラスレーザーの第九高調波(118 nm)で, そのときの $\chi^{(9)}$ は 10^{-64} esuオーダーと見積もられている³⁹⁾. このような5次以上の高調波発生には, パワーを上げること, 絶縁破壊のしきい値を高めるために, ピコ秒パルスが用いられている. 一般に第 q 高調波発生に対する位相整合条件は,

$$b\Delta k = -(2q-2) \quad (13)$$

である⁴⁰⁾. これまでに報告のあった高次高調波発生時の波長をまとめると, 図7のようになる.

短波長域では媒質の一光子あるいは多光子電離が問題になってくる⁴²⁾. これは損失を増加させるだけでなく, 絶縁破壊のしきい値を下げる. 金属蒸気は χ の値は大きい, イオン化限界が低い. 最短波長域ではイオン化限界の高いHeが使われており^{12,18,19)}, 軟X線域でLi⁺を使うという提案もある¹⁰⁾. しかし現状でイオン化が短波長化の限界を決める要因になっているわけではなく, 媒質中でより高い入射光パワー密度を達成することにより, さらに短波長化ができるものと思われる.

波長がLiFのカットオフ波長105 nm以下では, 透過できるガスセルの出射窓が存在しないので, 媒質を真空系から保つために, 差動排気が必要となる. その際ポンプの負荷を小さくするために, ピンホールの隔壁や, キャピラリー窓⁴³⁾が使われる. また, レーザーのパルス動作に同期したガスジェット⁴⁴⁾や回転窓⁴⁵⁾なども考案されている.

なお, たとえば表1のように個々の論文のVUV出力や効率の比較をするとき, その絶対出力の校正が正しいかどうかということがしばしば問題になる. VUV域での光子数の計測法として, 電離の確率が校正されたガスの光電離電流を測る方法が³⁹⁾, 比較的広く使われているけれども, まだすべてのデータが統一された信用のある校正法に従って求められているわけではないので, 各論文のVUV出力については, かなりの誤差を見込んでいたほうが安全である.

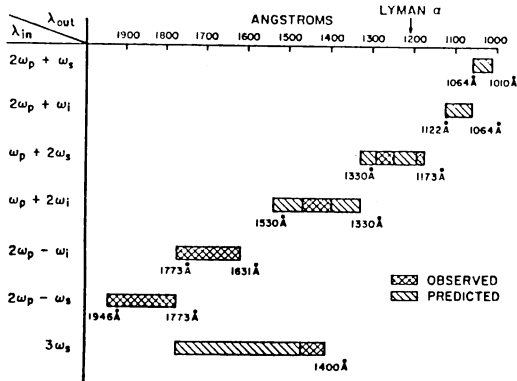


図 8 パラメトリック発振器のポンプ, シグナル, アイドラー波 $\omega_p, \omega_s, \omega_i$ 間の混合により得られる VUV 光の波長域

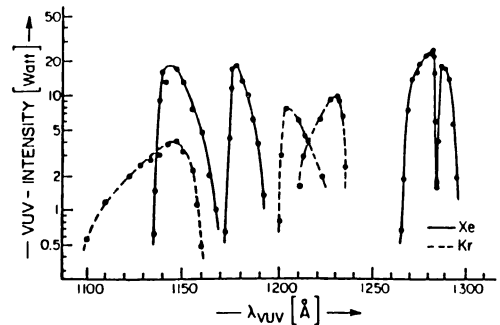


図 9 色素レーザーとその SHG の間の非共鳴的和混合による VUV 光の発生⁴⁶⁾

表 2 おもな共鳴的四周波混合の実験

気体	レーザー	VUV 波長域 (nm)	入力パワー(幅)	効率(強度)	文献
Sr	N ₂ -Dye	177.8~181.7	15~100 kW	3.3 × 10 ⁻⁵	47)
		183.3~195.7			
Mg	N ₂ -Dye	140~160	30 kW	2 × 10 ⁻³	48)
"	KrF-Dye	121~129	10 kW	(10 ⁸ 光子)	54)
"	KrF-Raman-Dye	~121 (L _α)	10 kW	2 × 10 ⁻⁶	55)
"	Ruby SHG	173.6	200 MW (10 ps)	2 × 10 ⁻³	56)
Hg	YAG-Dye	121.9~122.1,	数 mJ	1% (10 kW)	57)
		122.8~123.5			
"	"	124.7~125.5	"	(2 × 10 ¹¹ 光子)	58)
"	"	117.4~122.0 (L _α)	1~2 MW	0.6% (9.4 kW)	59)
"	"	109~127	10~40 kW	(2 kW)	43)
"	"	161~188			
"	"	177~196 (差)	0.5~1 mJ	3 × 10 ⁻⁷	60)
"	"	87.5~105			
Be	YAG-Dye	121~123 (L _α)	10 kW	3 × 10 ⁻⁷	61)
Zn	XeCl-Dye	106.3~140.4	20 kW	10 ⁻³	62)
Ba	N ₂ -Dye	190~200	400 MW (2 ps)	10 ⁻⁷	64)
Ca	Dye	~200			
Cd	YAG-Dye	128.7~135.3	1.5 MW	(0.5 kW)	20)
Ar	Xe ₂	57.0	300 kW	0.2% (1 kW)	66)
Xe	YAG-Dye	155~220 (差)	5 mJ (8 ns)	(10 W)	67)
		139.7~145.8			
"	YAG-Dye	137.5, 139.3*			
Kr	YAG-Dye	127.5~134.5,	200 kW		
		145.5~155			
"	YAG-Dye	155~181 (差)			
NO	N ₂ -Dye	130~152	20 kW	10 ⁻⁷	68)
CO	Dye	114.2~115.9	5 mJ	(20 W)	69)
H ₂	ArF-Dye	79	5 mJ	(0.2 W)	70)

* は六周波混合, (差)は差周波混合, 効率は最も大きい値をとった.

