

令和4年度 修士論文

波長 2 μm 帯での二光子誘導放出の観測
に向けたモード同期レーザーの開発

学籍番号 2133102

氏名 三井 峻平

基盤理工学専攻

主任指導教員 戸倉川 正樹 准教授

指導教員 米田 仁紀 教授

提出日 令和5年1月26日

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	固体レーザー媒質	3
2.1	固体レーザー媒質中の諸現象	3
2.2	遷移金属イオンレーザー	6
2.3	希土類イオンレーザー	13
2.4	固体レーザーの発振特性	19
第 3 章	非線形光学効果	25
3.1	非線形感受率の基本的性質	26
3.2	二光子吸収	27
3.3	二光子誘導放出	30
3.4	光カー効果	31
第 4 章	モード同期レーザー	32
4.1	Haus のマスター方程式	33
4.2	ソリトンモード同期	34
4.3	受動モード同期	37
4.4	Q スイッチ不安定性	40
第 5 章	共振器設計	42
5.1	光線行列	42
5.2	非点収差	43
5.3	自己無撞着法	45
第 6 章	Cr ²⁺ :ZnS レーザーの開発	50
6.1	CW 発振実験	50
6.2	SESAM モード同期実験	52
6.3	カーレンズモード同期の検討	58
第 7 章	固体レーザー媒質による二光子誘導放出の研究	62
7.1	Yb ³⁺ :Sc ₂ O ₃ における二光子吸収断面積の測定	64
7.2	二光子誘導放出実験	74
第 8 章	結論	82

8.1	Cr ²⁺ :ZnS レーザーの開発	82
8.2	二光子誘導放出実験	82
	参考文献	84
付録 A	Cr:ZnS 結晶のラマンスペクトル測定	92
付録 B	一光子吸収断面積と二光子吸収断面積の相関	93
付録 C	二光子吸収のフィッティング式の導出	95
付録 D	パワーメーターの計測値の補正	98
	謝辞	101

第 1 章 序論

1960 年に開発されたレーザー [1] は多岐にわたる科学研究において大きな影響を与えている。特に光を極めて短い時間領域に閉じ込めるモード同期パルスの開発は近年様々な分野で注目を集めている。モード同期の概念自体は古くは 1964 年に Hargrove が He-Ne レーザーにおいて実証された [2]。超短パルスは 1981 年色素レーザーにて 100 fs 以下のパルスが初めて報告されている [3]。しかし、色素レーザーは色素の劣化などにより最適条件が変動しやすく動作が不安定といった問題点があった。その後、レーザーの光学素子が全て固体化された $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたモード同期レーザーが開発された。これによって安定したモード同期パルスが得られるようになった。このレーザーによって実験の再現性が担保され、超短パルス発振器の理論的研究や応用研究が進んだ [4]。これらの理論研究と実験結果によってモード同期レーザーは非線形光学現象と密接に関係していることはよく知られている。例えば、モード同期パルスの発生やパルスの整形には可飽和吸収効果やカーレンズ効果、自己位相変調といったように非線形光学現象が大きく影響している。そのような背景のもとモード同期パルスの発生やパルス整形に関して、二光子誘導放出という非線形光学現象に注目したのが今回の研究となる。

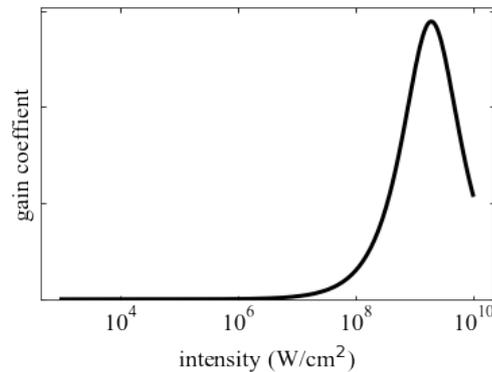


図 1.1: 二光子誘導放出により期待される可飽和項を含んだ非線形増幅作用

二光子誘導放出は、上準位にあるイオンが 2 つの光子を誘導放出しながら下準位に遷移する過程である。また、二光子吸収が非線形な吸収作用を示すのに対して、二光子誘導放出は非線形な増幅作用を示すことが予想される。非線形増幅作用に関して先行研究 [5] を参考に作成した模式図を図 1.1 に示す。ここでモード同期パルスへの二光子誘導放出の利用を考える。モード同期は一般に強度変調を利用してパルスを発生させる。代表的なモード同期発生機構に用いられる可飽和吸収効果は光強度に応じて吸収が少なくなる損失変調効果によって強度変調を得ている。これとは対照的に二光子誘導放出は光強度に応じて増幅率が大きくなる利得変調効果による強度変調が期待できる。つまり、新たなモード同期発生機構として二光子誘導放出が利用できると考え、今回の研究を行った。

二光子誘導放出をモード同期発生機構として利用することによってさまざまなメリットが期待できる。ここで期待しているメリットについて (1) その場で変調度の任意制御が可能なこと (2) 従来の可飽和吸収体では難しかった波長域での利用 (3) 高い破壊耐性を現在考えている。

(1) その場で変調度の任意制御が可能であるといった点について、励起光強度に応じて二光子誘導放出光の出力は変化すると考えられる。つまり、励起光強度によって変調度が調整できる。現在、一般に用いられる可飽和吸収体は設計の段階で変調深さは決まってしまうている。これに対して二光子誘導放出はその場で変調深さを調整できるといった点はより自由なモード同期発振器の設計が可能になると期待される。

(2) 従来の可飽和吸収体では難しかった波長域での利用といった点について、二光子誘導放出はレーザー遷移波長の 2 倍の波長の可飽和吸収体として利用できる。その対応図を図 1.2 に示す。例えば、 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ は 2~3 μm で発振するレーザーとして知られている。これを二光子誘導放出媒質として用いるとその 2 倍の波長の 4~6 μm の可飽和吸収体で利用できる。従来の可飽和吸収体の一例として、半導体可飽和吸収鏡 (SESAM) ではその材料の制限によって近赤外域での利用が中心となっていた。これに対して、二光子誘導放出は新たな波長域での可飽和吸収体の利用を期待できる。

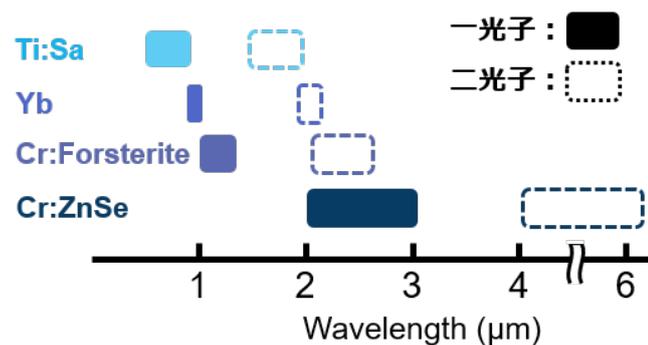


図 1.2: 既存媒質の二光子誘導放出

(3) 高い破壊耐性といった点について、従来用いられてきた可飽和吸収体である SESAM やグラフェン、カーボンナノチューブは経年劣化による特性の変化が問題として挙げられてきた。しかし、二光子誘導放出はレーザー結晶を可飽和吸収体として用いるので経年劣化の懸念が低減されると期待できる。

今回の論文では、このモード同期レーザーに関連した二光子誘導放出の研究について報告する。第 2 ~5 章では基本原理について述べている。特に第 2 章でレーザー遷移について詳しく触れた。これは一光子誘導放出と二光子誘導放出の遷移則が異なること理解するためには一光子遷移則の理解が重要だと考えたからである。また、実験結果については第 6 章では修士 1 年までに行っていた $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ レーザーの開発の結果を述べた。また、第 7 章では本論文の中心となる二光子誘導放出に関連する実験結果について述べた。最後に第 8 章を今回の論文のまとめとした。

第 2 章 固体レーザー媒質

固体レーザー媒質とは、狭義の意味ではバルク、Thin-disk、ロッド形状のイオンを添加した半導体媒質を指す。固体レーザーの発振特性を理解するにあたり固体レーザー媒質の理解は重要である。

固体レーザー媒質には主に単結晶、ガラス、セラミック (多結晶体) が母材として用いられてきた。単結晶は 1960 年の Maiman の Ruby($\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$) レーザー [1]、ガラスは 1961 年の Snitzer の Nd^{3+} ガラスレーザー [6]、セラミックは 1966 年の Hatch らの $\text{Dy}^{2+} : \text{CaF}_2$ レーザー [7] においてはじめて発振が報告された。これらの母材の中でも今回の研究ではセラミックを母材として用いた。セラミックは散乱損失などによってレーザー発振が可能なほどの透過率を持つことは不可能とされていたが、1995 年に池末らが Hot press 法によって製作された $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ [8] の報告をはじめとして、単結晶と同水準の十分な透過率を持つセラミックが開発されてきた [9]。

また、添加イオンによって固体レーザー媒質は二種類に大別できる。一つは遷移金属固体媒質である。 Ti^{3+} や Cr^{2+} を始めとした遷移金属を添加イオンとしたものであり、一般に遷移金属固体媒質の電子遷移は d 軌道間遷移を利用する。発光に用いられる d 軌道は後述する希土類固体媒質と異なり、結晶場に暴露されている。これによって結晶場フォノンと d 軌道の相互作用が強く、その振電遷移によって [10] 幅広い吸収/蛍光スペクトルとなっている。二つ目は希土類固体媒質である。 Yb^{3+} や Tm^{3+} を始めとしたランタニドイオンを添加イオンとしたものであり、これらのレーザー遷移は $4f$ 軌道間遷移が多い (Eu^{2+} や Ce^{3+} などは $f-d$ 遷移を用いることがある)。この $4f$ 軌道は $5s$ 軌道、 $5p$ 軌道の内側に存在するため外部の影響を受けづらく保持される [11]。このため、シャープな吸収/蛍光スペクトルを示す。

2.1 固体レーザー媒質中の諸現象

レーザー遷移にむけて固体レーザー媒質中では様々な機構が起きる。この節ではレーザー遷移を考えるうえでいくつかの現象について紹介する。

2.1.1 多フォノン緩和

非放射緩和は励起イオンが上準位から下準位へ遷移される際、光の放射をせずに緩和される現象である。非放射緩和は多くの場合において蛍光寿命時間 (Fluorescence lifetime) τ の制限となっている [12]。放射緩和による寿命時間 (radiative lifetime) τ_r 、非放射緩和による寿命時間 (nonradiative lifetime) τ_{nr} とすると観測される蛍光寿命時間 τ は

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \quad (2.1)$$

で表される [13]。ここで非放射緩和のうち、寄与が大きい多フォノン緩和 (Multi phonon relaxation) をあげる。多フォノン緩和はフォノンと電子の相互作用であり、励起準位にあるイオンが複数のフォノンを発生させながら緩和する。その模式図を図 2.1 に示す。フォノン p 個のフォノン緩和レート W_p は以下のように表せる [14]。

$$W_p = C \left\{ \frac{1}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1) + 1} \right\}^p \exp(-\alpha\Delta E) \quad (2.2)$$

ここで $\alpha = -\ln(\epsilon)/\hbar\omega$ であり、 ϵ はフォノンとイオンの結合効率を示す。また C は母材によって決定されるパラメータであり、 $\hbar\omega$ はフォノンエネルギー、 ΔE は対象の上準位と下準位間のエネルギーギャップである。フォノンの個数 p により指数関数的に発生確率 W_p が下がるため通常最小の p による多フォノン緩和の発生確率が支配的となる。式 2.2 から以下のことがわかる。

- 温度が高いほど発生確率が大きくなる。
- 添加イオンのエネルギーギャップが小さいほど発生確率が大きくなる。
- 母材のフォノンエネルギーが大きいほど発生確率が大きくなる。

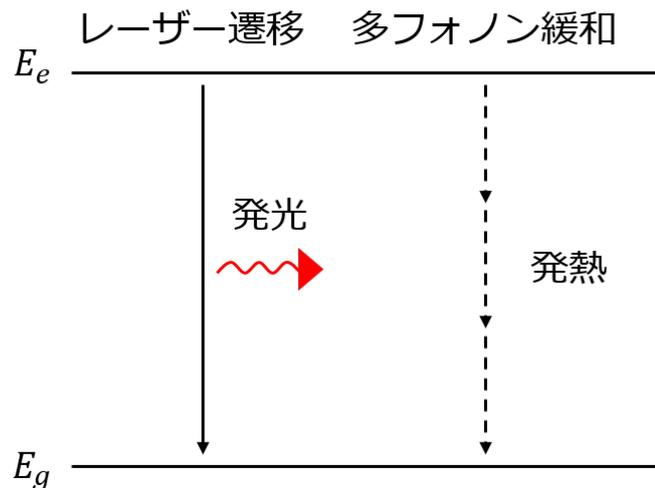


図 2.1: 励起イオンの緩和の様子：レーザー遷移によるもの (実線) と $p=3$ のときの多フォノン緩和 (破線)

2.1.2 アップコンバージョン

アップコンバージョン (upconversion) とはイオン間で起きる相互作用であり、ある励起されたイオンから別の励起イオンにエネルギーを譲渡し、譲渡されたイオンがより高いエネルギー準位へ励起される現象である。アップコンバージョンも非放射緩和として蛍光寿命時間 τ を増加させる要因の一つとなる。アップコンバージョンによる蛍光寿命時間の増加は式 2.1 の右辺に $1/(1 + \alpha n\tau)$ を付与することと等価であり、

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} + 1/(1 + \alpha n\tau) \quad (2.3)$$

と表される。ここで α はアップコンバージョンレート、 n は励起されたイオン数、 τ は蛍光寿命時間を表す。アップコンバージョンは寿命時間より十分に長い時間励起をする場合において、励起イオンは放射緩和に寄与する割合が小さくなる。これによってレーザー発振に必要な反転分布量が大きくなる。その結果、発振しきい値を増加し、最大増幅率は減少する。また、上準位に励起されたイオンは非放射緩和によって熱として排出されることが多く、加熱を引き起こす。 $\alpha n\tau$ は上レーザー準位のイオン数と寿命時間の積に比例するため、経験則的には短寿命媒質 (10 μs 程度) ではほとんど無視でき、長寿命媒質 (ms) では問題になることが多い [12]。

2.1.3 基底準位吸収

基底準位吸収 (Ground-State Absorption:GSA) は基底準位にあるイオンが光を吸収する現象である。中でも再吸収 (reabsorption) は媒質がレーザー光を吸収する現象である。再吸収は一般的に蛍光スペクトルと吸収スペクトルが重なる場合におきる。これはレーザー発振における損失と等価であり、レーザーの発振しきい値の増加と増幅器の利得の減少を引き起こす。しかし、この過程は非放射緩和過程と異なりレーザー上準位の再励起され、放射緩和されるため加熱の影響は小さい。また、ストークスシフトによって吸収スペクトルは蛍光スペクトルと比較して短波長側にある。そのため利得スペクトルは吸収スペクトルの再吸収によって短波長側の利得の制限となる。この議論は、反転分布量 β と誘導放出断面積 σ_{emi} と吸収断面積 σ_{abs} を用いて利得スペクトル σ_{gain} として以下のように表せる。

$$\sigma_{gain} = \beta\sigma_{emi} + (1 - \beta)\sigma_{abs} \quad (2.4)$$

また、式 2.4 より反転分布量 β と利得スペクトルの関係を図 2.2 に示す。

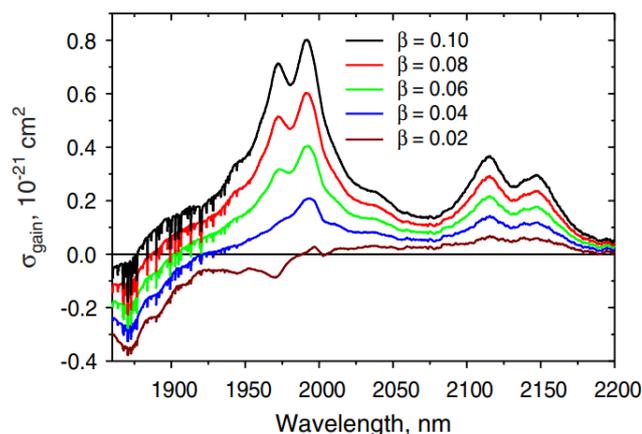


図 2.2: $\text{Tm}^{3+} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ における反転分布量による利得スペクトルの変化

2.1.4 励起準位吸収

励起準位吸収 (Excited-State Absorption:ESA) は励起イオンが光子を吸収してさらに上準位へ励起される現象である。励起波長における励起準位吸収は励起効率を低下させる。この励起効率の低下は発振しきい値の増加、スロープ効率の低下、増幅器の利得の減少を引き起こす。また、上準位に励起されたイオンは多くの場合で非放射緩和で熱になり、さらに励起光強度に比例するので熱負荷の影響が大きくなる。また、レーザー波長における励起準位吸収は励起波長における励起準位吸収と同様熱の影響も大きい。これに加えて、損失となるので再吸収同様にレーザーの利得スペクトルにも影響を与えることが知られている [16]。

2.2 遷移金属イオンレーザー

遷移金属固体媒質は、多くの場合でレーザー遷移に d 軌道間遷移を利用する。また、 d 軌道は結晶場に暴露されていることから結晶場の影響を強く受けブロードな吸収/蛍光スペクトルになっている。結晶場は母材によって大きく異なるため、遷移金属イオンと母材の組み合わせによってエネルギー準位形成の考え方が少し異なる。ここでは、本研究で用いた $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ を例としてエネルギー準位形成の要因を考える。

まず、 Cr^{2+} は $[\text{Ar}]3d^4$ の電子配置を持っており、この $3d^4$ の d 軌道間遷移を用いる。 d 軌道間遷移の $d-d$ 遷移は始状態、終状態ともに反転中心に対して反対称でありパリティは奇 (ungrade) である。つまり、 $d-d$ 遷移は ungrade-ungrade の遷移となっている。これはパリティの変化を伴う遷移のみが許容されるというラポルテの選択則を満たしておらず、遷移はラポルテ禁制となる [17][18]。また、この $d-d$ 遷移は自由イオンでは d 軌道が縮退していることから遷移が起きない。しかし、実際には様々な要因で $3d^4$ の縮退が解け、禁制が破れる。