4. 光 混 合

2台の異なる周波数 ν_1, ν_2 をもつレーザーの四波混合により、和差周波 $2\nu_1 \pm \nu_2$ の光を得る方法は、可変波長 VUV 光の発生によく使われる。そのとき、共鳴効果を利用するか否かによって、二つの場合がある。

非共鳴光混合は、二波長を使うという点を除けば、技術的には THG に類似している。VUV 域での広い波長域にわたる可変波長光の発生は、最初 Kung によって光パラメトリック発振器を使い、実験された⁵³⁾。実験は Xe を使って行なわれ、ポンプ、シグナル、アイドラー波 $\omega_p, \omega_s, \omega_i$ の種々の組合せによって、図8に示したような波長域がカバーされた。また Hilbig と Wallenstein は、Nd:YAG レーザー励起色素レーザー光 ω_L とその SHG $2\omega_{UV}$ との和周波混合 $2\omega_{UV} + \omega_L$ によって、図9に示したような同調特性を得ている⁴⁶⁾。YAG レーザー光 ω_{IR} も加えた差周波混合 $2\omega_{UV} - \omega_{IR}$, $2\omega_{UV} - \omega_L$ では、159.6~207 nm の広い連続域の同調を達成している。また図3に示したように、負分散域が広く分布している Hg 蒸気では、142~183 nm の連続的同調も得られている²⁰⁾。そのほか、5次非線形効果による混合の実験も行なわれている⁴¹⁾。

これらの非共鳴的混合に対し、Hodgson らが提案した二光子共鳴四周波混合法(4-WSM と略す)は⁴⁷⁾、共鳴効果によって増大した $\chi^{(3)}$ を使うため、kW オーダーの入力光でも非共鳴の場合と同程度の VUV 光が発生できる点に大きな特長がある。表2にこれまでに行なわれた代表的な 4-WSM の実験をまとめた。

次に最も代表的な Mg 蒸気中での 4-WSM をとり上げ、その実験の詳細を紹介する^{48,49)}。図10(a)に掲げた Mg 原子の準位図に見られるように、2台の色素レ

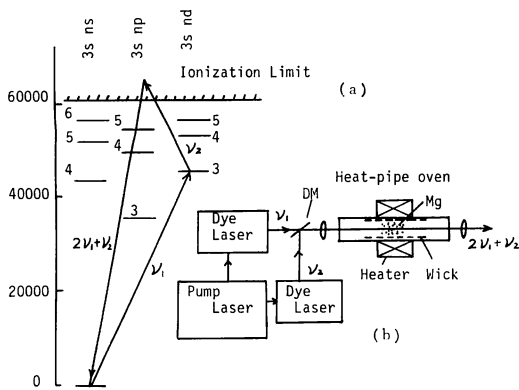


図10 Mg のエネルギー準位図と 4-WSM の実験配置の概念図

ーザーの片方の周波数 ν_1 を、たとえば $3s3d^1D_2$ に二光子的に共鳴させ、もう一方の周波数 ν_2 を変えれば、共鳴効果を維持しつつ、発生する和周波 $2\nu_1 + \nu_2$ を同調することができる。実験に用いた装置では(b)に示したように、2台の色素レーザーは XeCl レーザーで励起され、光軸を重ねて Mg ヒートパイプ炉に入射させる。 ν_1, ν_2 が接近している場合には、ダイクロイックミラー DM による混合が困難になるので、 ν_1, ν_2 光の偏光を直交させて、Glan プリズムで重ね合わせた後、 $\lambda/4$ 板で逆向きに回転する円偏波にして混合する。その場合には、 $3\nu_1$ 成分の発生をおさえることもできる⁴⁷⁾。