ここでエネルギー準位を求めるにあたってシュレディンガー方程式を解く必要がある。シュレディンガー方程式は

$$\mathcal{H}\Phi = E\Phi \quad (2.5)$$

と表される。 \mathcal{H} はハミルトニアンとよばれ、エネルギーに対応する物理量になる。また、 Φ は固有状態、 E はエネルギー固有値と呼ばれる。この式の E がエネルギー準位を表現する。ここで ZnS 結晶に添加された Cr^{2+} イオンによって形成されるハミルトニアンは以下のように表される [19]。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_O + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_B \quad (2.6)$$

右辺の項はそれぞれ各電子と原子核の相互作用による非摂動ハミルトニアン (O)、LS 項 (LS)、結晶場 (CF)、ヤーンテラー効果 (JT)、スピン-軌道相互作用 (SO)、磁場 (B) によるハミルトニアンとなっている。今回、磁場の影響は十分に無視できるほど小さな実験環境下で実験を行っているので無視する。

まず、第一項のハミルトニアンについては配位子の電荷の斥力によって生じ、エネルギーバンド全

体が高くなる。ここでは球面に電荷が均一に配置されていると仮定し、配位子の電荷の影響は対称性などを考えず相互作用も考えていない。

第二項の LS 項とは別名 Russell-Saunders 項記号とも呼ばれている。この項は電子相関による項である。このハミルトニアンはスピン効果を見逃した場合でフント則によって決まる項となる。フント則はもともと経験則から決まっていた規則であり、物理的な解釈は一意に定まっていなかった [20]。詳細については希土類固体媒質で述べる。遷移金属レーザーの場合の多くはフント則から求められる基底準位間の遷移によってレーザー発振をする。Cr²⁺ の場合は S=2, L=2 であり、⁵D が基底準位となる。多くの場合はこの分裂によって生じた基底準位内の遷移を用いる。(中には Cr³⁺:YAG などは基底準位 ⁴F に加えて ²G 軌道が混生している場合もある [21])

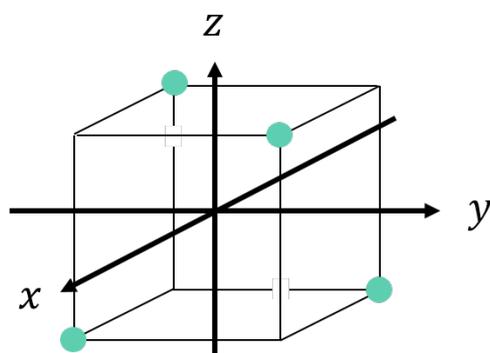


図 2.3: xyz 座標軸 (緑丸は配位子を表す)

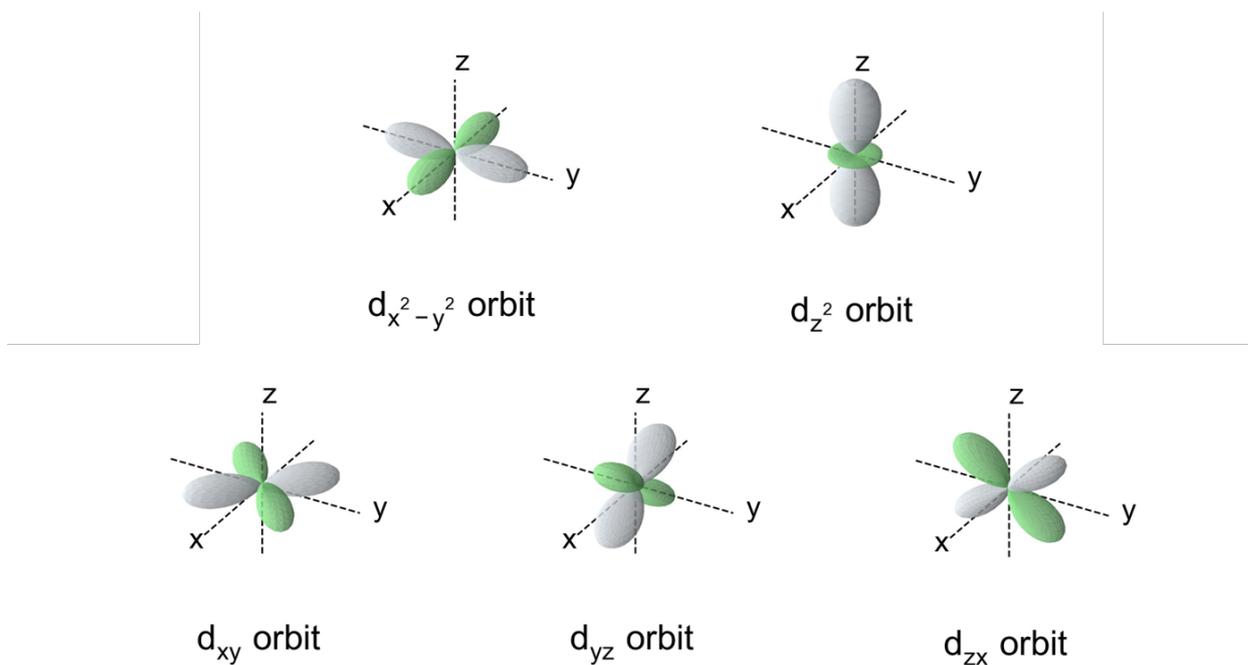


図 2.4: d 軌道の電子軌道

第三項の結晶場のハミルトニアンについては、結晶場の原子 (配位子) と Cr^{2+} の相互作用によって 5D は 5T_2 と 5E に分裂する効果となっている。そのため結晶場を考える必要があり、 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ は四面体場を有し、四面体場の電子配置を用いて座標軸を図 2.3 のように取る。図 2.4 から 5T_2 と 5E の相対的なエネルギー準位の大小は次のように考えられる。

- 5T_2 で表される軌道は d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} が縮退されているものを表しており、3つの電子軌道は xyz の軸上にない。このとき配位子との距離が近づき、相互作用は大きくなる。
- 5E で表される軌道は $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} が縮退されており、2つの電子軌道は xyz の軸上にある。このとき配位子との距離が離れ、相互作用は小さくなる。

以上から $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ の場合は ${}^5T_2 < {}^5E$ となる。また、この結晶場による分裂の効果で大まかなエネルギーギャップを決定しており、 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ の特徴的な吸収/蛍光波長はこの大きさで決まっている。また、この分裂の大きさは結晶場の形で大小関係が決まっており、この大小関係は結晶場分裂パラメータによって表される。この結晶場分裂パラメータ Dq の大小関係は以下ようになる [22]。

$$Dq_{\text{oct}} = -9/4Dq_{\text{tetra}} = 9/8Dq_{\text{cubic}} \quad (2.7)$$

上記の結晶場分裂パラメータは左から八面体場、四面体場、立方体場でのパラメータを表している。また、この結晶場の概念図を図 2.5 に示す。

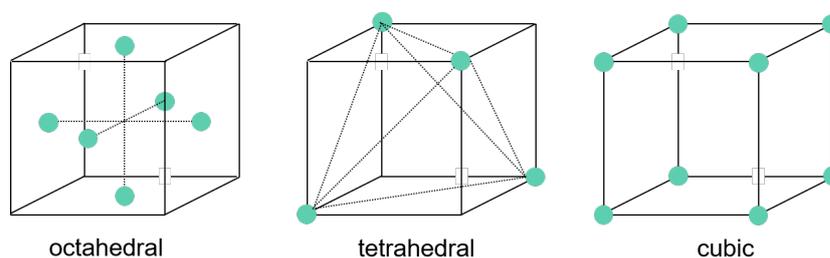


図 2.5: 左から八面体場、四面体場、立方体場の結晶場

式 2.7 のような大小関係が生まれるのは結晶場の原子の位置と原子の数によるものである。この結晶場分裂の強さを表したものとして田辺・菅野ダイアグラム (図 2.6) が存在する [23]。ここで図 2.6 のパラメータについては結晶場強度 Dq の D は錯体によって決まる定数で、中心原子と配位子の電荷との間の距離を a とするとき $1/a^5$ に比例する値である。 q というのは d 軌道関数の中の動径部分を含むパラメータである [24]。ここでパラメータ D と q は常に積として現れるため、 Dq は単一のパラメータとみなすことができる。また、イオンと配位子間のクーロン相互作用を反映する Racah パラメータ B と C であり、パラメータ C/B はレーザーに用いられる遷移金属ではほとんど一定である。ここで B は既知のイオンにおいてほとんどが 1000 cm^{-1} のオーダーである。このように、田辺・菅野ダイアグラムは遷移金属イオンのエネルギー準位構造を近似的に定量解析することが可能である [25]。また、このエネルギーギャップの形成は結晶場フォノンとのカップリングが支配的であり、結晶場フォノンの影響で遷移線はブロードに広がっている。このことを振電遷移 (vibronic

transition) といひ、遷移金属レーザーの広帯域な波長可変特性はこれに起因している。

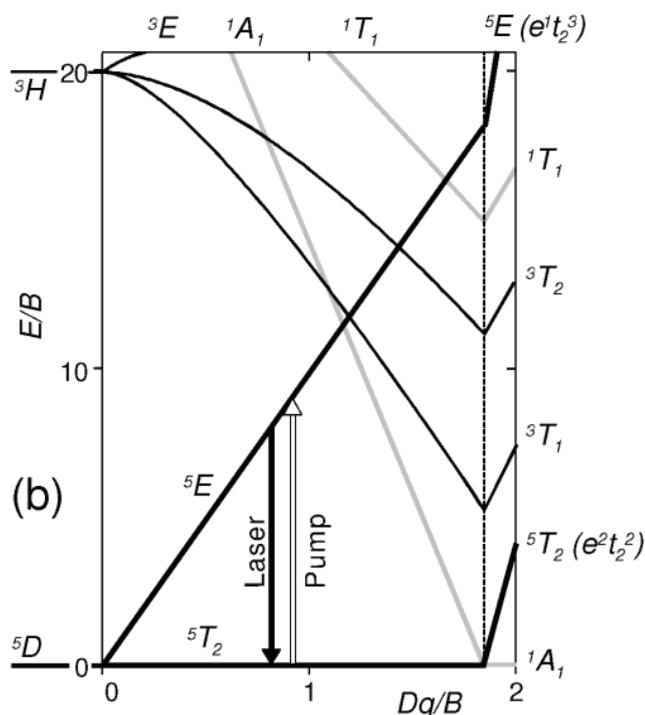
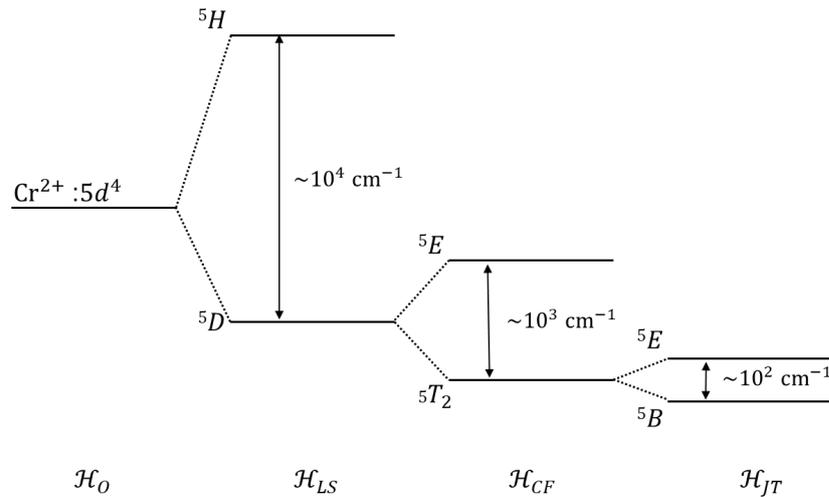


図 2.6: Cr:ZnS の田辺・菅野ダイアグラム [26]

第三項のヤーンテラー効果のハミルトニアンについて、ヤーンテラー効果 (Jahn-Teller effect) は縮退した電子状態にある非直線系分子が歪みによって構造の対称性を低下させ、縮退していたエネルギーを分裂させて安定化する効果のことを言う [17]。Cr²⁺:ZnS の場合には添加イオン (Cr²⁺) と配位子 (ZnS) の電子同士の斥力によって結晶場が歪む。これによって 5T_2 が分裂して 5E と 5B となる [26]。

第四項のスピン軌道相互作用のハミルトニアンについては希土類固体媒質で触れるのでここでは触れないが、遷移金属の場合は軽い元素 (元素番号が小さい) であるためスピン軌道相互作用の影響が小さいことが知られている。そのため、Cr²⁺:ZnSe の場合はスピン-軌道相互作用をスペクトルから確認することはできないが Ti³⁺:Al₂O₃ の基底準位 (2T_2) はこの作用によって分裂を起こしていることが知られている [27]。

上記の効果によるエネルギー準位分裂をまとめると図 2.7 になる。

図 2.7: Cr²⁺:ZnS のエネルギー準位分裂

2.2.1 Cr²⁺:ZnS 利得媒質

この節では Cr²⁺:ZnS の特徴について述べる。Cr²⁺:ZnS(Se) は「中赤外のチタンサファイアレーザー」と呼ばれ、中赤外域において優れた超短パルスレーザー光源、波長可変光源として注目を集めている。

Cr²⁺:ZnS と近い物性を持つ Cr²⁺:ZnSe は 1996 年にはじめて発振が報告された [28]。これらの媒質の光学的特性についてまとめた。

- ZnS(Se) 結晶は四面体場であることから分裂するエネルギーは小さい。このことから Cr²⁺:ZnS(Se) は固体レーザー媒質の中では比較的長波長である中心波長 1.7/2.5 μm で吸収/蛍光を示し、振電遷移の影響で広い帯域幅 1.6-2.1/1.8-3.0 μm で吸収/蛍光を示す。また、結晶場に反転対称性がないため高い断面積、短い寿命時間となる [26]。
- レーザー発振に用いている準位 ($5T_2$ と $5E$) は 5 重項状態となっており、高次の準位は 3 ないし 1 重項となっており、スピン禁制遷移になる。このため、励起状態吸収が抑制されており、無視できるほど小さい [29]。
- ZnS(Se) 結晶の光学フォノンエネルギー (ZnSe: 250 cm^{-1} , ZnS: 350 cm^{-1}) [30] がエネルギーギャップに対して小さいため多フォノン緩和が起きづらく室温での動作が可能であり、その量子効率 Cr²⁺:ZnS(Se) は 80%(100%) と報告されている [30]。

吸収/誘導放出断面積と寿命時間の温度特性を図 2.8 と 2.9 に示す。

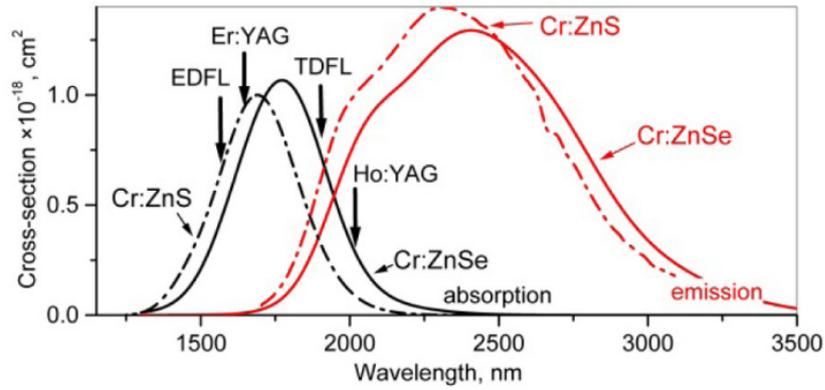


図 2.8: Cr:ZnS(Se) の吸収/誘導放出断面積 [31]

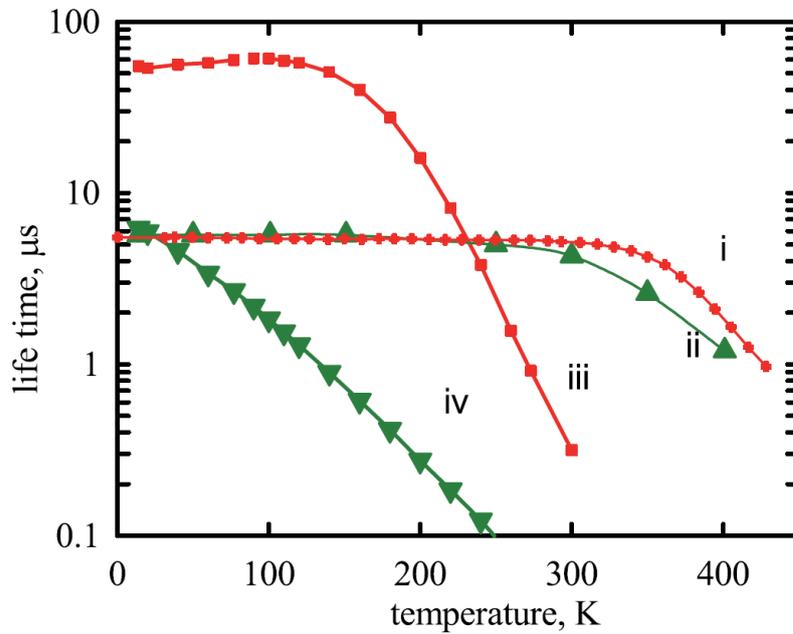


図 2.9: 寿命時間の温度依存性 Cr:ZnSe (i), Cr:ZnS (ii), Fe:ZnSe (iii), Fe:ZnS (iv) 結晶 [30]

さらに $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{Se}$ は中赤外の $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ と呼ばれている。これらの比較を行ったので、物理的特性と光学的特性を以下の表 2.1 にまとめた。

表 2.1: Cr²⁺:ZnS/Se と Ti³⁺:Al₂O₃ 物理的、光学的特性の比較

	Cr ²⁺ :ZnS	Cr ²⁺ :ZnSe	Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃
母材の物理的特性 [32][33]			
熱伝導率 (W/mK)	27	18	27
屈折率 (at λ_{lasing})	2.27	2.45	1.76
熱光学定数 (10^{-6} 1/K)	46	70	12
バンドギャップ (eV)	3.8	2.8	1.76
非線形屈折率 (10^{-20} m ² /W)	90 (at 1.3 μ m)	170 (at 1.8 μ m)	3 (at 0.8 μ m)
光学的特性 [32][27][12]			
ピーク σ_{abs} (10^{-18} cm ²)	1.0	1.1	0.065
ピーク λ_{abs} (μ m)	1.69	1.77	0.50
ピーク σ_{em} (10^{-18} cm ²)	1.5	1.3	0.45
ピーク λ_{em} (μ m)	2.35	2.45	0.78
バンド幅 $\Delta\lambda_{em}/\lambda_0$	0.38	0.37	0.30
蛍光寿命時間 τ (μ s) at 300K	8	8	3