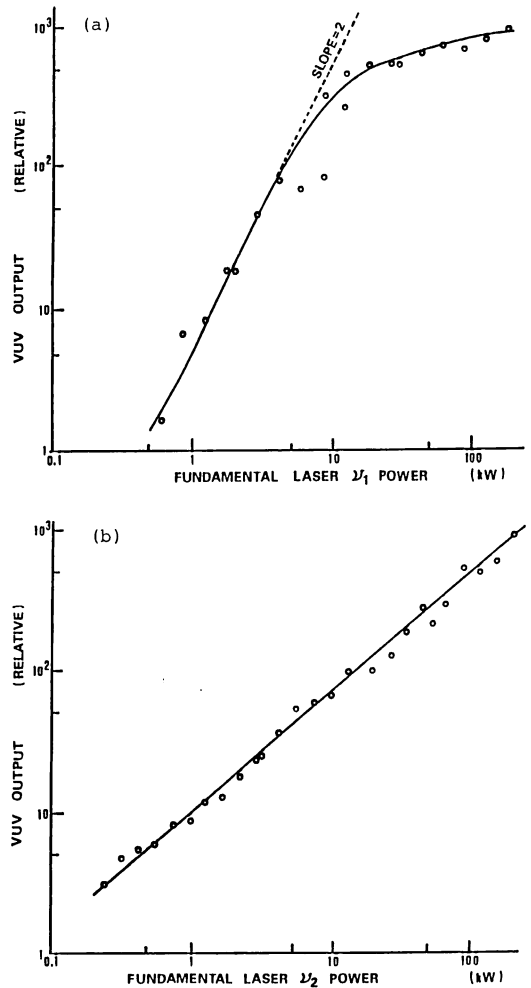


図11 Mg 蒸気中での 4-WSM における入射光パワーに対する VUV 光発生依存性 ($\lambda = 156 \text{ nm}$) (a) I_2 を 200 kW に保ち、 I_1 を変えた場合、(b) I_1 を 180 kW に保ち、 I_2 を変えた場合⁴⁹⁾

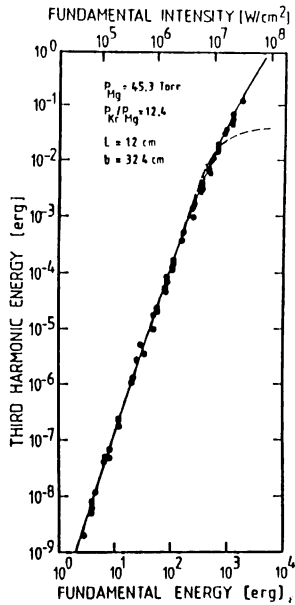


図 12 Mg 蒸気中での共鳴的 THG の出力特性に関する理論と実験の比較
実線は非定常、点線は定常モデルによる計算⁵²⁾

金属蒸気を使う実験では、窓をよごすことなく蒸気を保持するために、ヒートパイプ炉が使われる^{50,51)}。これは中央で生成した蒸気が周辺へ拡散して液化したとき、ウィックとよばれる金属メッシュに吸い寄せられて、再び中央にもどる作用を使ったもので、バッファガスによって蒸気は長時間中心部に閉じ込められ、平衡を保つ⁴⁹⁾。Mg の場合、780°C で約 20 Torr の蒸気圧に達する。

3s3d 準位に二光子共鳴したときの Mg 原子の $\chi^{(3)}$ の値は、 $\nu_1 = \nu_2$ の場合、計算によると 8.9×10^{-32} esu

で⁵²⁾、非共鳴時より約 4 桁、前に示した Kr の例より 5 桁も大きい。そのため 1 kW 以下の色素レーザーでも、十分 VUV 光を観測することができる。図 11 は $\lambda_1 = 430$ nm (共鳴)、 $\lambda_2 = 567$ nm における 4-WSM ($\lambda_{\text{VUV}} = 156$ nm) において、 λ_1 および λ_2 光の強さ I_1 , I_2 に対する VUV 光強度 I_3 の依存性を調べたものである。(8)式から予想されるように、 $I_3 \propto I_1^2 I_2$ の関係が成立するが、 I_1 に関しては低いパワーレベルで飽和が起こる。これは二光子吸収による基底準位の分布の減少と、それに伴う位相整合条件のくずれが主な原因と考えられる³⁷⁾。Junginger らは Mg-Kr 系での共鳴的 THG ($\nu_1 = \nu_2$ の場合) に関し、位相整合と飽和特性についての詳細な検討を行ない、理論と実験のよい一致を見ている^{37,52)}。図 12 は THG の出力特性に関する理論と実験の比較である⁵²⁾。10⁷ W/cm² の低いパワーレベルで 10⁻⁴ の効率に達している。

Mg は $\lambda_{\text{VUV}} = 162.1$ nm でイオン化限界に達する。

図 13 はこの波長近くを同調したときの VUV 出力を示したものである¹³⁾。イオン化レベル以下の波長に見られる構造は、上の準位による共鳴効果が加わったもので、これを二重共鳴効果とよぶことにする。共鳴点では当然、一光子吸収が起こるが、共鳴効果による出力の増加がそれを上回っているのである。イオン化レベル以上では平坦な同調特性になっているが、広がった自動イオン化準位による二重共鳴効果が、この領域でもきいていると考えられている¹³⁾。絶縁破壊のしきい値は多光子電離によって非共鳴時より、相当低くなる⁵⁵⁾。

図 14 に代表的な媒質について、これまでに VUV 光の発生が報告されている波長域と、二光子共鳴に使われている波長 λ_1 とを示した。Sr, Mg, Cd, Zn など λ_1 が色素レーザーで直接発振可能な波長にあるので使