他レーザー媒質との発振波長の比較を以下の図 2.10 に示す。

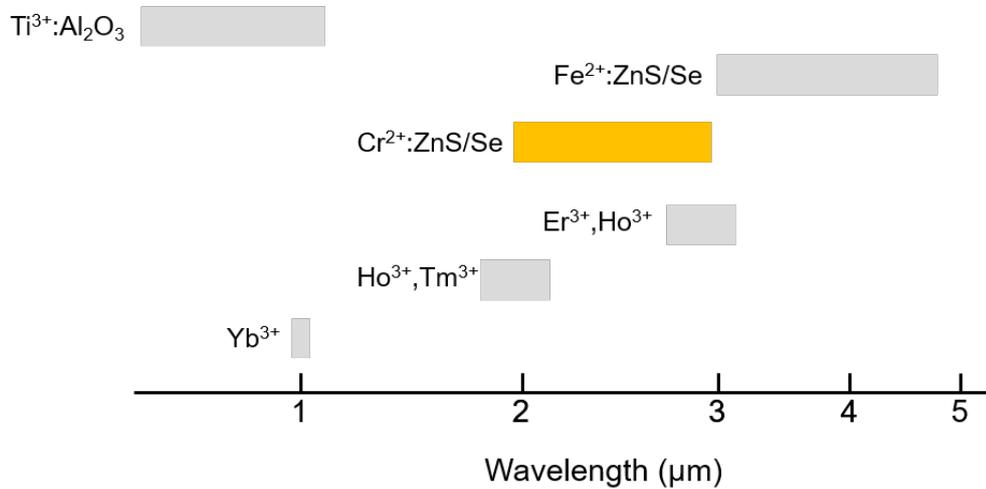


図 2.10: 他レーザー媒質との比較

図 2.10 のように Cr²⁺:ZnS は他媒質 2 μ m と比較しても非常に幅広い帯域で発振が可能である。このことから波長 2 μ m 帯における超短パルスレーザーの開発で注目を集めており [30]、近年では 3 サイクル (23 fs) での 1 オクターブにわたるスペクトル域で発振する超短パルスレーザーが報告されている [34]。

また、開発初期においては単結晶におけるレーザーの開発が多くされていたが、セラミック材料に

においても単結晶と同様の品質のもの開発が可能とされ [35]、カーレンズモード同期の報告もされている [36]。このセラミックにおいても同様の光学的品質を示すことは重要な意味を持っている。なぜならば II-VI 族単結晶の光学的品質を高く育成がすることが困難である一方、化学気相成長 II-VI 族セラミックは低コストで大量生産できるとされているためである [30]。また、セラミック特有の特徴としてランダム疑似位相整合による高調波発生が挙げられる [37]。高調波発生は非線形損失になるため、モード同期発生には不利だがその一方、高調波の利用が可能になる、これを利用した強度ノイズの抑制 [38] などのメリットとなる。

2.3 希土類イオンレーザー

希土類固体媒質は前述したとおり、 $4f$ 軌道間遷移を利用し、 $5s$ 軌道、 $5p$ 軌道によって遮蔽されているためシャープな吸収/蛍光スペクトルになっている。また、ここでの希土類固体媒質の希土類は特に原子番号 58- 71 番 (Ce-Lu) の元素、ランタノイド元素を指している。

ランタノイド系希土類イオンでは結晶中では 3 価の状態安定であることが多い。希土類イオンで発光遷移を起こす、 $4f$ 軌道間遷移の $f-f$ 遷移は $d-d$ 遷移同様に ungrade-ungrade の遷移となっており、ラポルテ禁制となる [11][17]。しかし、実際の希土類固体媒質は強発光体と知られている。これは配位子場の非対称化によって $f-f$ 遷移が一部許容されるためであり、これを説明したのが Judd-Ofelt 理論であり、これを解くことで遷移の確率を計算することができる [39]。遷移金属同様ハミルトニアン観点から考えると希土類固体媒質のハミルトニアンは次のように表される [40]。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_O + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_B \quad (2.8)$$

ここで右辺の項は各電子と原子核の相互作用による非摂動ハミルトニアン (O)、LS 項 (LS)、スピン-軌道相互作用 (SO)、結晶場の影響 (CF)、磁場 (B) によるハミルトニアンとなっている。今回は磁場の影響がない状態で実験を行っているため無視する。また、上式のように遷移金属媒質とハミルトニアンの形成が大きく異なる。これは希土類イオンは遷移金属イオンと比較して重い元素であるため電子間やスピン軌道相互作用が大きくなりやすく、かつ遷移に用いる軌道が遮蔽されているため結晶場の影響を受けづらいからである。

まず、第一項のハミルトニアンについては遷移金属媒質と同様である。

第二項の LS 項について、ここでは第三項のスピン-軌道相互作用を除いた状態で考える。この項は電子相関による項である。どのスペクトル項がもっとも安定 (エネルギーが小さい) か下記のフント則 [40] によって決定できる。

1. もっともスピン多重度の大きい項が基底状態となる
2. 同じスピン多重度の場合、より大きな L 値を持つスペクトル項が安定である
3. S, L が与えられたとき電子が軌道の殻の半分以下をしめるとき最小の J 値を与える項が安定となり、半分以上をしめるとき最大の J 値を与える項が安定となる。

軌道角運動量の総和を示す全軌道角運動量 (L)、スピン角運動量の総和を示す全スピン角運動量 (S) と

呼ぶ。ここで L と S は添加イオンの電子配置によって決まる。今回の実験で用いた Tm^{3+} ($[\text{Xe}]4f^{12}$) と Yb^{3+} ($[\text{Xe}]4f^{13}$) の場合を例に挙げてみる。 Tm^{3+} の電子配置は $[\text{Xe}]4f^{12}$ だが $4f^{12}$ に注目して考える。全スピン角運動量 (S) は矢印をスピンの見立てて図 2.11 のように示す。ここでスピン磁気量子数の値は上向きのスピンの $+1/2$ 、下向きのスピンの $-1/2$ と与えられる。パウリの排他律に基づいて f 軌道を埋めていくと 12 個の電子が図 2.11 のように埋まる。ここで S の値はスピン磁気量子数の総和で求められるので Tm^{3+} の場合は $S=1$ となる。また、全角運動量 (L) は軌道が持つ磁気量子数と埋まっている軌道の数によって決まり、 Tm^{3+} の場合では $L=5$ と決まる。同様に Yb^{3+} ($[\text{Xe}]4f^{13}$) の場合は $S=1/2$ 、 $L=3$ となる。

磁気量子数	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
4f軌道							
$\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
$\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

図 2.11: 全軌道角運動量と全スピン角運動量

ここでこれらの L, S と J 値を用いて $^{2S+1}L_J$ と表すような記号を項記号 (term symbol) といい、スピン多重度はこの記号内の $(2S+1)$ によって決まる。つまり、フロント則によれば左肩の数字が大きいと低エネルギーになる。また、 L 値は $L=0, 1, 2, \dots$ について S, P, D, \dots と書かれていき、同じスピン多重度であるならこの値が大きいほど低エネルギーとなる。これらのことから各希土類イオン基底準位がわかり、 Tm^{3+} の場合はもっとも大きなスピン多重度である $(2S+1)=3$ かつ、もっとも大きな L 値は $L=5$ の H なので 3H が基底準位となる。同様に Yb^{3+} は 2F が基底準位となり、 $2S+1$ と L の値によってエネルギー準位が形成されている。

第三項のスピン軌道相互作用について、第二項で述べた J 値というのがこの作用を表す。スピン軌道相互作用とは、定性的には電子の軌道運動による磁場とスピンで生まれる磁場の相互作用である [40]。これはスピン角運動量と軌道角運動量によって決まっており、それぞれの総和である S と L によってスピン軌道相互作用の J 値が決まる。 J 値は $|L-S|$ (電子が核の半分以下をしめるとき)、 $|L+S|$ (電子が核の半分以上をしめるとき) となり、例えば Tm^{3+} の場合は $1+5=6$ となり、フロント則からその最大値である $J=6$ の 3H_6 が基底準位とわかる。また、同様に Yb^{3+} の場合は $^2F_{7/2}$ が基底準位となり、それぞれの準位はこの J 値の大小によって分裂している。ここまでの第二、三項についてまとめたものを Dieke ダイアグラム (図 2.12) といい、実験的にそれぞれの希土類イオンの準位がまとめられている。

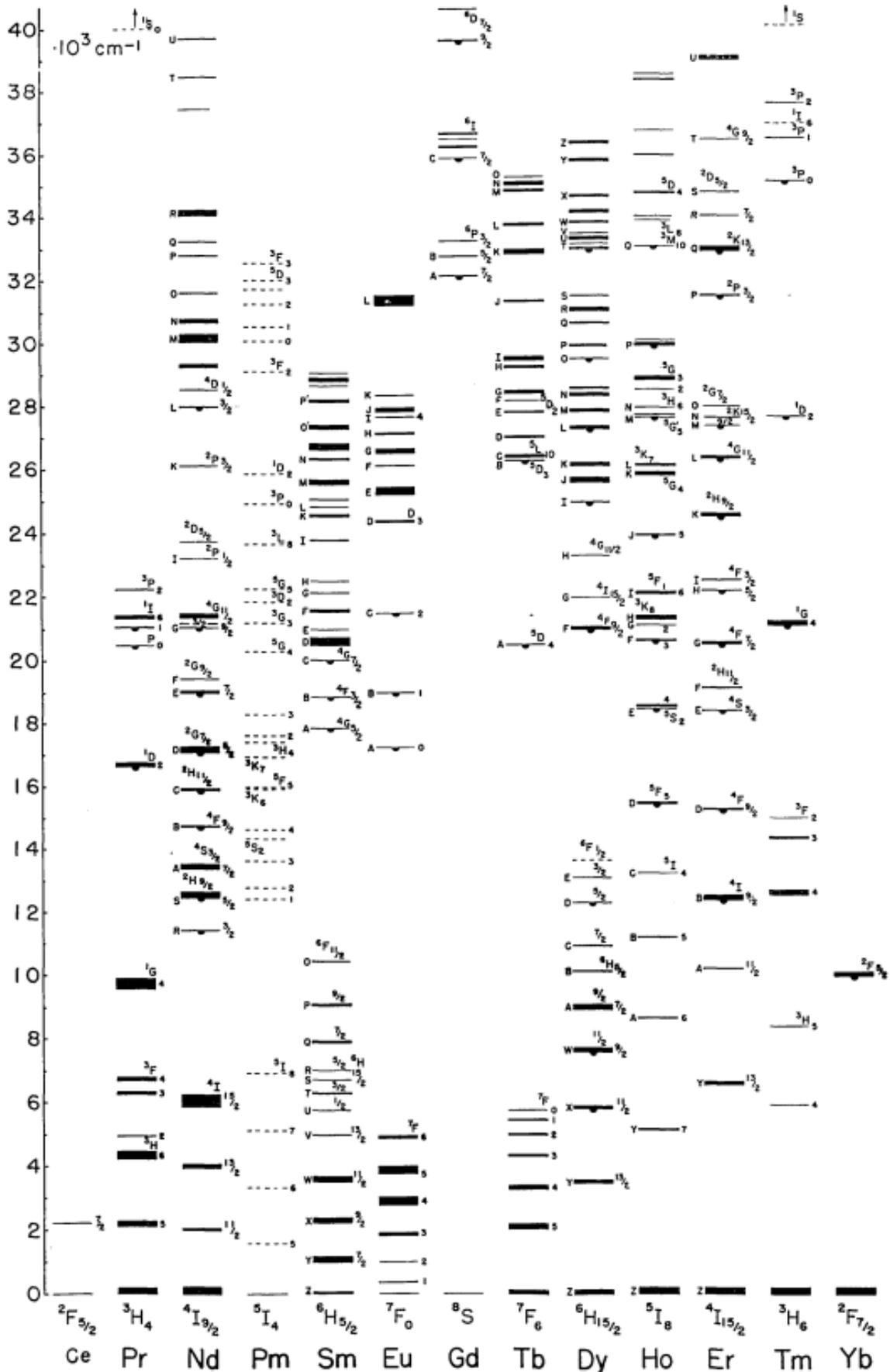


図 2.12: Dieke ダイアグラム [41]

第四項は結晶場の電場によって引き起こされるシュタルク分裂 (Stark splitting) によるシュタルク準位 (Stark level) が支配的となって微細な準位を形成する。シュタルク効果による分裂は J が整数の場合 $(2J+1)$ 、半整数の場合は $(J+1/2)$ に分裂することが知られている [22]。また、結晶場による影響と関連して、結晶場のフォノンとのカップリングではフォノンサイドバンドと呼ばれる遷移線が生まれること [42]、さらに遷移金属レーザーよりは小さいが振電遷移の影響も受け、スペクトル線がわずかに $(40-50 \text{ cm}^{-1})$ 広がる [43]。

上記の効果によるエネルギー分裂をまとめると図 2.13 になる。ここで一部のエネルギー準位は省略している。

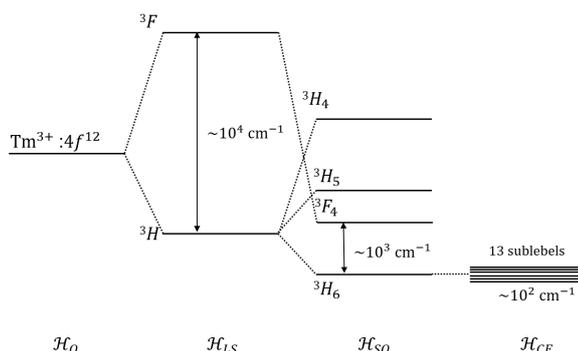
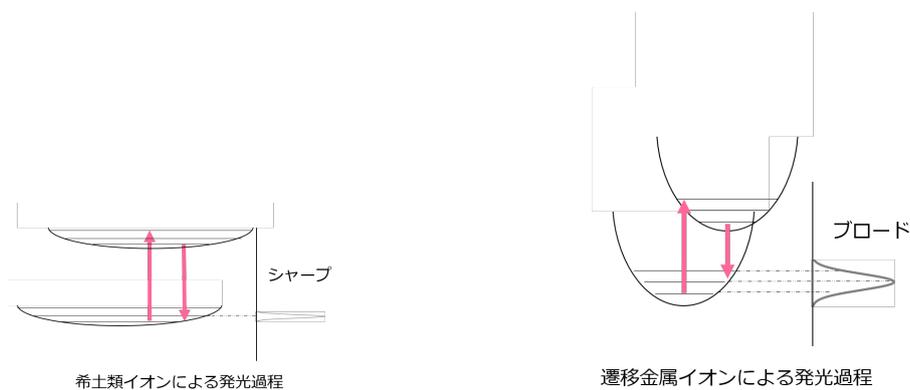


図 2.13: 希土類のエネルギー準位形成

また前述の通り $f-f$ 遷移は遮蔽されているため配位構造の違いが遷移に及ぼす影響が小さい。このため、基底状態と励起状態の構造変化による影響が小さくなり、吸収と蛍光波長のずれが小さくなる。この吸収と蛍光波長の違いをストークスシフト (stokes shift) と呼ぶ。また、ストークスシフトが小さいことから発光スペクトルの半値幅が狭くなり、この状態を small offset (図 2.14) と呼ぶ [44]。また、small offset であるため、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の交差が起きづらい。したがって、無輻射遷移が起きづらい機構となっている。



(a) 希土類イオンによる発光過程

(b) 遷移金属イオンによる発光過程

図 2.14: 各添加イオンにおける発光過程

2.3.1 $Tm^{3+} : Lu_2O_3$ 利得媒質

Tm^{3+} は 1 光子による励起で 2 光子の発光が可能な量子効率 1 を超える励起過程が存在する。これは 3H_6 から 3H_4 に励起されたのちに、 3H_4 から 3F_4 へ非放射緩和される際に隣接する Tm^{3+} イオンへエネルギーが譲渡され、エネルギーを受け取ったイオンは 3H_6 から 3F_4 へと励起される (図 2.15(a))。この過程を交差緩和 (cross relaxation) と呼ぶ。またこの励起過程では高出力な AlGaAs LD を用いて励起が可能である。しかし、この交差緩和の効率を上げるために添加イオン同士の距離を十分に近接させるために高濃度添加が必要となる。これに対して今回の実験では励起機構として in-band 励起を用いた (図 2.15(b))。in-band 励起はレーザー上準位に直接励起するため量子欠損が少なく、高濃度添加が不要であるといった利点がある。

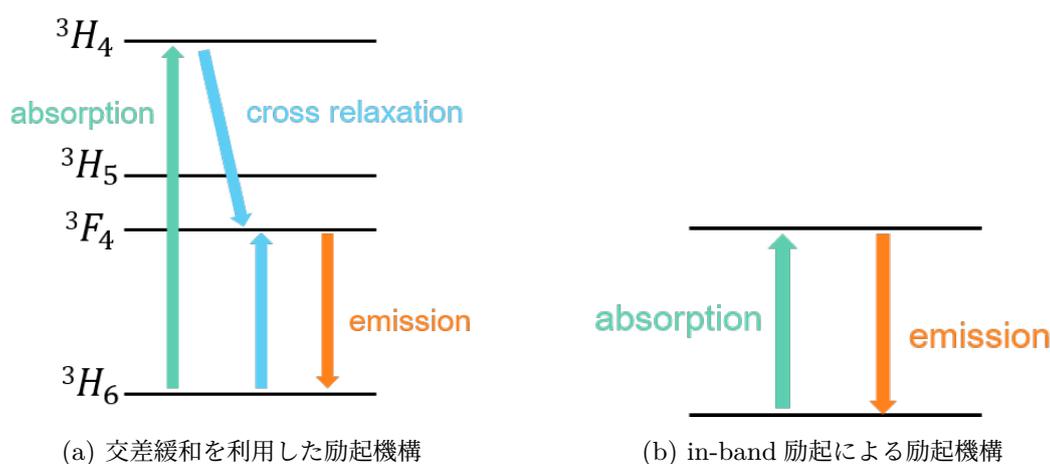
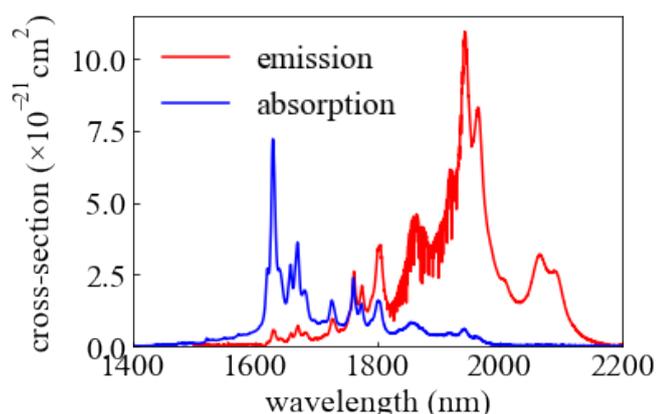


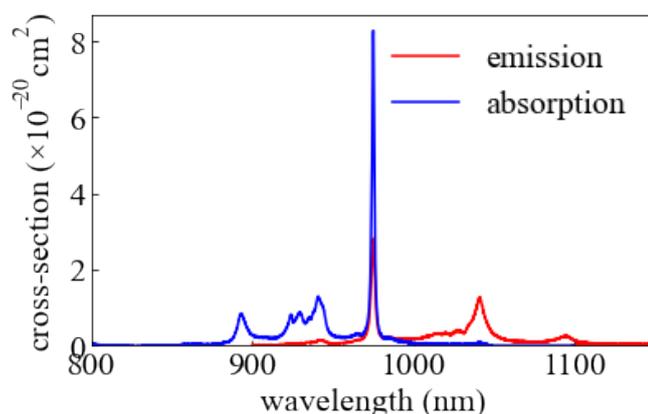
図 2.15: 代表的な Tm^{3+} イオンによる励起機構

また、4f 電子の数が 7 未満のイオンは (Ce-Gd) は原子番号が大きくなるほど電子とフォノンとのカップリングが弱くなり、7 以上のイオン (Tb-Yb) は原子番号が大きくなるほど電子とフォノンとのカップリングが大きくなることが知られている [43][45]。このため、元素番号の大きい Tm^{3+} は振電遷移によって同じ波長 2 μ 帯で発振する Ho^{3+} 媒質と比較してより広いスペクトルを示す。また、母材に使われている Lu_2O_3 はキュービックセスキオキサイド (cubic sesquioxide) と呼ばれるものの一種である。融点が 2400 $^{\circ}C$ 以上であることから大型の結晶の作成が難しいといった問題点はあるが、一般に熱伝導率が高いことや酸化物媒質の中では最大フォノンエネルギーが小さいことが知られており、高効率なレーザー動作が可能である。そのため、レーザーのホスト材料として注目されている [46]。また、立方晶であることからセラミックによる作成が可能で低い焼結温度でレーザー媒質の生成が可能である。また、 Tm^{3+} のホスト材料として用いると水の吸収を避けた波長に発光ピークを持ち、 $Tm^{3+} : Lu_2O_3$ の吸収/誘導放出断面積を図 2.16 に示す。これによってモード同期時のスペクトル広がりや水の吸収の制限を受けづらくなる。そのため固体材料媒質として超短パルス発振のスペクトル広帯域化に向いている [47]。

図 2.16: $\text{Tm}^{3+} : \text{Lu}_2\text{O}_3$ の吸収/誘導放出断面積

2.3.2 $\text{Yb}^{3+} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ 利得媒質

Yb^{3+} はエネルギー準位が $^2F_{7/2}$ と $^2F_{5/2}$ しか存在せず、シュタルクサブレベルも最大の場合でも $^2F_{7/2}$ に 4 つ、 $^2F_{5/2}$ に 3 つしか存在しない単純な構造である。他の準位の影響がないため分光的研究も盛んにされており、隣接した二つの励起イオンによる相互作用による緑色の発光 [48] やフォノンとの相互作用を利用した $1.4 \mu\text{m}$ の発光 [49] などの興味深い報告がされている。2 準位しか存在しないことから ESA など他準位への遷移が存在せず消光が少なく、in-band 励起で発振し量子欠損が小さいことより高効率な発振に向いている。また、高出力な InGaAs LD を用いて励起可能といった点から高出力レーザーや産業用レーザーとしても注目を集めている。また、原子番号が大きく振電遷移の影響が大きいことから同じ波長 $1 \mu\text{m}$ 帯希土類レーザーの Nd^{3+} と比べブロードなスペクトルとなっており、吸収/誘導放出断面積を図 2.17 に示す [50]。これを母材に使われている Sc_2O_3 は Lu_2O_3 同様セスキオキシドの一種であり、熱伝導率が高く最大フォノンエネルギーも小さい。

図 2.17: $\text{Yb}^{3+} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ の吸収/誘導放出断面積

また、 $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 両利得媒質の特性を表 2.2 にまとめる。

表 2.2: Tm³⁺:Lu₂O₃/Yb³⁺:Sc₂O₃ 物理的、光学的特性のまとめ

	Tm ³⁺ :Lu ₂ O ₃	Yb ³⁺ :Sc ₂ O ₃
母材の物理的特性 [50][51][52][53]		
熱伝導率 (W/mK)	12.5	16.5
屈折率 (at 2.1 μm)	1.93	1.94
$n_2@532 \text{ nm}$ ($10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$)	0.86	1.15
光学的特性 [50][47]		
ピーク σ_{ab} ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	0.72	8.3
ピーク λ_{ab} (μm)	1.63	0.975
ピーク σ_{em} ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	1.04	2.81
ピーク λ_{em} (μm)	1.95	0.975
蛍光寿命時間 τ (ms) at 300K	3.8	0.8

2.4 固体レーザーの発振特性

固体レーザーはその共振器構成の単純さから自由度の高いレーザーの一つとされている。

反転分布媒質が長さ l のファブリペロー型光共振器に配置された場合を考察する。ここで光波の電界として

$$E(t) = E_0 e^{j(\omega t - kz)} \quad (2.9)$$

が与えられる。このとき E_0 は光波の電界振幅、 ω は角周波数である。また、波数 k は一般に複素数であり、

$$k = k_0 + \Delta k + j \frac{\gamma(\nu) - \alpha}{2} \quad (2.10)$$

と与えられる。このとき伝搬定数 $k_0 = 2\pi/\lambda$, Δk は分散による波数の変化分、 $\gamma(\nu)$ は利得係数、 α は損失による吸収係数である。共振器内部で発生した電界 E_s は出力結合鏡で一部外部に取り出される。このときの透過光 E_t は

$$\begin{aligned} E_t &= E_s t e^{-jkl} \{1 + r_1 r_2 e^{-2jkl} r_1^2 r_2^2 e^{-4jkl} + \dots\} \\ &= \frac{t e^{-j(k_0 + \Delta k)l} e^{[\gamma(\nu) - \alpha]l/2}}{1 - r_1 r_2 e^{-2j(k_0 + \Delta k)l} e^{[\gamma(\nu) - \alpha]l}} E_s \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。ここで r, t はそれぞれ電界に対する反射率と透過率である。上式の分母が 0 になるとき透過光は最大となり発振状態に対応する。この場合を実数部、虚数部に分けて整理すると発振条件は

$$\begin{aligned} r_1 r_2 e^{[\gamma(\nu) - \alpha]l} &= 1 \\ 2(k_0 + \Delta k)l &= 2m\pi \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (2.12)$$

式 2.12 を用いてレーザーの発振しきい値において、往復利得 γ_{th} は以下のように表せる。

$$\gamma_{th}(\nu) = 2\alpha l - \ln R_1 R_2 \quad (2.13)$$

これは利得と損失が釣り合っていることを表している。 α は媒質による回折や吸収損失を表し、 R は光強度に対する反射率を示す。一般的に $R_1 = 1$ と近似され、 $-\ln R_2 \simeq T$ (取り出し鏡透過率) とできる。また、 L_i を共振器の往復損失とすると $2\alpha l \simeq L_i$ と近似できる。また、往復利得を γ としたとき小信号利得は $2g_0 l$ と表せ、4 準位系では g_0 は以下となる。

$$g_0 = \eta \frac{\sigma \tau_f}{h\nu_L V} P_{in} \quad (2.14)$$

ここで η はスローブ効率、 σ, τ_f はそれぞれ利得媒質の誘導放出、蛍光寿命時間、 ν はレーザー周波数、 V は利得媒質の大きさ、 P_{in} は入射パワーである。

次に光子密度の変化を考えると、初期値 $\phi(0)$ は光共振器を往復した後、時間的に

$$\phi(t) = \phi(0) \exp(-t/\tau_c) \quad (2.15)$$

で減衰する。ここで τ_c は共振器寿命と呼び

$$\tau_c = 2nl/c(2\alpha l - \ln R_1 R_2) \simeq 2nl/c(L_i + T) \quad (2.16)$$

となり、発振しきい値での反転分布密度 N_t は

$$N_t \simeq (L_i + T)/2\sigma l \quad (2.17)$$

と表せる。この式からわかる通り、取り出し鏡透過率 T が大きくなると反転分布密度 N_t も大きくなることがわかる。また、共振器長より共振が許される縦モードが決まっており、式 2.12 を用いて

$$\nu_m = mc/2nl \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.18)$$

と与えられる。

2.4.1 最適出力結合率

今共振器内を進行している光の強度を I_c とすると

$$\gamma(\nu) = \frac{\gamma_0}{1 + 2I_c/I_s} \quad (2.19)$$

と表せる。 I_s は飽和光強度を示しており 4 準位系では $I_s = h\nu/\sigma\tau_f$ である。また、レーザー出力は上式と 2.13 を利用することで

$$P_o = I_c AT = \frac{I_c AT}{2} \left\{ \frac{2g_0 l}{(L_i + T)} - 1 \right\} \quad (2.20)$$

と表せる。 A はレーザー光のモード断面積である。レーザー出力と透過率の関係を図 2.18 に示す。

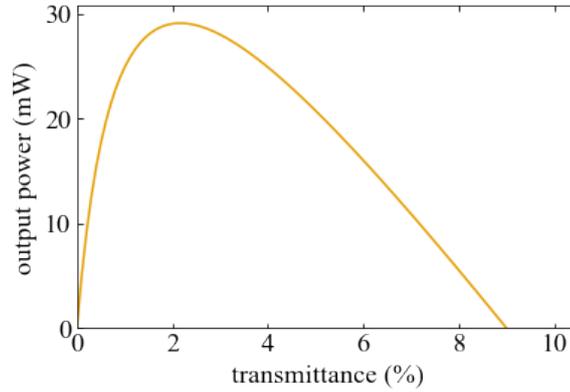


図 2.18: レーザー出力の出力鏡透過率特性

$$I_s = 1245 \text{ J/cm}^2 \text{ s}, \quad A = 0.01 \text{ cm}^2, \quad L_i = 1.0\%, \quad g_0 l = 5.0\%$$

レーザー出力を最大にする最適透過率 T_{opt} は $\partial P / \partial T = 0$ より

$$T_{opt} = \sqrt{2g_0 l L_i} - L_i \quad (2.21)$$

と求められる。また、これより最適結合条件におけるレーザー出力は以下のように表せる。

$$P_{o,opt} = \frac{I_s A}{2} (\sqrt{2g_0 l} - \sqrt{L_i})^2 \quad (2.22)$$

また、4 準位系における損失 L_i は取り出し鏡の反射率 R と入力パワー P_{in} との関係は式 2.132.14 より

$$-\ln R = (2\eta / I_s A) P_{in} - L_i \quad (2.23)$$

となる。この式からミラーの反射率とレーザー発振しきい値が図 2.19 が求められ、その切片が損失を表す。

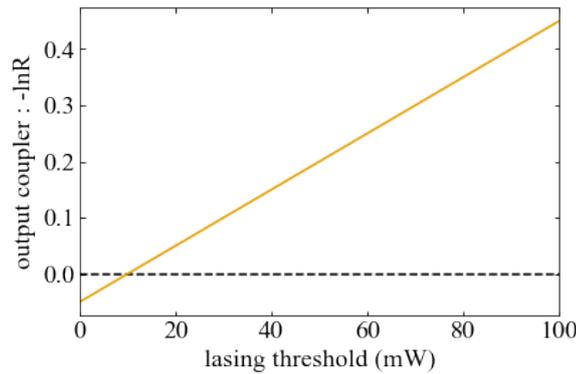


図 2.19: レーザー発振しきい値と取り出し鏡反射率の関係 ($L_i=0.05$)

また、スロープ効率 η を用いてレーザーの出力特性は

$$P_O = \eta_{\text{slope}}(P_{\text{in}} - P_{\text{th}}) \quad (2.24)$$

と表せる。これより発振しきい値を超えたら図 2.20 に示すようにレーザーの入射パワーに対してレーザー出力は線形に増加することがわかる。

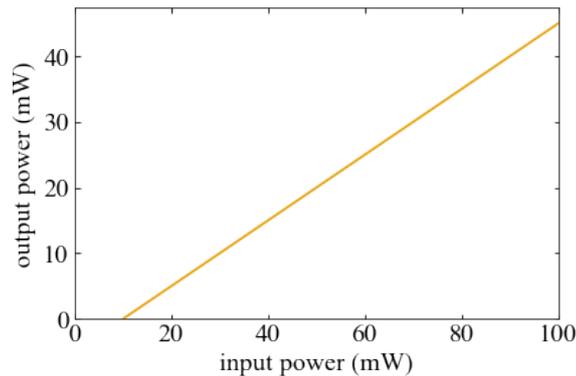


図 2.20: レーザーの出力特性 ($\eta = 0.5, P_{\text{th}} = 10 \text{ mW}$)

また、 η_{slope} を詳細に表すと

$$\eta_{\text{slope}} = \eta_q \eta_{\text{stokes}} \eta_a \eta_m \eta_{\text{oc}} \quad (2.25)$$

と表せる。 η_q は量子効率を表し吸収された光子数に対してレーザー発振にかかわる原子数でマルチフォノン緩和やアップコンバージョン等による緩和はこの項に入る。 η_{stokes} はストークス効率で励起光のエネルギー $h\nu_p$ とレーザー光のエネルギー $h\nu_L$ の比として $\eta_{\text{stokes}} = \nu_L/\nu_p$ で表せる。 η_a は励起吸収率で入射された光子数に対して吸収された光子数の割合を示している。 η_m はモードマッチ効率でレーザー光と励起光の空間的なオーバーラップの割合を示している。最後に η_{oc} は出力結合率で共振全体に対する出力結合鏡の透過率の割合の $T/(L_i + T)$ となる。 η_{oc} の項から一般にスロープ

効率 η は取り出し鏡透過率 T を大きくすると最大スローブ効率 $\eta_0 = \eta_q \eta_{\text{stokes}} \eta_a \eta_m$ に漸近していくことがわかる。スローブ効率 η と取り出し鏡透過率 T を用いて損失 T と最大スローブ効率 η_0 を求めることができ、以下の式で表せる [29]。

$$\frac{1}{\eta_{\text{slope}}} = \frac{1}{\eta_0} \left(1 + \frac{L_i}{T} \right) \quad (2.26)$$

スローブ効率 η_{slope} と出力鏡の透過率 T の関係を図示したものが図 2.21 となり、 η_0 に漸近していくことがわかる。

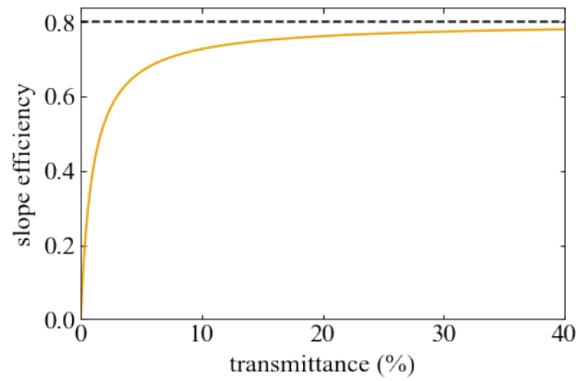


図 2.21: スローブ効率と取り出し鏡透過率の関係 ($\eta_0 = 0.8, L_i = 0.01$)

2.4.2 多モード発振

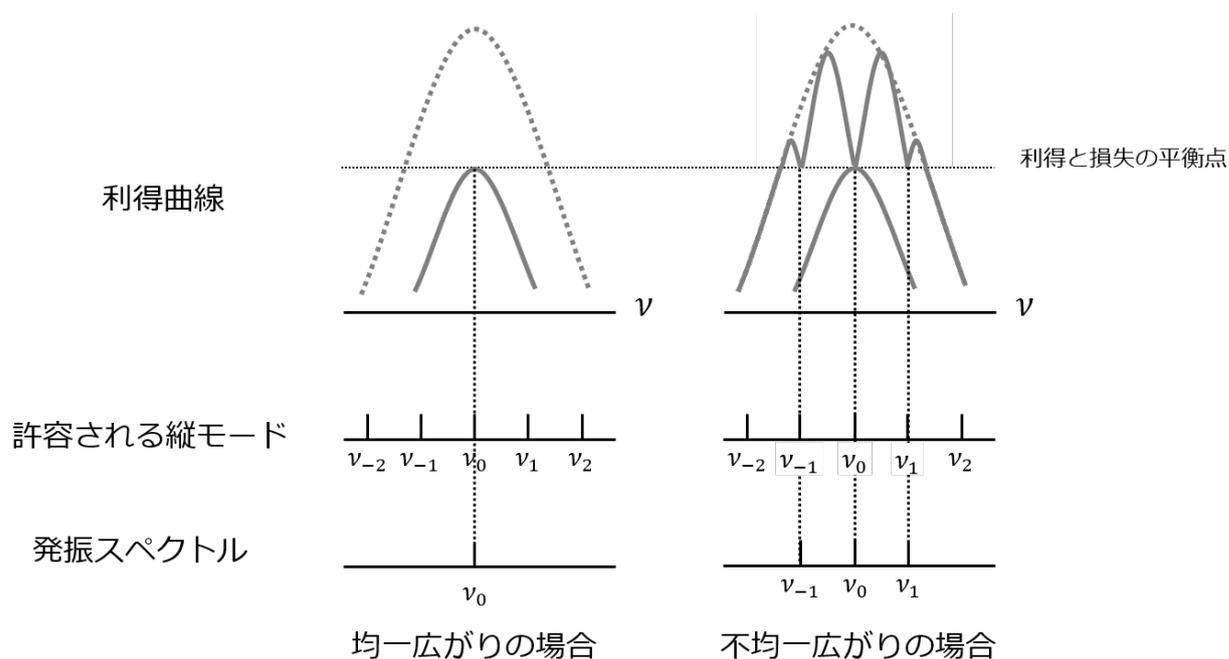


図 2.22: 多モード発振の概念図

レーザー共振器では、式 2.18 を満たす条件で共振器長に依存した多数の縦モードが存在する。この縦モードに対してレーザー発振する波長を考える。以下、均一広がりを持つ媒質の場合と不均一広がりを持つ媒質の場合を議論する。まず、均一広がりを持つレーザーの場合を考える。図 2.22 左に概念図を示す。励起強度を上げていく場合を考える。励起強度を上げていくと利得と損失が釣り合うところで反転分布が形成される (実線)、このときさらに励起強度を上げると利得は点線部まで利得は高くなるが、いずれ利得と損失が釣り合平衡状態に到達する (実線)。最初にレーザー発振しきい値に到達した周波数 ν_0 で発振が開始される。実際は点線部まで利得曲線が変化することはなく励起をさらに増加させてもレーザー発振中は反転分布がクリップされているため、利得曲線は変化しえない。また、均一広がりの場合全原子を同一とみなしているため、全体が均一に飽和されるためしきい値における利得曲線としきい値以上の利得曲線は同一のものになっている。つまり、理想的な均一広がりを持つレーザーでは、発振は単一周波数でのみ生じることとなる。