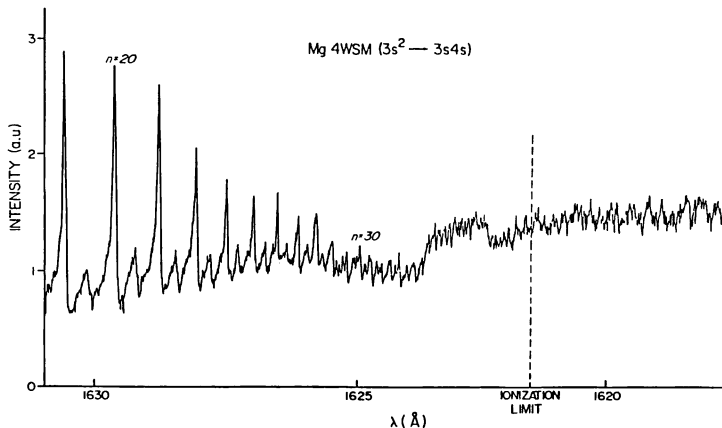


図 13 Mg 中での 4-WSM におけるイオン化限界近傍の VUV 同調曲線¹³⁾

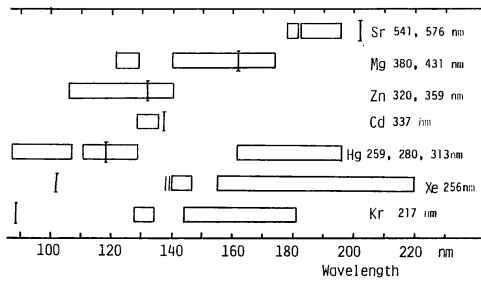


図 14 各種気体中での 4-WSM によって得られている VUV 光の波長域
縦線はイオン化限界, 右側の波長は二光子共鳴波長 λ_1 を示す.

利である. Hg は最も長い λ_1 が 312.5 nm で, 色素レーザーの第二高調波を要するけれども, 他の金属より気化が容易で扱いやすく⁵⁹⁾, 広い波長域をカバーしている. 9p, 10p, 11p 等の単位で二重共鳴効果が起こったときには, $10^{-3} \sim 10^{-2}$ の高い効率が達成される^{57,59)}.

取扱いが容易な希ガスは λ_1 が短いために, まだ広く使われていないが, Xe や Kr の λ_1 は色素レーザーの SHG で同調できる波長にある^{20,66,67)}. その場合, 比較的長波長の VUV 域は, 差周波でカバーできる. 差周波混合時の位相整合条件は, tight focus の場合にも $\Delta k=0$ の近くにあり¹⁵⁾, 分散に対する制限が和周波よりゆるやかなのも便利である.

表 2 にもあるように, NO, CO, H₂ 等の分子気体でも 4-WSM が可能である. この場合, 広く分布した振動-回転単位による二重共鳴効果が起こるが, 圧力を 10 気圧以上に上げると, 回転単位の圧力拡がりのため, 平坦な同調特性が得られている⁶⁸⁾.

共鳴効果による $\chi^{(3)}$ の増大を利用する 4-WSM では, 1 W 程度の CW 色素レーザーを用いた連続 VUV 光の発生ができる. 最初の実験は Freeman らにより, Sr 中で色素と Ar⁺ レーザー光を混合し, 170 nm 近くで 10^7 photons/sec (10^{-11} W) の CW 光が発生した⁷¹⁾. また最近では, 181 nm で 3.2×10^{10} photons/sec の出力が報告されている²⁰⁾. これらの実験では飽和は見られていないので, レーザーのパワーを上げれば, その 3 乗に比例して, 出力の増大を期待できる.

5. 反ストークス誘導ラマン散乱

分子気体中での反ストークス誘導ラマン散乱 (SRS) も, 周波数上昇変換の手段として使うことができる. この方法の基本的な構成を図 15(a) に示す. 周波数 ν_p の高出力レーザー光を, 高気圧 (5~50 気圧) の気体が

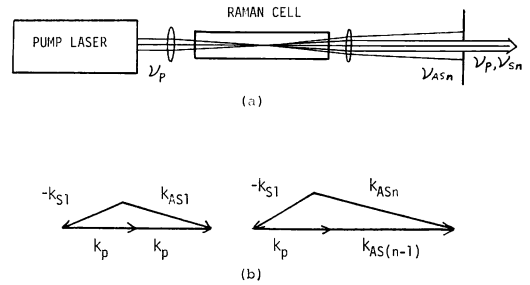


図 15 (a) 誘導ラマン散乱光の発生, (b) ポンプ光 (P), ストークス光 (S), 反ストークス光 (AS) の波数ベクトル k の関係

はいったラマンセル中に集光すると, 分子の振動エネルギー一周波数 ν_0 の n 倍だけ低周波にシフトしたストークス光 $\nu_{s_n} = \nu_p - n\nu_0$ と, 高周波にシフトした反ストークス光 $\nu_{AS_n} = \nu_p + n\nu_0$ とが発生する. 一次反ストークス光 ν_{AS_1} は, ポンプ光と一次ストークス光の間で次のような四波混成によって発生するパラメトリックな過程と考えられる.

$$\nu_{AS_1} = 2\nu_p - \nu_{S_1} = \nu_p + \nu_0 \quad (14)$$

さらに高次の反ストークス光も同様に,

$$\nu_{AS_n} = \nu_p + \nu_{AS_{(n-1)}} - \nu_{S_1} = \nu_p + n\nu_0 \quad (15)$$

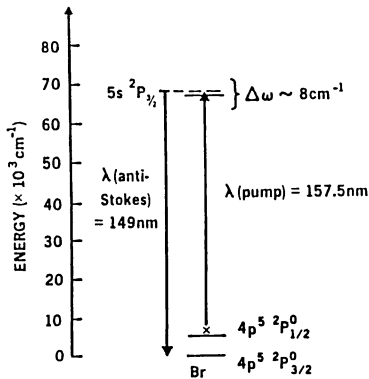
となる. その結果, 媒質中での分散によって波数ベクトル間の位相整合条件 $\sum k_i = 0$ は, 図 15(b) のようになり, 反ストークス光はポンプ光に対しコニカルな方向に放出される⁷²⁾.

ラマン媒質として, 一般に H₂ ガスが最もよく使われているのは, ラマン利得が大きく, 分散が小さいためであろう. $v=0 \rightarrow v=1$ ($J=1$) の遷移に対するラマンシフトが $\tilde{\nu}=4,155 \text{ cm}^{-1}$ と大きい点も便利である. 高次の反ストークス線まで出すには, ビーム質のよい MW 級のポンプ光が必要である. ラマン利得は ν_p に比例して増大するので, 短波長のレーザーのほうが有利である. ガス圧はストークス光より低くてすみ, 10 気圧以下に最適値がくることが多い.

反ストークス SRS による VUV 光発生は, Hargrove と Paisner が ArF レーザー光 (193 nm) を $\lambda_{AS_5}=138 \text{ nm}$ まで変換したのが最初である⁷³⁾. Schomburg らは出力約 10 MW の YAG レーザー励起色素レーザー ($\lambda_p \sim 550 \text{ nm}$) をポンプ光とし, H₂ で 13 次 (138 nm) までの可変波長反ストークス光を得ている⁷⁴⁾. 出力は AS 8 (194 nm) で 10 kW, AS 13 で 800 W であった. 市販の出力 7.4 mJ (4 ns) のエキシマーレーザー励起色素レーザーによる実験でも, 最短 136.2 nm (AS 11) までの短波長化が可能であった⁷⁵⁾. また, 高出力可変波長

表 3 ArF レーザー光による H₂ ガスの誘導ラマン散乱で得られる反ストークス線の波長と出力

次 数	λ (nm)	パ ワ ー
ポンプ波	193	2.7 MW
AS1	179	270 kW
AS2	166	200
AS3	156	20
AS4	146	3.8
AS5	138	1.6
AS6	130	0.8

図 16 準安定 Ba 原子の反ストークスラマン散乱⁷⁸⁾

ArF レーザー ($\lambda_p=193$ nm, 40 mJ, 2.7 MW) をポンプ光として, 表 3 に示したような 130 nm に至る VUV 光が観測されている⁷⁶⁾. このときの焦点位置でのビーム強度は 5×10^{10} W/cm² であった. 高次の反ストークス線を利用した VUV 光の発生は, このように効率がよく, 微妙な位相整合も要しないので, 分光光源としても実用性の高い方法である.

ストークス線での SRS は, 50% 以上の高い変換効率すら達成されている. 反ストークス SRS の場合にも, 媒質をあらかじめ高いエネルギー準位に励起しておく高い効率が得られる. White は, 準安定原子の電子準位間の反ストークス SRS により, VUV 光を発生させ

ることを提案し⁷⁷⁾, 図 16 に示すように, 波長 157.5 nm の F₂ レーザーで Br* ($4p^5 \ ^2P_{1/2}$) 原子を励起して, 149 nm 光を発生させた⁷⁸⁾. Br* は別の UV レーザーで NaBr 蒸気を解離させ, 生成した. 2.5 mJ の入力に対し, 0.1 mJ (20 kW) の出力が得られているのは, VUV 域としては大変高い効率である.

6. む す び

気体媒質中での周波数上昇変換による VUV 光の発生は, たしかに長波長域に比べるといろいろな制約があるけれども, 最近では高速繰返し高出力の Nd:YAG レーザーや, エキシマーレーザー, およびそれらで励起された色素レーザーの性能が向上し, 分光光源として実用上十分な信頼性と出力をもったシステムが組めるようになってきた. 非常に高出力の光源に関しては, VUV あるいは X 線レーザーの今後の進歩を待つにしても, このようにコヒーレンスが高く, 可変波長の光はいまのところ, 他の方法では得がたいものである. 分光光源という観点では, この種の光源は最近広く利用されるようになってきたシンクロトン軌道放射光 (SOR) と競合する. そこでこの解説のむすびとして, 現状における両者の比較を行なっておこう.

表 4 は両者の典型的な出力を比較したもので, レーザーの場合はエキシマーレーザー励起色素レーザーによる 4-WSM を目安にしている. 光子数の表示はいずれも 1 平方 mrad 当りである. SOR は MHz オーダーの繰返し周波数をもった準連続光なので, パルス当りの出力はレーザーが, 平均パワーとしては SOR が大きい. 単一モードのレーザーを使えば, スペクトル幅当りの光子数では圧倒的にレーザーのほうがよい.