第二に不均一広がりを持つレーザーの場合を考える。図 2.22 右に概念図を示す。各々の原子が完全に独立だと考える。励起が開始されると利得と損失の平衡点に達したとき周波数 ν_0 で発振が開始される。さらに励起すると反転分布が増加し利得が大きくなるが均一広がりとは異なり、不均一に飽和が起きるため共振器で許された縦モードで発振する。このとき許容された縦モードのみがレーザー発振に寄与し、利得曲線の一部が谷のようになる現象をホールバーニングと呼ぶ [54]。

第 3 章 非線形光学効果

レーザーの出現により時間的・空間的に光のエネルギーを集中させることが可能になり、インコヒーレントな光源では観測できなかった様々な現象が観測できるようになった。レーザー出現以前に知られていた直進、反射、屈折、散乱、吸収、発光などといった現象は線形光学現象と呼ばれる。これを扱う光学の分野を線形光学という。ここで線形であるとは、光に対する物質の応答が線形、すなわち光電場 \mathbf{E} に比例しているということの意味している。しかし、光電場が大きいときには非線形は応答が顕著に表れ光電場によるべき級数展開で以下のように表すことができる [55]。

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) \dots \\ &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \dots \\ &= P^L + P^{NL} \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで $\chi^{(1)}$ は線形感受率であり、

$$P^L = P^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (3.2)$$

は線形分極と呼ばれる。これに対して分極の光電場に対する線形な応答からのずれを表す

$$P^{NL} = P^{(2)} + P^{(3)} \dots \quad (3.3)$$

は非線形分極と呼ばれる。非線形分極のうち電場の n 乗に比例する項

$$P^{(n)} = \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n(t) \quad (3.4)$$

は n 次の非線形分極と呼ばれ、比例係数 $\chi^{(n)}$ は n 次の非線形感受率と呼ばれる。一般に $\chi^{(n)}$ は $(n+1)$ 階テンソルであり、複素数で記述される。この実部が記述するのは物質との相互作用においてエネルギーのやり取りを行さない過程であり、受動光学過程と呼ばれる。一方虚部が記述するのはエネルギーのやり取りを行う能動光学過程と呼ばれる [56]。ここで非線形光学過程と非線形感受率の対応の一部を表 3.1 に示す。この節では本論文に関連して非線形感受率の基本的性質、二光子吸収、二光子誘導放出、光カー効果、自己位相変調について取り扱う。

表 3.1: 非線形感受率と対応する非線形光学過程

入力	出力	非線形感受率	非線形光学過程
受動光学過程 (非線形感受率の実部)			
ω	ω	$\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$	線形分散
ω_1, ω_2	$\omega_3 (= \omega_1 + \omega_2)$	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	和周波発生 第二高調波発生 ($\omega_1 = \omega_2$)
ω_1, ω_2	$\omega_3 (= \omega_1 - \omega_2)$	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, -\omega_2)$	差周波発生
$\omega, 0$	ω	$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	ポッケルス効果
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	$\omega_4 (= \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$	$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	四光波和周波混合 第三高調波発生 ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$)
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$	光カー効果、自己位相変調
能動光学過程 (非線形感受率の虚部)			
ω	ω	$\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$	線形吸収/増幅 ($\omega \simeq \omega_{10}$)
ω_1	ω_2	$\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$	ラマン散乱 ($ \omega_1 - \omega_2 \simeq \omega_{10}$: optical phonon) ブルリアン散乱 ($ \omega_1 - \omega_2 \simeq \omega_{10}$: acoustic phonon)
ω_1, ω_2	ω_1, ω_2	$\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$	非縮退二光子吸収 ($\omega_1 + \omega_2 \simeq \omega_{10}$) 縮退二光子吸収 ($\omega_1 = \omega_2 \simeq 1/2\omega_{10}$)
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$	吸収飽和
ω_1, ω_2	ω_1, ω_2	$\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$	非縮退二光子誘導放出 ($\omega_1 + \omega_2 \simeq \omega_{10}$) 縮退二光子誘導放出 ($\omega_1 = \omega_2 \simeq 1/2\omega_{10}$)

3.1 非線形感受率の基本的性質

3.1.1 非線形感受率の対称性

ここでは非線形感受率 χ はテンソルであるから媒質の反転対称性に由来する制限がある。ある媒質が反転対称性を持つとは、ある媒質をある点 (対称中心) にして反転操作を加えても媒質の性質が変化しないことをいう。NaCl や Si などの結晶や真空など反転操作によって原子の位置が変わらない場合はもちろん空気やガラスといった乱雑媒質において光学的性質は一様で等方的となるため、反転操作によって性質が変化しない。このような反転対称性のある媒質では反転操作に対して $\chi^{(n)}$ も不変である。 $\chi^{(n)}$ も不変であるのに対して分極 $\mathbf{P}^{(n)}$ 、電場 \mathbf{E} は反転操作に対して $\mathbf{P}^{(n)} = -\mathbf{P}^{(n)}$ 、 $\mathbf{E} = -\mathbf{E}$ のように変化する。したがって反転操作によって

$$-\mathbf{P}^{(n)} = (-1)^n \epsilon_0 \chi^{(n)} \mathbf{E}^n \quad (3.5)$$

となる。これと反転前の元の式

$$\mathbf{P}^{(n)} = \epsilon_0 \chi^{(n)} \mathbf{E}^n \quad (3.6)$$

の辺々に足し合わせることで

$$0 = ((-1)^n + 1) \epsilon_0 \chi^{(n)} \mathbf{E}^n \quad (3.7)$$

となり $\epsilon_0 \neq 0, \mathbf{E}^n \neq 0$ なので反転対称性のある媒質においては偶数の n に対して $\chi^{(n)} = 0$ となることがわかる。この $\chi^{(2k)} = 0$ (k は実数) の時は非線形光学現象は起きない。これらの結論から、反転対称性のない媒質において最低次は 2 次となり反転対称性のある媒質では 3 次の非線形光学効果が最低時となる。

3.1.2 非線形感受率の複素性

一般に媒質に損失がなければ $\chi^{(n)}$ は実数、損失があれば複素数となり共鳴に近いほど虚数部の寄与が大きくなる。非線形感受率の実部 $\chi_r^{(n)}$ は分散に寄与して光の伝搬特性を変化させる。これに対して非線形感受率の虚部 $\chi_i^{(n)}$ はエネルギー授受に寄与し、正の値を取るなら吸収、負の値を取るなら増幅を表す。また、この虚部と実部の間には線形感受率同様 Kramers-Kronig の関係が成り立ち、例えば 2 次の場合は次のように表せる [57]。

$$\begin{aligned} \text{Re}[\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)] &= -\frac{1}{\pi} \text{P.V.} \int d\omega'_2 \frac{\text{Im}(\chi^{(2)}(\omega_1, \omega'_2))}{\omega'_2 - \omega_2} \\ \text{Im}[\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)] &= \frac{1}{\pi} \text{P.V.} \int d\omega'_2 \frac{\text{Re}(\chi^{(2)}(\omega_1, \omega'_2))}{\omega'_2 - \omega_2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

3.2 二光子吸収

二光子吸収 (Two-photon absorption: TPA) と後述する二光子誘導放出は 1929 年 M. Göppert により提案された [58]。彼女の名前にちなんで二光子吸収の単位は GM ($=10^{-50} \text{cm}^4 \text{sec}$) と慣例的に呼ばれている。二光子吸収によって励起された蛍光が 1961 年に $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ で初めて観測された [59]。その後、現在に至るまでに二光子顕微鏡にむけた有機分子材料の開発などで二光子吸収の研究が盛んにおこなわれてきた。

二光子吸収は大きく分けて 2 つの種類に分けることができる。縮退した二光子吸収 (図 3.1(a)) と縮退していない二光子吸収 (図 3.1(b)) が存在する。縮退二光子吸収は同じ周波数 ω の光子 2 つが同時に吸収される過程であり、 $2\hbar\omega = E_e - E_g$ となる。非縮退二光子吸収は別の周波数 ω_p, ω_e の光子 2 つが同時に吸収される過程であり、 $\hbar\omega_p + \hbar\omega_e = E_e - E_g$ となる。また、ここで図 3.1 中の点線で書かれた中間準位は仮想のものである。

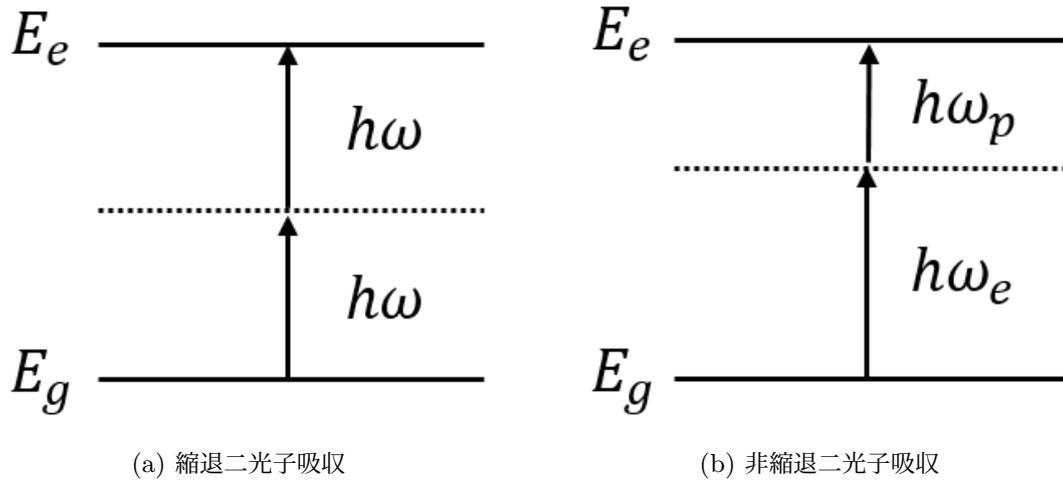


図 3.1: 二光子吸収の概略図

ここでは前者の縮退二光子吸収について解説する。二光子吸収を含めた光の吸収は光強度 I を用いて以下のように表せる。

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (3.9)$$

ここで α は線形吸収係数、 β は二光子吸収係数である。また、この二光子吸収係数と二光子吸収断面面積などとの関係を表 3.2 に示す。

表 3.2: 縮退二光子吸収に関する係数 [60]

二光子吸収係数	$\beta = \frac{3\pi}{\epsilon_0 n^2 c \lambda} \text{Im}[\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)]$
二光子吸収断面面積	$\sigma_2 = \frac{\hbar \omega \beta}{N}$

この表 3.2 が示す通り、二光子吸収は 3 次の非線形感受率の虚部によるもので能動光学効果の一つである。また、媒質とエネルギーの授受が行われるため、媒質のエネルギー準位と密接に関係している。そのため二光子吸収にはエネルギー準位に対応した波長でピークが現れ、ピークが外れると吸収強度は著しく落ちる。ここでエネルギー準位について一光子吸収 (One-photon absorption: OPA) の遷移確率をそのまま適応できるわけではないことに注意したい。ラポルテの選択則より一光子吸収は上準位と下準位のパリティは異ならなければいけない。二光子吸収の場合は中間準位が存在するため同じパリティを持つ準位間でのみ遷移が許される [61]。しかし、どちらの過程も同じ遷移双極子モーメントが関わってくるため遷移のピーク位置は一致する [62]。また、これらの二光子吸収と一光子吸収断面面積の大きさについても先行研究を調査したところ正の相関がみられた、これを補足 B に示す。二光子吸収断面面積の研究は有機色素で行われていることが多く一部の有機色素における一光子吸収断面面積と二光子吸収断面面積の比較図を図 3.2 に示す [63]。

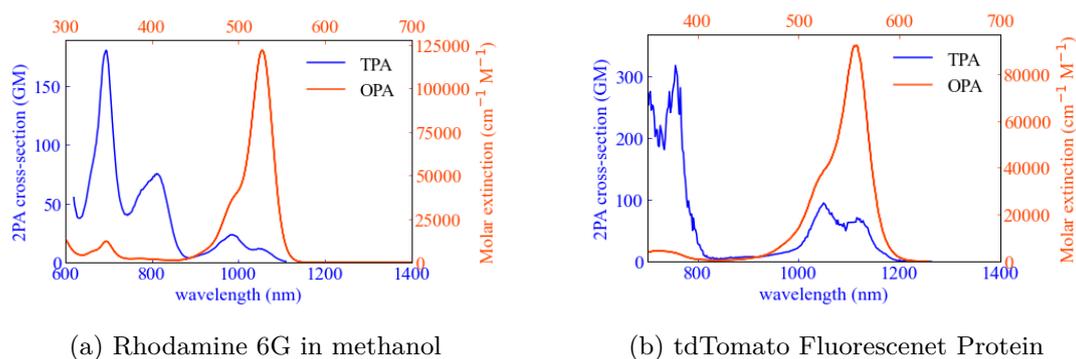


図 3.2: 有機材料における二光子吸収断面積 (TPA) と一光子吸収断面積 (OPA) の比較

この図からは一光子と二光子のピーク位置は一致しているが、ピークの大小関係は異なっているとみられる。また、分子における吸収は分子結合間遷移のものが多く、本質的に電子遷移を用いるレーザー媒質とは遷移線が違うことに気を付ける必要がある。

続いて、実際の固体レーザー媒質における二光子吸収について述べる。judd-ofelt 理論による二光子吸収断面積の計算モデルが Axe により提案されている [64]。研究の進んでいた光源は波長 $1 \mu\text{m}$ までが中心であったことから可視域付近のエネルギーギャップを持つ媒質の研究が進んでいたと考えられ、 Eu^{3+} 等のイオンでの二光子吸収の観測が報告されていた [59][65]。他イオンにおいては Pr^{3+} ファイバーレーザーにおいて二光子吸収励起だと思われる蛍光が確認された他 [40][66]、 Nd^{3+} イオンにおける二光子吸収係数の測定の報告もされている [67]。

Nd^{3+} イオンによる報告では YLF と YAG に添加された Nd^{3+} の二光子吸収断面積を測定しており、 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ の可視域 (530 nm) 付近の遷移線が測定された。二光子吸収断面積は $10^{-53} \text{cm}^4 \text{sec}$ から $10^{-51} \text{cm}^4 \text{sec}$ と報告された。表 3.3 にレーザー結晶における二光子吸収の報告の一部をまとめた。以下の表をしてみると $f-d$ 遷移の報告が多い。また、二光子吸収は励起光の偏光依存性があることも知られている [gayen1986]。

表 3.3: レーザー結晶における二光子吸収の報告例

レーザー結晶	二光子吸収断面積 (cm^4s)	備考	論文発行年	ref
$\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$	5×10^{-54}	$f-d$ 遷移	1983	[68]
$\text{Ce}^{3+}:\text{LiYF}_4$	-	$f-d$ 遷移	1995	[69]
$\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$	-	$f-d$ 遷移	1995	[70]
$\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$	1.8×10^{-51}	$f-f$ 遷移	1986	[67]
$\text{Nd}^{3+}:\text{YLF}$	1.5×10^{-52}	$f-f$ 遷移	1986	[67]
$\text{Nd}^{3+}:\text{glass}$	2×10^{-51}	$f-f$ 遷移	1972	[67][71]
$\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$	2×10^{-55}	$f-d$ 遷移, rough estimate	1972	[67][72]
$\text{Eu}^{2+}:\text{SrF}_2$	2×10^{-55}	$f-d$ 遷移, rough estimate	1972	[67][72]
$\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$	1×10^{-51}	$f-d$ 遷移, 一光子共鳴遷移	1992	[73]
$\text{Cr}^{3+}:\text{YAB}$	$\approx 10^{-48}$	nanocrystal, @80 K	2005	[74]

3.3 二光子誘導放出

二光子誘導放出はアインシュタイン係数の対称性から二光子吸収の逆過程として存在すると予想される [5]。二光子吸収同様縮退した二光子誘導放出と縮退していない二光子誘導放出が存在するが今回は縮退した二光子誘導放出を取り扱う。概念図を図 3.3 に示す。縮退二光子誘導放出は励起された準位 E_e から基底準位 E_g にエネルギー緩和される際に $E_e - E_g = 2\hbar\omega$ の光を誘導放出する過程である。二光子誘導放出の特徴として同じ長波長への非線形波長変換過程である光パラメトリック過程や差周波発生過程とは異なり、励起光と誘導放光がインコヒーレントな関係にあることや非線形感受率の次数や実部虚部が異なることが挙げられる。

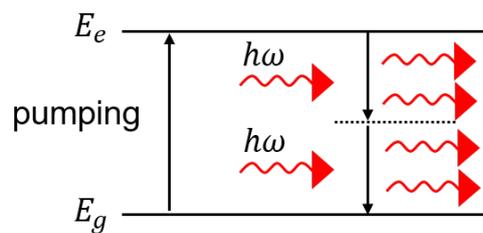


図 3.3: 二光子誘導放出の概念図

1960 年台に K や Li 等のガス媒質中での報告がされた [75]。その後 2008 年には半導体および量子井戸レーザーで二光子誘導放出が観測されており [76]、翌年 2009 年にはファイバー媒質中での二光子誘導放出モデルが提案された [5]。しかし、現在までに固体レーザー媒質中での二光子誘導放出の報告はされていない。考えられる応用の詳細は第 7 章で後述する。

3.4 光カー効果

強い電界中に置かれた透明な液体において複屈折が観測されることが 1875 年にジョンカーによって発見された [77]。電場強度の 2 乗に比例して発生する屈折率変化を広義に光カー効果と呼ぶこともある。また、光が空間的/時間的に強度分布を持つときに、空間的/時間的に変化する屈折率が急激になりこれを広義に自己位相変調というが通常この言葉は時間的変調の場合だけに使われている [61]。カー効果による媒質の屈折率 n は

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3.10)$$

で表される。ここで I は光強度、 n_0 は線形屈折率、 n_2 は非線形屈折率である。この非線形屈折率と 3 次の非線形感受率の間には

$$n_2 = \frac{3\text{Re}[\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)]}{4\epsilon_0 c [n(\omega)]^2} \quad (3.11)$$

の関係があり、実部の非線形感受率を用いて表される [78]。また、ガウシアンビームが入射した際に、その強度分布に応じてレンズ状の屈折率分布が形成される。そのレンズの作用による自己収束効果によりビーム形状などを変化させるが詳細な議論については第 4 章 2 節 3 項カーレンズモード同期にて触れる。光カー効果は二光子吸収同様に 3 次の非線形感受率を利用したものであり、対称性に関係なくどの媒質においても発生する。

第4章 モード同期レーザー

近年モード同期レーザーは多岐にわたる応用に向けて大きな注目を集めている。この章ではモード同期レーザーの発生原理について述べる。モード同期レーザーを構成する電場を考えたとき、時間領域での電場の記述と空間領域での電場の記述はフーリエ変換の関係で結ばれている。このとき、光パルスの周波数幅と時間幅の間には不確定性原理より以下の関係がある。

$$\Delta\nu \cdot \Delta\tau \geq K \quad (4.1)$$

ここで定数 K はパルスの形状によって決まり、 sech^2 型では 0.315, Gauss 型では 0.441 となる。式 4.1 に表されるように周波数幅によって最短の時間幅が決まり、 $\Delta\nu \cdot \Delta\tau = K$ のときの最短の時間幅 $\Delta\tau$ をフーリエ限界パルス幅 (Fourier-transform limit: FTL) と呼ぶ。この式が示すように、時間幅を短くするためには周波数幅を広くしなければいけない。その周波数幅は多くの縦モードの包絡線として観測される。このときの任意の縦モード f_n は次のように表せる。

$$f_n = f_{\text{ceo}} + n f_{\text{rep}} \quad (4.2)$$

ここで f_{ceo} はキャリアエンベロープオフセット周波数、 n はモード番号、 f_{rep} は繰り返し周波数と呼ばれる共振器長に依存したパラメータである。モード同期レーザーは共振器内の非線形光学効果によって隣り合う縦モード間隔 f_{rep} は一定となる [79]。このとき、光速 c 、共振器長 l 、群屈折率 n_g を用いて

$$f_{\text{rep}} = \frac{c}{2ln_g} \quad (4.3)$$

と表せる。一方、通常マルチ縦モード発振の任意の縦モード f は光速 c 、共振器長 l 、屈折率 $n(\omega)$ を用いて

$$f = \frac{c}{2ln(\omega)} \quad (4.4)$$

と表せる。この式が示すように屈折率 $n(\omega)$ は波長分散によって周波数に依存する値となる。このように等間隔な縦モード間隔の広帯域なスペクトル幅と短い時間幅を持つモード同期レーザーはいくつかの利点を持つ。

1 つ目が超高強度電場を生成するといった点である。超短パルスレーザーは fs といった小さな時間領域に光を閉じ込めることが可能で瞬間的な光強度は GW~TW にもなる。このことからレーザー核融合を始めとした超高強度場科学用光源として注目を集めている。

2 つ目が超短パルスであるといった点である。近年のレーザー技術の発達によりレーザー発振器からの出力でフェムト秒 (10^{-15} sec) オーダーの超短パルス光、また高次高調波発生を利用したアト秒 (10^{-18} sec) オーダーの超短パルス光が得られるようになった。これは電氣的制御によるパルスの発生はピコ秒 (10^{-12} sec) に制限されているため電氣的制限を超えた時間幅となる。このような短い時間領域で光パルスは高速な計測や熱拡散を抑えた非熱加工などの利用が可能である。

3つ目が等間隔な周波数間隔と広い周波数幅を持っているといった点である。このため、同時に多くの周波数帯域で分光測定が可能であるがこれに加えて等間隔な周波数間隔を定規のように用いることができ、時間的・空間的な分光測定の精密計測に用いることができる。

4.1 Haus のマスター方程式

モード同期レーザーにおける光電場の挙動は Haus のマスター方程式を用いてよく解析がされている。Haus のマスター方程式 (非線形シュレディンガー方程式) は以下のように表せる [80][81]。

$$T_R \frac{\partial A(T, t)}{\partial T} = -i \left[D \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \delta |A|^2 \right] A(T, t) + \left[g - l + D_{g,f} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - q(T, t) \right] A(T, t) \quad (4.5)$$

ここで虚数部が位相の変化、実数部が光強度を表す項となっている。 A はパルスの包絡線、 T_R は光が共振器を一周する時間、 D は群遅延分散 (Group Delay Dispersion: GDD)、 g, l はそれぞれ利得 (gain) と損失 (loss)、 δ が自己位相変調 (Self phase Modulation: SPM)、 $D_{g,f}$ は利得と共振器内スペクトルフィルタ、 q は可飽和吸収 (Saturable Absorber: SA) 機構による変調損失に基づく項となっている。式 4.5 のモデル図を図 4.1 に示す。

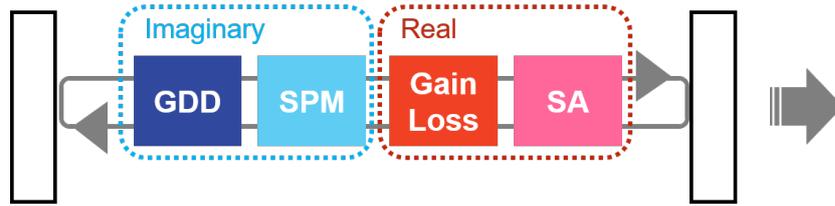


図 4.1: Haus のマスター方程式のモデル図

式 4.5 における位相の項、特に共振器内の分散の値によってさまざまなモード同期法がある。代表的なモード同期法では分散値が負の値を示すときはソリトンモード同期、共振器中に正負の分散媒質が存在し合計の分散値が 0 に近いときはストレッチパルスモード同期、分散値が正の値を示すときは散逸ソリトンモード同期と呼ばれる。ここで紹介したモード同期法以外にもストレッチパルスモード同期に近い実験構成で常に正のチャープを行うシミラソリトンモード同期やこれを発展させたソリトンモード同期など多くのモード同期法が存在する [82]。特に固体レーザーではソリトンモード同期がよく採用される。本論文ではソリトンモード同期について述べる。

また、式 4.5 における光強度の項、特に q の可飽和吸収機構によってさまざまなモード同期法がある。このモード同期法には大別して 2 種類が存在して能動モード同期と受動モード同期の二種類がある。能動モード同期は音響光学変調器 (Acousto-Optical Modulator: AOM) や電気光学変調器 (Electro-Optic Modulator: EOM) を用いて強制的に変調を加える能動モード同期法である。これに対して共振器内部に自己振幅変調 (Self Amplitude Modulation: SAM) 機構を加えるモード同期法を受動モード同期という。

4.2 ソリトンモード同期

光ソリトンとはカー媒質中の自己位相変調によって生じる光パルスの正のチャープとレーザー共振器の群速度分散による負のチャープの釣り合いによって生じるパルスのことである。式 4.5 より定常状態において共振器一周前と一周後のパルス形状は一致しているという条件より

$$\begin{aligned} \Sigma_i A_i &= -i \left[D \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \delta |A|^2 \right] A(T, t) + \left[g - l + D_{g,f} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - q(T, t) \right] A(T, t) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

となる。またこの式から

$$D \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \delta |A|^2 = 0 \quad (4.7)$$

を満たす必要があるので、これを整理すると

$$\tau = 1.76 \frac{2|D|}{\delta E_p} = 1.76 \frac{\lambda A_{\text{eff}} |GDD_{\text{round_trip}}|}{\pi n_2 l E_p} \quad (4.8)$$

が得られる。ここで λ はレーザー波長、 A_{eff} はカー媒質中での有効ビーム面積、 E_p はパルスエネルギー、 l はカー媒質の結晶長の 2 倍、 n_2 はカー媒質の非線形屈折率、 $GDD_{\text{round_trip}}$ は共振器一周の総分散となる。この式が示すようにソリトンモード同期のパルス幅は共振器内の総分散と線形の関係にある。よって、共振器内の総分散を小さくするとパルス幅が短くなる。

4.2.1 群速度分散

式 4.5 の第一項の群速度分散について触れる。群速度とは媒質中での分散によって、パルス波形が広がるといった基本的な現象である。この単位長さあたりの群速度分散 (Group Velocity Dispersion: GVD) は以下のように定義される。

$$GVD \simeq \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \left(\frac{d^2 n}{d\lambda^2} \right) \quad (4.9)$$

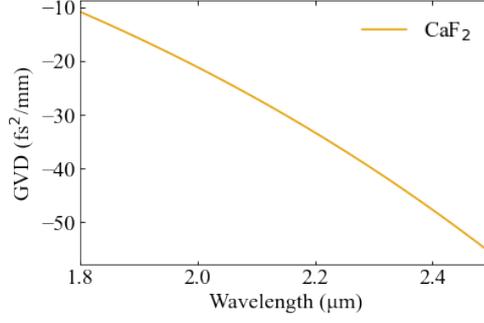
また、屈折率 n はセルマイヤー方程式 (sellmeyer equation) により以下のように近似できる。

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2} \quad (4.10)$$

ここで B_i や C_i はセルマイヤー定数といい、各物質特有のものとなる。ここでは CaF_2 を例として挙げるとセルマイヤー定数と GVD 曲線は図 4.2 のようになる。

表 4.1: CaF₂ のセルマイヤー係数 [51]

B ₁	C ₁	B ₂	C ₂	B ₃	C ₃
0.5675888	0.050263605	0.4710914	0.1003909	3.8484723	34.649040

図 4.2: CaF₂ の波長ごとの群遅延分散

続いて、群速度分散がどのようにパルスの形状に影響を与えるかを考える。波数 $k_n(\omega)$ を周波数 ω_0 を中心にテイラー展開をすると

$$k_n(\omega) = k_n(\omega_0) + k'_n \Delta\omega + k''_n \Delta\omega^2 + \dots \quad (4.11)$$

ここで、 $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ 、 $k'_n = \frac{\partial k_n}{\partial \omega} |_{\omega=\omega_0}$ 、 $k''_n = \frac{\partial^2 k_n}{\partial \omega^2} |_{\omega=\omega_0}$ である。パルスが分散媒質を距離 z 伝搬すると

$$\tilde{A}(z, \omega) = e^{-i[k_n(\omega) - k_n(\omega_0)]z} \tilde{A}(0, \omega) \simeq \{1 - i[k_n(\omega) - k_n(\omega_0)]z\} \tilde{A}(0, \omega) \quad (4.12)$$

ここで \tilde{A} はパルスの包絡線を表しており、包絡線がゆるやかに変化するとした近似 (slowly-varying-envelope approximation) を用いている。テイラー展開のうち二次までの項を用いると

$$\tilde{A}(z, \omega) \simeq \left[1 - ik'_n \Delta\omega z - i\frac{1}{2} k''_n \Delta\omega^2 z \right] \tilde{A}(0, \omega) \quad (4.13)$$

一次の項の $\Delta\omega$ は包絡線全体の伝搬速度の変化として現れ、パルスの波形整形には影響しない。二次の項以降の高次の分散がパルス形状の変化に影響を及ぼすが通常 30 fs@波長 1 μm 以下のパルスでない限り三次の分散以降は十分に無視できるほど小さい [83]。ここでは二次までの分散を考えると分散によるパルス形状の変化は以下のように近似できる。

$$A(z, t) \simeq \left[1 + iD \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] A(0, t) \quad (4.14)$$

ここで $\tilde{A}(z, \omega) = \mathcal{F}(A(z, t))$ とフーリエ変換の関係、 $D \equiv \frac{1}{2} k''_n z = \frac{1}{2} \frac{d^2 \phi}{d\omega^2} = \frac{1}{2} GDD$ である。媒質の伝搬前と伝搬後のパルス形状の変化は

$$\Delta A \simeq iD \frac{\partial^2}{\partial t^2} A \quad (4.15)$$

となる。また、分散によって負のチャープを受けたパルスの例を図 4.3 に示す。負チャープでは上式より光パルスの前衛部 (光強度の微分値が正の値を示す) は周波数が高くなり、後衛部 (光強度の微分値が負の値を示す) は周波数が低くなるのがわかる。

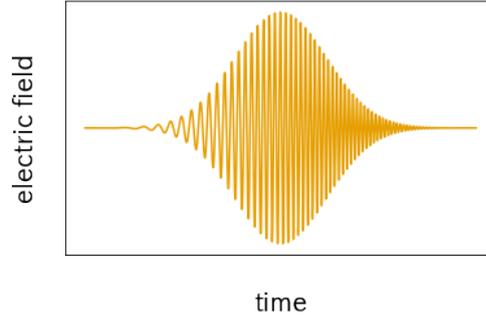


図 4.3: 負のチャープを受けた電場波形

4.2.2 自己位相変調

光カー効果によってパルスレーザーの時間的強度変化によって屈折率が変化する。式 3.10 より光強度の微分方程式は以下のように表せる。

$$\frac{dn(I)}{dt} = n_2 \frac{dI}{dt} \quad (4.16)$$

この屈折率変化によって媒質を通る光は位相の変化を受け

$$\phi(t) = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n(I) L \quad (4.17)$$

となる。この光カー効果によって誘起される位相の変化を自己位相変調と呼び、光周波数 $\omega(t)$ は自己位相変調によって以下のように変調される。

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 \frac{dI}{dt} L = \omega_0 - \delta\omega \quad (4.18)$$

自己位相変調より元の周波数 ω に加えて、変化された周波数 $\delta\omega$ 成分も生じる。これは実効的にスペクトル拡大と等価でありモード同期レーザーのスペクトル拡大については短パルス化に寄与している。この自己位相変調による効果を Haus のマスター方程式にて表すと [83]

$$\frac{dA(z, t)}{dt} = -\delta |A(z, t)|^2 A(z, t) \quad (4.19)$$

ここで δ は自己位相変調効率を表して以下のように定義される。

$$\delta = \frac{\pi n_2 l}{\lambda A_{\text{eff}}} \quad (4.20)$$

ここで L は共振器長で、 w はビーム直径、 l は非線形結晶の長さ、 A_{eff} は実行的なビームの断面積 (結晶中での平均ビーム断面積)、右辺の近似は非線形媒質が共振器内に数個しか存在しないときに成り立つ。この効果により一般的にパルスは正のチャープ ($n_2 > 0$ の場合) を受け、そのパルスの電場波形を図 4.4 に表す。正チャープでは式 4.18 より光パルスの前衛部 (光強度の微分値が正の値を示す) は周波数が低くなり、後衛部 (光強度の微分値が負の値を示す) は周波数が高くなるのがわかる。

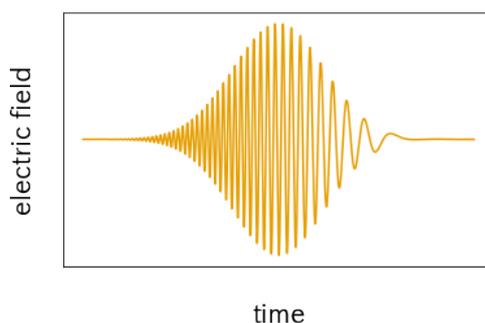


図 4.4: 正のチャープを受けた電場波形

4.3 受動モード同期

受動モード同期は可飽和吸収機構の種類によって発生機構が異なる。この節ではその可飽和吸収体の効果について述べた後に各種モード同期法を述べる。

4.3.1 可飽和吸収体の役割

一般にモード同期レーザーの開発では強度依存の透過率/反射率の変化を利用して、連続発振時よりモード同期発振時に共振器内損失が小さくなるように設計する。このとき用いられる素子として可飽和吸収体が存在する。可飽和吸収体は光強度に依存して損失が小さくなる素子である。一般に可飽和吸収効果を利用した素子が多い。モード同期レーザーに用いられる可飽和吸収体として、半導体可飽和吸収鏡 (Semiconductor Saturable Absorber Mirror: SESAM) やグラフェン (Graphene)、カーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube: CNT) などがよく用いられる。波長 $2 \mu\text{m}$ 帯における SESAM、単層 CNT、単層グラフェンの性能の比較をまとめて表 4.2 に示す。

表 4.2: 可飽和吸収体の比較 [84]

	SESAM	単層 CNT	単層 Graphene
回復時間 (ps)	10-30	1	0.2
飽和強度 (MW/cm ²)	~10	~10	~100 (@2 μm)
動作帯域幅 (nm)	10-30	200-500	>1000
飽和/非飽和損失	>4	<1	~1
ダメージしきい値 (peak power)	~370 GW/cm ²	~50 kW/cm ² (average power)	~2 GW/cm ² (peak power)
製法	複雑	シンプル	シンプル

また、短パルス発振を得るために2つの要素が重要となっている。1つ目は他の競合発振モードの抑制、2つ目はパルス動作時中はスペクトル内の位相関係が安定していることである [85]。また、そのうち可飽和吸収体は他モードの抑制を担っている [86]。ここでは均一広がりの場合を考える。不均一広がりを持つ媒質は飽和利得の形状が利得断面積と同一とは限らないので以下の議論は成り立たない。他モードの抑制では、連続発振の抑制を例に挙げるとパルス発振は以下の条件を満たす必要がある。

$$\begin{aligned}
g_{CW}(\lambda) &\propto \int \sigma_{\text{gain}}(\lambda) I_{CW}(\lambda) d\lambda < L_{CW}(\lambda) \\
g_{ML}(\lambda) &\propto \int \sigma_{\text{gain}}(\lambda) I_{ML}(\lambda) d\lambda = L_{ML}(\lambda) \\
L_{CW}(\lambda) &= L_{ML}(\lambda) + L_{\text{sat}}(\lambda)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