一般的に見てレーザーのほうが優れている点は, 1) スペクトル純度, 2) 指向性, 3) 尖頭出力, 4) 小型簡便さ, 5) 分光器を要しないことなどであろう. それに対し SOR が勝っているのは, X 線を含むきわめて広い波長

表 4 レーザーの周波数上昇変換による VUV 光とシンクロトン軌道放射光との比較

光 源	レ ー ザ ー (4-WSM)	シンクロトン軌道放射	
		Bending magnet	Wiggler
波 長 域	>70 nm	<200 keV	<200 keV
繰返し周波数	10~100 Hz	1~10 MHz	1~10 MHz
パルス当り出力 (光子/パルス \cdot mr ²)	10 ¹¹	10 ^{7*}	10 ^{8*}
平均パワー出力 (光子/秒 \cdot mr ²)	10 ¹³	10 ^{14*}	10 ^{15*}
スペクトル幅当り出力 (光子/秒 \cdot mr ² \cdot MHz)	10 ¹¹	10 ⁶	10 ⁷

* は 1% band width の値

域をカバーしている点で、いまのところレーザーがSORに対抗できるのは、およそ70 nm程度であろう。

この解説に引用した九大におけるVUV光発生の研究は、総合理工学研究科のプラズマ研究室と、筆者の属する工学部レーザー研究室との共同で行なったものである。研究に参加された梶原寿了、岡田龍雄、村岡克紀、赤崎正則の各氏をはじめとして、両研究室の諸氏に謝意を表する。

文 献

- 1) C. K. Rhodes, ed.: "Excimer laser," *Topics in Appl. Phys.*, Vol. 30 (Springer, Berlin, 1979).
- 2) 小林喬郎, 村上英信, 稲場文男: "紫外・真空紫外レーザー", *応用物理*, **44** (1975) 1042.
- 3) 前田三男: "紫外レーザー・X線レーザー", *新世代デバイス探索技術集成*, 第1分冊 (Realize社, 東京, 1985) p. 208.
- 4) 光技術動向調査委員会編: "新レーザー", *光技術動向調査報告書I* (光産業技術振興協会, 東京, 1985).
- 5) 宮崎健創, 佐藤卓誠: "短波長レーザー開発の現状と将来", *電気学会雑誌*, **105** (1984) 525.
- 6) R. W. Minck, R. W. Terhume and C. C. Wang: "Nonlinear optics," *Proc. IEEE*, **54** (1966) 1357.
- 7) J. F. Ward and G. H. C. New: "Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam," *Phys. Rev.*, **185** (1969) 57.
- 8) S. E. Harris and R. B. Miles: "Proposed third-harmonic generation in phase-matched metal vapors," *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971) 385.
- 9) R. B. Miles and S. E. Harris: "Optical third-harmonic generation in alkali metal vapors," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9** (1973) 470.
- 10) S. E. Harris: "Generation of vacuum-ultraviolet and soft-X-ray radiation using high-order nonlinear optical polarizabilities," *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973) 341.
- 11) D. M. Bloom, G. W. Bekkers, J. F. Young and S. E. Harris: "Third harmonic generation in phase-matched alkali metal vapors," *Appl. Phys. Lett.*, **26** (1975) 687.
- 12) J. Bokor, P. H. Bucksbaum and R. R. Freeman: "Generation of 35.5-nm coherent radiation," *Opt. Lett.*, **8** (1983) 217.
- 13) W. Jamroz and B. P. Stoicheff: "Generation of tunable coherent vacuum-ultraviolet radiation," *Progress in Optics*, Vol. XX, ed. E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 327.
- 14) J. A. Armstrong: "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric," *Phys. Rev.*, **127** (1962) 1918.
- 15) G. C. Bjorklund: "Effects of focusing on third-order nonlinear process in isotropic media," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-11** (1975) 287.
- 16) A. H. Kung, J. F. Young, G. C. Bjorklund and S. E. Harris: "Generation of vacuum ultraviolet radiation in phase-matched Cd vapor," *Phys. Rev. Lett.*, **29** (1972) 985.
- 17) A. H. Kung, J. F. Young and S. E. Harris: "Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases," *Appl. Phys. Lett.*, **22** (1973) 301.
- 18) J. Reintjes, R. C. Eckardt, C. Y. She, N. E. Karangelen, R. C. Elton and R. A. Andrews: "Generation of coherent radiation at 53.2 nm by fifth-harmonic conversion," *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 1540.
- 19) J. Reintjes, C. Y. She, R. C. Eckardt, N. E. Karangelen, R. A. Andrews and R. C. Elton: "Seventh harmonic conversion of mode-locked laser pulses to 38.0 nm," *Appl. Phys. Lett.*, **30** (1977) 480.
- 20) R. Hilbig, G. Hilber, A. Timmermann and R. Wallenstein: "Broadly tunable VUV radiation generated by frequency mixing in gases," *AIP Conf. Proc. on Laser Techniques in XUV*, No. 119 (1984) p. 1.
- 21) R. Mahon, T. J. McIlrath, V. P. Myerscough and D. W. Koopman: "Third-harmonic generation in argon, krypton and xenon: Bandwidth limitations in the vicinity of Lyman- α ," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-15** (1979) 444.
- 22) D. Cotter: "Conversion from 3371 to 1124 Å by non-resonant optical frequency tripling in compressed krypton gas," *Opt. Lett.*, **4** (1979) 134.
- 23) J. Reintjes, L. L. Tankersley and R. Christensen: "Generation of coherent radiation at 61.6 nm by fifth harmonic conversion of radiation from a XeCl laser," *Opt. Commun.*, **39** (1981) 334.
- 24) J. Reintjes: "Third-harmonic conversion of XeCl-laser radiation," *Opt. Lett.*, **4** (1979) 242.
- 25) L. J. Zych and J. F. Young: "Limitation of 3547 to 1182 Å conversion efficiency in Xe," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14** (1978) 147.
- 26) R. Mahon, T. J. McIlrath and D. W. Koopman: "Non-linear generation of Lyman-alpha radiation," *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1978) 305.
- 27) H. Langer, H. Puell and H. Röhr: "Lyman alpha (1216 Å) generation in krypton," *Opt. Commun.*, **34** (1980) 137.
- 28) R. Hilbig and R. Wallenstein: "Enhanced production of tunable VUV radiation by phase-matched frequency tripling in krypton and xenon," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-17** (1981) 1566.
- 29) W. Zapka and D. Cotter: "Dye laser frequency tripling at 106 nm," *Opt. Commun.*, **36** (1981) 79.
- 30) R. Hilbig and R. Wallenstein: "Tunable XUV radiation generated by nonresonant frequency tripling in argon," *Opt. Commun.*, **44** (1983) 283.
- 31) R. Hilbig, A. Lago and R. Wallenstein: "Tunable XUV radiation generated by nonresonant frequency tripling in neon," *Opt. Commun.*, **49** (1984) 297.
- 32) L. Hellner and J. Lukasik: "Molecular gases as a source of coherent, tunable XUV radiation," *Opt. Commun.*, **51** (1984) 347.
- 33) 前田三男, 古賀和幸, 梶原寿了, 村岡克紀, 赤崎正則: "水素ライマン α 線へ同調可能な真空紫外コヒーレント光源", *レーザー研究*, **10** (1982) 308.
- 34) 梶原寿了, 岡田龍雄, 前田三男, 村岡克紀, 赤崎正則: "高温プラズマ計測用コヒーレントライマン α 光源の開発", *レーザー研究*, **12** (1984) 367.
- 35) P. Bogen and P. Mertens: "Plasma boundary diagnostics by laser induced fluorescence in the vacuum ultraviolet," *Conf. Diagnostics of Hot Plasma* (1983).
- 36) H. B. Puell and C. R. Vidal: "Optimum conditions for nonresonant third harmonic generation," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14** (1978) 364.
- 37) H. Puell, H. Scheingraber and C. R. Vidal: "Sat-