添え字の CW、ML はそれぞれ連続発振、モード発振を表しており、 g は飽和利得、 σ_{gain} は利得断面積、 L は共振器損失、 $I(\lambda)$ は規格化された光スペクトルを表す。これらの式を整理すると

$$g_{CW}/g_{ML} < (L_{ML} + L_{\text{sat}})/L_{ML} \tag{4.22}$$

と表せ、連続発振の抑制条件となる。通常スペクトルが広がるほど g_{ML} が低下するため短パルス時には左辺は大きくなる。また、右辺は非飽和損失 (通常の場合、非飽和損失 $\simeq L_{ML}$) が小さく飽和損失 (L_{sat}) が大きいほうが大きな値を示す。すなわち可飽和吸収体の飽和損失と非飽和損失の比が重要であり、比の値が大きいとより連続発振が抑制できることがわかる。

さらに、可飽和吸収体によるパルスの整形効果についてはパルスの前衛部の光強度が低い領域では損失 (可飽和吸収体による吸収) を受けて削られ、時間波形が整形されることを指す。

4.3.2 SESAM モード同期

SESAM は強度依存の反射率変化を利用することでモード同期発振を得る。SESAM は一般にパルス幅 t_p に対して可飽和吸収体の回復時間 t_A が大きく ($t_p \ll t_A$)、遅い可飽和吸収体と分類され

る。遅い可飽和吸収体のパルスエネルギー F に対する損失関数 $q_p(F)$ は以下のように表される [83]。

$$q_p(F) = q_0 \frac{F_{\text{sat}}}{F} (1 - \exp(-F/F_{\text{sat}})) \quad (4.23)$$

ここで q_0 は非飽和損失、 F_{sat} は可飽和吸収体の飽和フルエンスである。この式に加えて二光子吸収による損失を加えた SESAM の反射率 R の式は以下のように表される [87]。

$$R(F) = 1 - \frac{A_0 F_{\text{sat}}}{F} (1 - \exp(-F/F_{\text{sat}})) - \frac{\beta \cdot d}{t_p} F \quad (4.24)$$

ここで、 A_0 は非飽和損失、 β は二光子吸収係数、 d は吸収体の長さ、 t_p はパルス幅である。また、パルスエネルギーに対する SESAM の反射率変化の図を図 4.5 に表す。この図が示すように光強度の低い領域 ($\sim 10^{-1} \text{ J/m}^2$) では反射率が 0.6 程度だが光強度の高い領域 ($\sim 10 \text{ J/m}^2$) では反射率が 0.9 程度と損失が小さくなっていることがわかる。さらに光強度を上げると二光子吸収によって反射率が低下している。

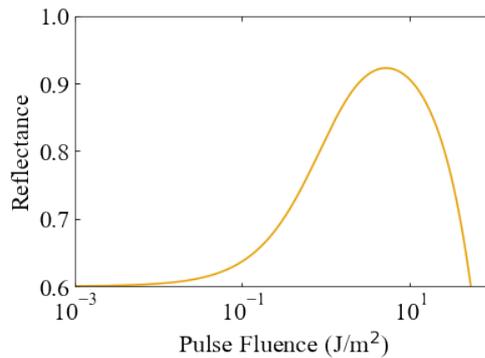


図 4.5: SESAM の反射率

$$A_0=0.4, F_{\text{sat}}=0.5 \text{ J/m}^2, \beta=2.5 \times 10^{-10} \text{ m/W}, d=3 \text{ }\mu\text{m}, t_p=100 \text{ fs}$$

4.3.3 カーレンズモード同期

1991 年に Spence が自己モード同期として初めてカーレンズモード同期による超短パルス発生を報告した [88]。カーレンズモード同期は可飽和吸収体などによる損失や波長帯域に左右されないため最短パルス発生法として期待されており、実際に $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ レーザーでは 6 fs を切る超短パルス発生がカーレンズモード同期によって報告されている [89]。

カーレンズモード同期における変調は共振器内の光パルスと媒質の相互作用によって生じる光カー効果による空間的変調、自己収束効果 (self-focusing) を利用したものである。カー媒質中 (一般にカーレンズによる空間変調を得るために用いる媒質をカー媒質と呼ぶ) をガウス分布を持つ光ビームが通過すると三次の非線形光学効果により光線の中心軸からの距離 r を関数として屈折率分布 $n(r)$ は以下のように表せる [4]。

$$n(r) = \alpha - \frac{1}{2}\beta r^2 \quad (4.25)$$

このとき、媒質はビームの断面に対して十分に大きいとする。式 4.25 において α, β は非線形屈折率 n_2 を用いて $\alpha = n_0 + n_2 I$ と $\beta = 2n_2 I_{\text{peak}}/w^2$ と表せる。ここで w はビーム半径、 I_{peak} は光ピーク強度である。この光強度によって生じる屈折率の変化によって、凸レンズのような屈折率分布を示す。これをカーレンズ効果という。このカーレンズによる焦点距離 f_{NL} は以下のように表せる [90]。ここで z はカー媒質の長さ、 w はビーム半径である。

$$\frac{1}{f_{\text{NL}}} = \frac{4n_2 z I_{\text{peak}}}{w^2} \quad (4.26)$$

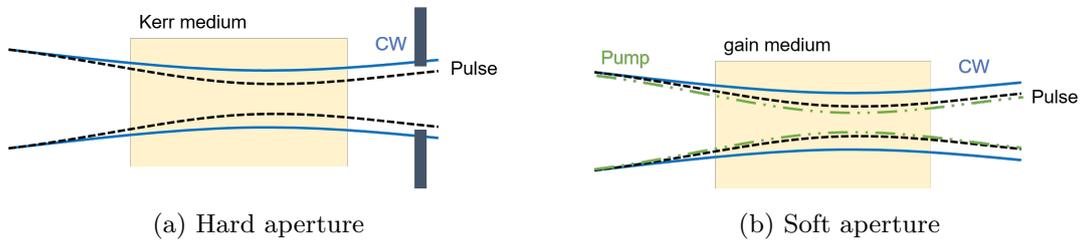


図 4.6: カーレンズモード同期の概念図

カーレンズモード同期の概念図を図 4.6 に示す。カーレンズを利用したモード同期法には二種類が存在する。一つ目は (a) にしめすアパーチャーを用いたものでハードアパーチャーカーレンズモード同期と呼ばれる。この手法では連続発振のときにアパーチャーで光に損失を与え、パルス発振時には自己収束によってビーム径の変化が生じ損失が小さくなる。二つ目は (b) に示すソフトアパーチャーカーレンズモード同期と呼ばれる。連続発振時には励起光との空間的モードマッチが悪くなるように設計し、パルス発振時は自己収束効果で空間的モードマッチングがよくなるように設計する。これによってパルス発振時は利得が大きくなる。特にソフトアパーチャーカーレンズモード同期では共振器に余分な光学素子を挿入することなく可飽和変調効果が得られることから最短パルス発生法として期待されている。今回紹介した 2 つのカーレンズモード同期法は前者は損失変調、後者は利得変調を与えている。また、光カー効果によって変調が与えられているため速い過飽和吸収体の一つとされている [91]。

4.4 Q スイッチ不安定性

Q スイッチ不安定性はモード同期発振不安定性のなかでも特に表れやすい問題の一つとなっている。連続モード同期と Q スイッチモード同期の概念図を示す (図 4.7)。この Q スイッチ不安定性の発生メカニズムは Haus によって共振器内の非線形な損失が原因であることが明らかになった [92]。SESAM による Q スイッチ不安定性の解析は Hönninger らによってされ、Q スイッチモード同期の

抑制は以下の条件で達成される [93]。

$$E_p > \sqrt{F_{\text{sat,gain}} \cdot A_{\text{eff,gain}} \cdot F_{\text{sat,A}} \cdot A_{\text{eff,A}} \cdot \Delta R} \quad (4.27)$$

ここで E_p はパルスエネルギー、 $F_{\text{sat,gain}}$ は利得の飽和フルエンスで $h\nu/2\sigma_{\text{emi}}$ (σ_{emi} はレーザー波長の誘導放出断面積、 ν はレーザーの発振周波数)、 $A_{\text{eff,gain}}$ は利得での有効断面積、 $F_{\text{sat,A}}$ は SESAM の飽和フルエンス、 $A_{\text{eff,A}}$ は SESAM 上の有効断面積、 ΔR は変調深さである。

近年カーレンズモード同期においても同様に Q スイッチ不安定性の抑制が木村らによって解析され、ソフトアパーチャーカーレンズモード同期の抑制条件は以下のように表される [94]。

$$P_{cr}\tau > \eta\beta F_{\text{sat}} \frac{\pi w_0'^2}{2} \frac{w_0'}{2} \left. \frac{ds^{(s)}}{dw_0} \right|_{w_0'} \quad (4.28)$$

P_{cr} は $\lambda^2/4\pi n_0 n_2$ 、 τ はパルス幅、 β はパルスの形状によって決まる項 ($\beta = 0.88 @ \text{sech}^2$)、 F_{sat} は利得の飽和フルエンス、 w_0' はパルシング時のビーム径、 w_0 は非パルシング時のビーム径である。

$$\left. \frac{ds^{(s)}}{dw_0} \right|_{w_0'} = -\frac{h\nu}{h\nu_p} \frac{I_p}{I_{\text{sat}}} \frac{d}{dw_0} \int_0^1 \frac{u^{\frac{w_0'^2}{w_0^2}}}{1 + \frac{1}{I_{\text{sat}}} \frac{2P}{\pi w_0^2}} du \Bigg|_{w_0'} \quad (4.29)$$

$$\eta = \frac{2}{1 + \left(\frac{z_0}{d}\right)^2} \left(1 - \frac{B_h^2 - z_0^2 A_h^2}{2A_h B_h d}\right) \quad (4.30)$$

と表せる。式 4.29 のパラメータ s は励起光とレーザー光のビーム径のモードマッチによる非線形損失を表現しており、 $I_p, I_{\text{sat}}, w_p, P$ はそれぞれ励起光パワー、利得の飽和強度、励起光ビーム径、レーザー強度。また、式 4.30 のパラメータ η は共振器構造に依存するカー効果の補正項で、 z_0 はレイリー長、 d はカー媒質長、 A_h, B_h, C_h, D_h は第 5 章で紹介する線形共振器の片道の ABCD 行列を表している。

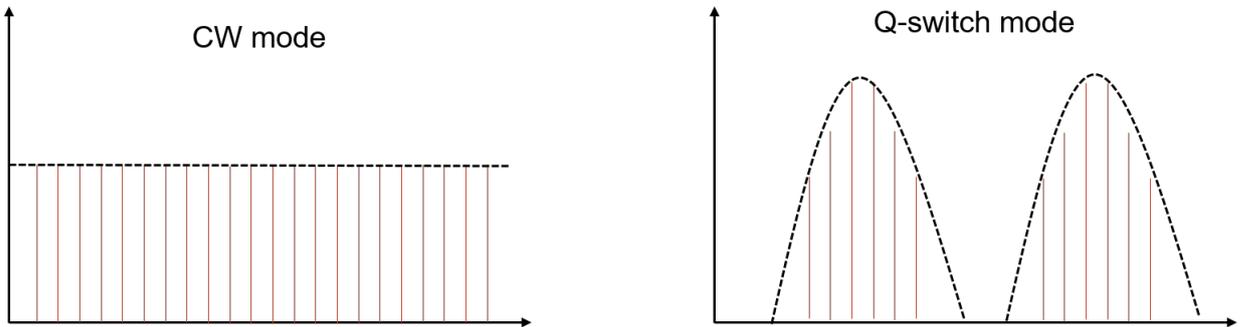


図 4.7: CW mode と Q-switch mode の Q-switch 不安定性の概念図

第 5 章 共振器設計

固体レーザーの共振器を作成するうえで、あらかじめ共振器として成立しうる条件であるかの検討を行う必要がある。本章では共振器設計に必要な情報について述べる。

5.1 光線行列

光線行列 (ray matrix) とは光学系を 2×2 の行列で表し、光線を表すベクトルにこの行列を乗算することで、光線の変化のようすを追跡できる。入射光線の半径 r_i と入射光線の広がり角 θ_i を用いて、光線の伝搬後の光線の半径 r_o と広がり角 θ_o は次のように表される。

$$\begin{bmatrix} r_o \\ \theta_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_i \\ \theta_i \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

ここで A, B, C, D は光線行列の要素で各光学素子に対応する光線行列を表 5.1 に示す。

表 5.1: 光学素子とその光線行列

光学素子	光線行列
平行平板：厚さ d	$\begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
薄肉レンズ：焦点距離 f	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{bmatrix}$
異なる屈折率を持つ媒質界面：屈折率 n_1, n_2	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{bmatrix}$
球面ミラー：曲率半径 R	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{bmatrix}$

ここで 1 から n の複数の光学素子を伝搬する際、 1 番目から n 番目の光線行列を M と言いついて伝搬後の光線行列 M は

$$M = M_1 \cdots M_2 \cdot M_3 \cdots M_n \quad (5.2)$$

と計算できる。また、より簡便にするため光線追跡の計算ではしばしば q パラメータというのが用いられ、 q パラメータは次のように定義される。

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - \frac{i\lambda}{\pi\omega n} \quad (5.3)$$

ここで、 R はビームの曲率半径、 λ はレーザーの波長、 ω はビーム半径、 n は媒質の屈折率を表す。この q パラメータはガウシアンビームのときのみ成り立つ。

また、 q_{in} の光線が伝搬したときの q_{out} は

$$\begin{bmatrix} q_{out} \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{in} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

これを行列計算を行い、各行の比を取ると

$$q_{out} = \frac{Aq_{in} + B}{Cq_{in} + D} \quad (5.5)$$

と表される。このように q パラメータにおいても光線行列を用いた解析が可能でこれを $ABCD$ 則という。

5.2 非点収差

収差とはザイデルの 5 収差と呼ばれる単色収差と色収差が存在する。共振器設計において主にザイデルの 5 収差のうち非点収差が問題になるのでここでは非点収差について紹介する。

非点収差は光軸に対して直交する 2 つの面において光線の結像点が一致しない現象のことで、共振器設計においてはレンズ (球面鏡) に斜入射するときや異なる屈折率を持つ媒質に斜入射するときに発生する。ここでは地面に垂直な面を sagittal 面、地面に並行な面を tangential 面と呼んで考える。今後の議論においては tangential 平面内に光学素子が配置されているとする。焦点距離 f のレンズに角度 θ で斜入射するとき sagittal 面と tangential 面では焦点距離が変わり、その焦点距離は

$$\begin{aligned} f_{\text{sagittal}} &= f / \cos \theta \\ f_{\text{tangential}} &= f \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (5.6)$$

と表せる [95]。これは sagittal 面と tangential 面でのビームの集光位置が変わることを意味しており、図 5.1 にその様子を示す。

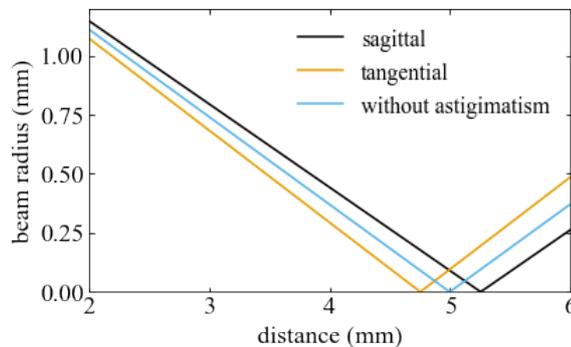


図 5.1: レンズによる非点収差

$f=5$ mm, $\theta=18$ degree, 元のビーム径 $w_0=1.85$ mm, $\lambda=2$ μm

また屈折率の異なる媒質 (屈折率 n 、媒質長 d) に斜入射するとき実効的な光学距離が変化する、これは

$$\begin{aligned} d_{\text{sagittal}} &= \frac{d}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \\ d_{\text{tangential}} &= \frac{dn^2(1 - \sin^2 \theta)}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

と表される [96]。特にブルースター角で入射したときは以下ようになる。

$$\begin{aligned} d_{\text{sagittal}} &= \frac{d\sqrt{n^2 + 1}}{n^2} \\ d_{\text{tangential}} &= \frac{d\sqrt{n^2 + 1}}{n^4} \end{aligned} \quad (5.8)$$

結晶に斜入射した際の非点収差による光線の伝搬の様子を図示したものを図 5.2 に示す。

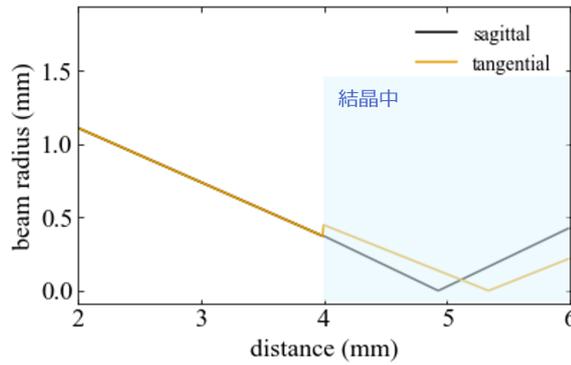


図 5.2: 結晶における非点収差

$f=5$ mm, $n=1.2$, 元のビーム径 $w_0=1.85$ mm, $\lambda=2$ μm

これらの非点収差について、お互いが消しあうように

$$d_{\text{sagittal}} - d_{\text{tangential}} \simeq -f_{\text{sagittal}} + f_{\text{tangential}} \quad (5.9)$$

という条件を課すことで収差による実効的な光学距離のずれが補償される。また、ここまでの非点収差を踏まえた上でレンズと異なる屈折率を持つ媒質での光線行列は表 5.2 となる。

表 5.2: 非点収差と光線行列

光学素子	光線行列
sagittal 面でのレンズ：焦点距離 f 、角度 θ	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{-1}{f/\cos\theta} & 1 \end{bmatrix}$
tangential 面でのレンズ：焦点距離 f 、角度 θ	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{-1}{f\cdot\cos\theta} & 1 \end{bmatrix}$
sagittal 面での媒質へのブルースター角入射：屈折率 n	$\begin{bmatrix} 1 & d\sqrt{n^2 + 1/n^2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
tangential 面での媒質へのブルースター角入射：屈折率 n	$\begin{bmatrix} 1 & d\sqrt{n^2 + 1/n^4} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

また、結晶へのブルースター角入射の光線行列は以下のように分解できる [97]。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 & d\sqrt{n^2 + 1/n^2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & d\sqrt{n^2 + 1/n} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/n \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 1 & d\sqrt{n^2 + 1/n^4} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1/n & 0 \\ 0 & n^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & d\sqrt{n^2 + 1/n} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n & 0 \\ 0 & 1/n^2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.10)$$