- uration of resonant third-harmonic generation in phase-matched system," *Phys. Rev.*, **A 22** (1980) 1165.
- 38) R. Mahon and Y. M. Yiu: "Generation of Lyman- α radiation in phase-matched rare-gas mixtures," *Opt. Lett.*, **5** (1980) 279.
 - 39) M. G. Grozeva, D. I. Metchkov, V. M. Mitev, L. I. Pavlov and K. V. Stamenov: "Direct ninth harmonic conversion of picosecond laser pulses," *Opt. Commun.*, **23** (1977) 77.
 - 40) J. Reintjes: "Frequency mixing in the extreme ultraviolet," *Appl. Opt.*, **19** (1980) 3889.
 - 41) J. Reintjes, C. She and R. C. Eckardt: "Generation of coherent radiation in the XUV by fifth- and seventh-order frequency conversion in rare gases," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14** (1978) 581.
 - 42) K. Miyazaki and H. Kashiwagi: "Multiphoton ionization of Na atoms in third-harmonic generation by a mode-locked Nd: YAG laser," *Phys. Rev.*, **A 18** (1978) 635.
 - 43) P. R. Herman and B. P. Stoicheff: "Tunable extreme-ultraviolet radiation from 105 to 87.5 nm using Hg vapor," *Opt. Commun.*, **10** (1985) 502.
 - 44) A. H. Kung: "Third-harmonic generation in a pulsed supersonic jet of xenon," *Opt. Lett.*, **8** (1983) 24.
 - 45) K. D. Bonin, M. B. Morris and T. J. McIlath: "Efficient generation of tunable radiation below 100 nm in krypton," *AIP Conf. Proc. on Laser Techniques in XUV*, No. 119 (New York, 1984) p. 349.
 - 46) R. Hilbig and R. Wallenstein: "Narrowband tunable VUV radiation generated by nonresonant sum- and difference-frequency mixing in xenon and krypton," *Appl. Opt.*, **21** (1982) 913.
 - 47) R. T. Hodgson, P. P. Sorokin and J. J. Wynne: "Tunable coherent vacuum ultraviolet generation in atomic vapors," *Phys. Rev. Lett.*, **32** (1974) 343.
 - 48) S. C. Wallace and G. Zdasiuk: "High-efficiency four-wave sum mixing in magnesium at 140 nm," *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976) 449.
 - 49) 岡田龍雄, 西尾文孝, 荒木俊司, 前田三男, 村岡克紀, 赤崎正則: "Mg 蒸気中での二光子共鳴四波長和混合による可変波長 VUV 光発生最適化", *レーザー研究*, **14** (1986) 136.
 - 50) C. R. Vidal and J. Cooper: "Heat-pipe oven: a new, well-defined metal vapor device for spectroscopic measurements," *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 3370.
 - 51) C. R. Vidal and M. M. Hassel: "Heat-pipe oven for homogeneous mixtures of saturated and unsaturated vapors: Application to NaLi," *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 2776.
 - 52) H. Junginger, H. B. Puell, H. Scheingraber and C. R. Vidal: "Resonant third-harmonic generation in a low-loss medium," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-16** (1980) 1132.
 - 53) A. H. Kung: "Generation of tunable picosecond VUV radiation," *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974) 653.
 - 54) T. J. McKee, B. P. Stoicheff and S. C. Wallace: "Tunable, coherent radiation in the Lyman- α region (1210-1290 Å) using magnesium vapor," *Opt. Lett.*, **3** (1978) 207.
 - 55) R. G. Caro, A. Costela, N. P. Smith and C. E. Webb: "Generation of 121 nm radiation by resonant up-conversion of Raman-shifted KrF laser radiation in Mg," *J. Phys. D*, **18** (1985) 1291.
 - 56) M. H. R. Hutchinson and R. J. Manning: "Efficient generation of high-power VUV ultrashort pulses by four-wave mixing," *Opt. Commun.*, **55** (1985) 55.
 - 57) R. Mahon and F. S. Tomkins: "Frequency up-conversion to the VUV in Hg vapor," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18** (1982) 913.
 - 58) F. S. Tomkins and R. Mahon: "Generation of continuously tunable narrow-band radiation," *Opt. Lett.*, **7** (1982) 304.
 - 59) R. Hilbig and R. Wallenstein: "Resonance sum and difference frequency mixing in Hg," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-19** (1983) 1789.
 - 60) R. Mahon, T. J. McIlath, F. S. Tomkins and D. E. Kelleher: "Four-wave sum mixing in beryllium around hydrogen Lyman- α ," *Opt. Lett.*, **4** (1979) 360.
 - 61) W. Jamroz, P. E. LaRocque and B. P. Stoicheff: "Generation of continuous tunable coherent vacuum-ultraviolet radiation (140 to 160 nm) in zinc vapor," *Opt. Lett.*, **7** (1982) 617.
 - 62) J. Heinrich and W. Behmenburg: "Two-photon resonant four-wave mixing process in atomic barium," *Appl. Phys.*, **23** (1980) 333.
 - 63) W. Sibbett, D. J. Bradley and S. F. Bryant: "Third-harmonic generation of picosecond pulses in calcium vapour," *Opt. Commun.*, **18** (1976) 107.
 - 64) K. Miyazaki, H. Sakai and T. Sato: "Generation of continuously tunable coherent vacuum-ultraviolet radiation in Cd vapor," *Opt. Lett.*, **9** (1984) 457.
 - 65) M. H. R. Hutchinson, C. C. Ling and D. J. Bradley: "Generation of coherent radiation at 570 Å by frequency tripling," *Opt. Commun.*, **18** (1976) 203.
 - 66) R. Hilbig and R. Wallenstein: "Tunable VUV radiation generated by two-photon resonant frequency mixing in xenon," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-19** (1983) 194.
 - 67) F. Vallée, F. De Rougemont and J. Lukasik: "Higher order nonlinear optical effects and generation of tunable VUV radiation in xenon," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-19** (1983) 1331.
 - 68) K. K. Innes, B. P. Stoicheff and S. C. Wallace: "Four-wave sum mixing (130-180 nm) in molecular vapors," *Appl. Phys. Lett.*, **29** (1976) 715.
 - 69) F. Vallée and J. Lukasik: "Vacuum ultraviolet generation in phase matched carbon monoxide," *Opt. Commun.*, **43** (1982) 287.
 - 70) T. Srinivasan, H. Egger, H. Pummer and C. K. Rhodes: "Generation of extreme ultraviolet radiation at 79 nm by sum frequency mixing," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-19** (1983) 1270.
 - 71) R. R. Freeman, G. C. Bjorklund, N. P. Economou, P. F. Liao and J. E. Bjorkholm: "Generation of CW VUV coherent radiation by four-wave sum frequency mixing in Sr vapor," *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 739.
 - 72) A. Yariv: *Quantum Electronics*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1975) p. 484.
 - 73) R. S. Hargrove and J. A. Paisner: "Tunable, efficient VUV generation using ArF-pumped, stimulated Raman scattering in H₂," *Topical Meeting Excimer Lasers* (Opt. Soc. Am., New York, 1979) ThA 6.
 - 74) H. Schomburg, H. F. Döbele and B. Rüdcke: "Generation of tunable narrow-bandwidth VUV radiation by anti-Stokes SRS in H₂," *Appl. Phys.*, **B 30** (1983)

- 131.
- 75) K. G. H. Baldwin, J. P. Marangos and D. D. Burgess : "Generation of tunable coherent VUV radiation by anti-Stokes Raman scattering of excimer-pumped dye laser radiation," *Opt. Commun.*, **52** (1985) 351.
- 76) H. F. Döbele, M. Röwekamp and B. Rückle : "Amplification of 193 nm radiation in argon-fluoride and generation of tunable VUV radiation by high-order anti-Stokes Raman scattering," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-20** (1984) 1284.
- 77) J. C. White : "Proposal for vacuum-ultraviolet anti-Stokes Raman lasers based on the group VI elements," *Opt. Commun.*, **9** (1984) 38.
- 78) J. C. White and D. Henderson : "Anti-Stokes Raman laser emission at 149 nm in atomic bromine," *Opt. Lett.*, **8** (1983) 520.
- 79) J. P. Reintjes : "Coherent ultraviolet vacuum ultraviolet sources," *Laser Handbook*, Vol. 5, ed. M. Bass and M. L. Stitch (North-Holland, Amsterdam, 1985) p. 1.