この光線行列はそれぞれ右辺第一項が結晶への入射の行列、第二項が結晶内の伝搬の行列、第三項が結晶からの出射の行列を示している。

5.3 自己無撞着法

共振器内の任意の点において光が出発するときと共振器を一周してきたときの光電磁界分布が等しいとした条件を課すことによって共振器の電場分布を求める。この方法を自己無撞着法といい、式 5.5 から

$$q_s = \frac{Aq_s + B}{Cq_s + D} \quad (5.11)$$

とする。これを解くと

$$\begin{aligned} \frac{1}{q_s} &= \frac{(D - A) \pm \sqrt{(D - A)^2 + 4BC}}{2B} \\ &= \frac{D - A}{2B} \pm \frac{\sqrt{1 - [(D + A)/2]^2}}{B} \\ &= \frac{D - A}{2B} + \frac{i \sin \theta}{B} \end{aligned} \quad (5.12)$$

ここで、共振器の個々の部品に対する行列はユニモジュラー行列、つまり $AD - BC = 1$ である。ここで

$$\theta = \left| \cos^{-1} \left(\frac{D+A}{2} \right) \right| \quad (5.13)$$

この式と式 5.3 を比較するとビームが閉じ込められる条件は

$$\left| \frac{D+A}{2} \right| < 1 \quad (5.14)$$

この関係を満たすパラメータを安定条件と呼ぶ。また、任意の点における曲率半径 R とビーム半径 ω は

$$\begin{aligned} R &= \frac{2B}{D-A} \\ \omega &= \left(\frac{\lambda}{\pi n} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{|B|}}{\sqrt[4]{1 - [(D+A)/2]^2}} \end{aligned} \quad (5.15)$$

と表せる。

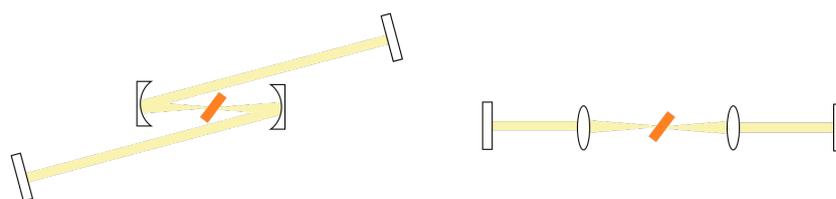


図 5.3: レーザー共振器の模式図

一般的な z 型レーザー共振器を図 5.3 左に示す。この共振器は等価なレンズ系で表現すると図 5.3 右のようになる。光線行列を用いた自己無撞着法において得られた q パラメータを用いて、任意の点のビーム径を計算できる。その結果を図 5.4 に示す。また、このときのパラメータを表に示す。

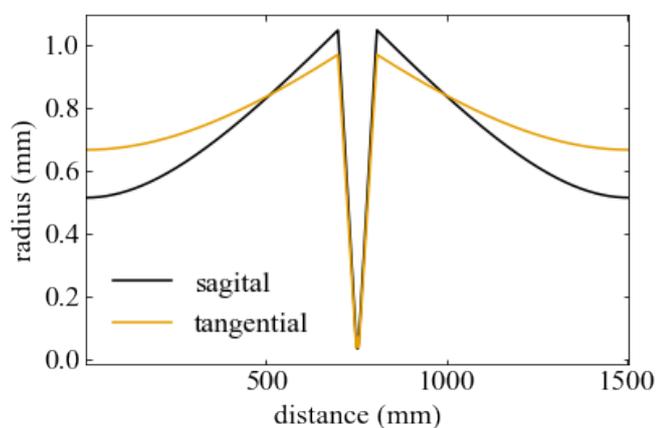


図 5.4: CW レーザーのビーム径

5.3.1 SESAM モード同期レーザー共振器の計算

SESAM を用いたモード同期レーザーでの開発では SESAM 上で高いフルエンスが重要となるので、共振器の設計に伴い SESAM 上でのフルエンスを求める必要がある。フルエンス F は以下のよう求められる。

$$F = \frac{I}{f_{\text{rep}} \pi w(z)^2} \quad (5.16)$$

このとき、SESAM 上でより集光されるように Z 型共振器のエンドミラーを凹面鏡に変更し、凹面鏡を用いて SESAM に集光されるような共振器構成となっている。この共振器構成を図に表す。

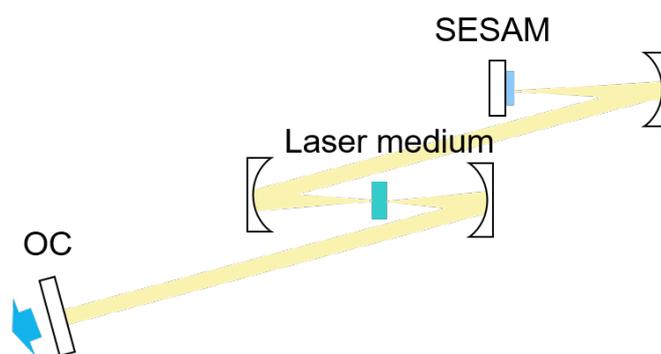


図 5.5: SESAM モード同期共振器の概略図

前節の計算と同様の計算を行って得られたビーム径 $w(z)$ と平均共振器内出力 I を用いて上式を計算した結果を図 5.6 に示す。

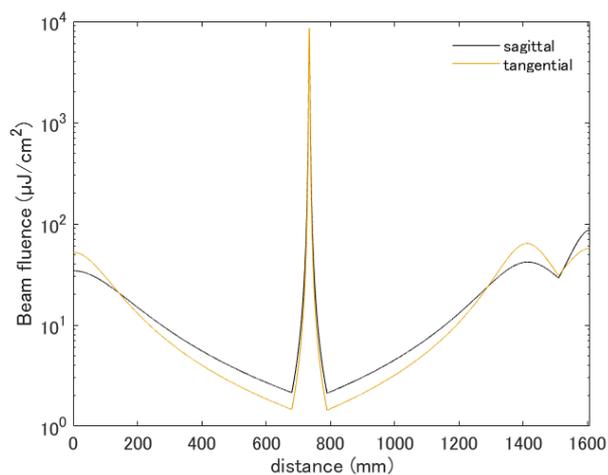


図 5.6: SESAMML レーザーの各位置におけるパルスエネルギー

図 5.6 より共振器端 (SESAM の設置位置) に集光された共振器構成の設計が出来ていることがわ

かる。これに基づいて集光位置でのフルエンスを求める。

5.3.2 カーレンズモード同期レーザー共振器の計算

カーレンズモード同期レーザーでは前述の自己無撞着法の計算のみでは共振器設計ができない。これはカーレンズ効果によって光強度に依存して共振器の条件が変わるためである。このためカーレンズ効果を含めた安定条件などを新たに検討する必要がある。

カーレンズモード同期レーザーにはカーレンズ効果によるビーム径の変化が重要となる。この変化量が変調深さを決定するためである。カーレンズ効果によって生じるレンズの効果を示す光線行列は次のように表せる [90]。

$$M_{\text{Kerr}} = \begin{bmatrix} \cos \gamma t & \frac{1}{\gamma} \sin \gamma t \\ -\gamma \sin \gamma t & \cos \gamma t \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

ここで

$$\gamma = \frac{1}{w^2} \sqrt{\frac{4n_0 P}{n'_0 \pi}} \quad (5.18)$$

$$n'_0 = n_0 + n_2 I = n_0 + n_2 \frac{P}{\pi w^2}$$

また、この式が示すようにカーレンズ効果の光線行列は光強度とビームの半径に依存する。このため、初期条件でカーレンズ効果を考慮しない光強度を与えてあげる。その後カーレンズ効果によるビーム半径の変化とそれに伴う光強度の変化が生まれる。この光強度の変化によってさらにカーレンズ効果が変わるのでこれらのカーレンズ効果によるビーム径の変化と光強度変化が収束するまで計算する必要がある。この計算アルゴリズムをアルゴリズム 1 に示す [86]。

Algorithm 1 カーレンズモード同期レーザーの共振器設計アルゴリズム

Require: $M_1, M_2 \dots$: 共振器の各光学素子の行列, I : 瞬時光強度, p_{Kerr} : カー媒質のパラメータ

Ensure: $w(z)$: 各位置でのビーム径, θ : 共振器の安定条件

- 1: calculate $w(z)$ from $M_1, M_2 \dots$
 - 2: **while** $\int \{w(z) - w'(z)\}^2 dz \neq 0$ **do**
 - 3: calculate M_{Kerr} from $w(z)$, p_{Kerr} and I
 - 4: $w'(z) \leftarrow w(z)$
 - 5: calculate $w(z)$ from M_{Kerr} and $M_1, M_2 \dots$
 - 6: **end while**
 - 7: calculate $w(z)$ and θ from M_{Kerr} and $M_1, M_2 \dots$
 - 8: **return** $w(z)$ and θ
-

カーレンズ効果を含めて計算したときにビーム径を図 5.7 に示す。

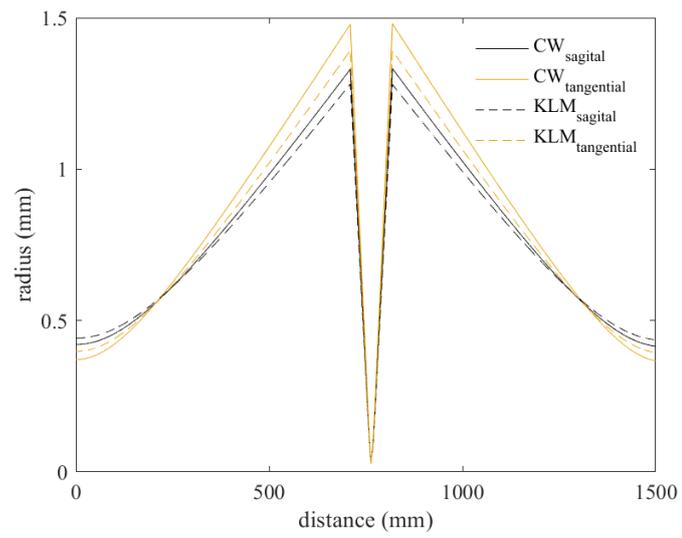


図 5.7: KLM レーザーのビーム径

第 6 章 Cr²⁺:ZnS レーザーの開発

この章では Cr²⁺:ZnS を用いたレーザーの開発について報告する。今回用いた Cr²⁺:ZnS はセラミックであり、添加濃度 $5.35 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ 、結晶長 4 mm である。また結晶表面は AR コートがされている。また、励起光は Er,Yb 共添加ファイバー MOPA(波長: 1611 nm、シングルモードファイバー出力、単一偏光) を用いている。ここで Sergey らのグループから直入射のほうがアライメント・熱レンズ効果の制御がしやすいといった報告があったため [34][36]、AR コートの結晶を用いて実験を行った。

6.1 CW 発振実験

ここでは Cr²⁺:ZnS レーザーの発振特性の確認を目的として実験を行った。

6.1.1 実験構成

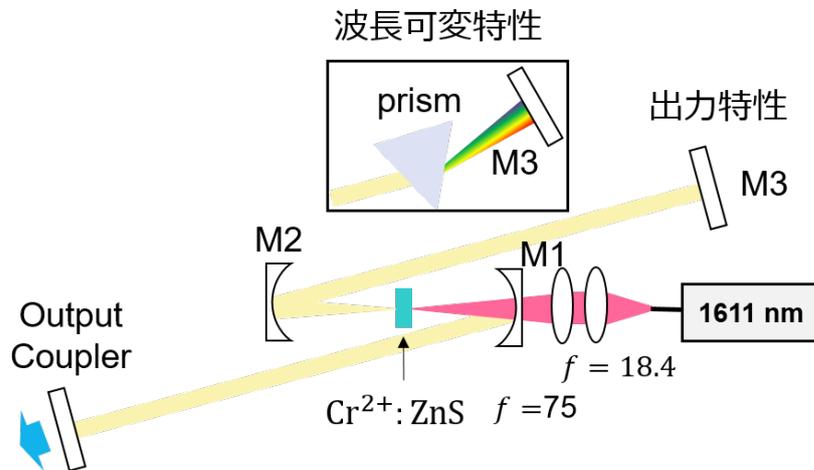


図 6.1: CW・波長可変特性の実験構成

今回の実験構成を図 6.1 に示す。ここで後ほどモード同期実験をすることを踏まえて共振器を設計している。M1,M2 は分散補償された曲率半径 100 mm のミラーであり、M3 は分散補償された高反射率 (High Refraction:HR) ミラー、Output Coupler は透過率 10% の出力結合鏡となっている。

また、波長可変特性の測定では M3 の前にプリズムを挿入し、プリズムの角度分散を利用して測定を行なった。

6.1.2 実験結果と考察

まず初めに励起光吸収率を測定した。励起光吸収率を図 6.2 に示す。

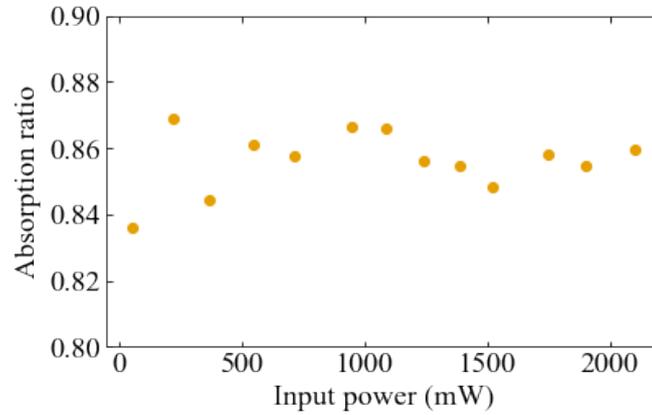
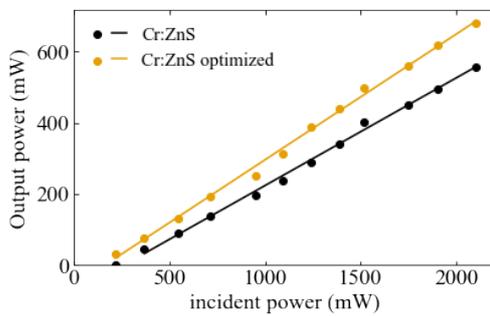
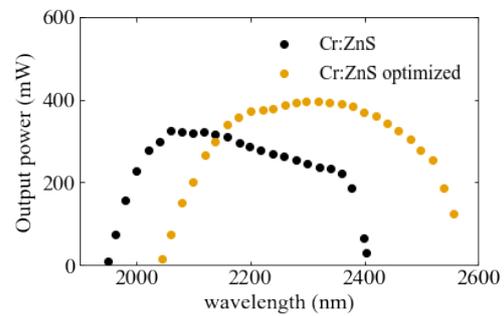


図 6.2: 励起光吸収率

この測定より今回の実験に用いた $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ の波長 1611 nm の励起光吸収率は 86 % と求められた。また、続いて発振実験を行った。



(a) CW レーザー出力特性



(b) 波長可変特性

図 6.3: $\text{Cr}:\text{ZnS}$ のレーザー発振特性

実験結果について出力特性を図 6.3(a) と波長可変特性を図 6.3(b)、また、表 6.1 に実験結果をまとめる。

表 6.1: CW レーザー実験結果

	波長可変幅 (nm)	スロープ効率 (%)	最大出力 (mW)
Cr:ZnS	1949-2402	32.8	557
Cr:ZnS optimized	2045-2556	35.3	678

これらの測定結果について結晶にレーザーがあたる位置を変える前 (Cr:ZnS) と変えた後 (Cr:ZnS optimized) での結果を示す。これはセラミック Cr²⁺:ZnS には Cr²⁺ の添加濃度に場所依存性があることが報告されている [98]。この添加濃度の場所依存性により出力特性の違いが生じている。また、波長可変特性の結果が長波長側に移動していることもこの添加濃度の場所依存性によるものだと考えられ、実際に先行研究でも添加濃度による波長可変特性の変化が報告されている [99]。これは高濃度添加位置では基底準位吸収により短波長側の利得が減少することでより長波長で発振すると考えられる。Cr:ZnS optimized では長波長側で発振したことから高濃度位置でレーザー動作していたと言える。また、Cr:ZnS optimized における結晶位置での添加濃度のほうがレーザー共振器における最適な添加濃度となったため高出力化が達成されたと考えられる。

6.2 SESAM モード同期実験

CW 発振実験の結果を元に SESAM によるモード同期実験を行った。この光源を用いて長波長への波長変換を行い、生体顕微鏡用光源に用いるといったことを目的としているため自己始動・安定性に優れた SESAM 始動のモード同期法を採用した。

6.2.1 実験構成・設計

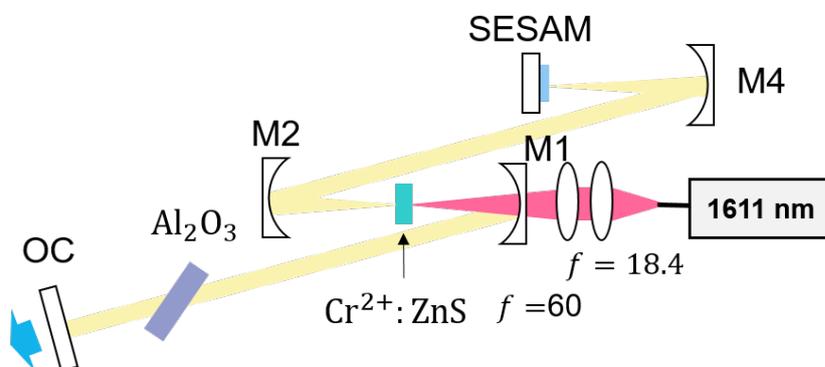


図 6.4: SESAM を用いたモード同期実験構成

今回の実験構成を図 6.4 に示す。M1, M2 は図 6.1 と同様の素子を使用しており、分散補償された曲率半径 100 mm のミラーを用いた。また、M4 は分散補償された曲率半径 200 mm のミラーを用いており、SESAM の詳細について線形反射率と分散については図 6.5 に示し、物性は表 6.2 に示す。共振器内の Q 値を高めるために透過率 1% の出力結合鏡を用いており、その手前に偏光制御と分散補償のためにサファイアプレート (厚さ: 5 mm) をブルースター角で配置している。また、SESAM 上で飽和フルエンスを満たせるようにビーム径の計算を行ったので図 6.6 に示す。

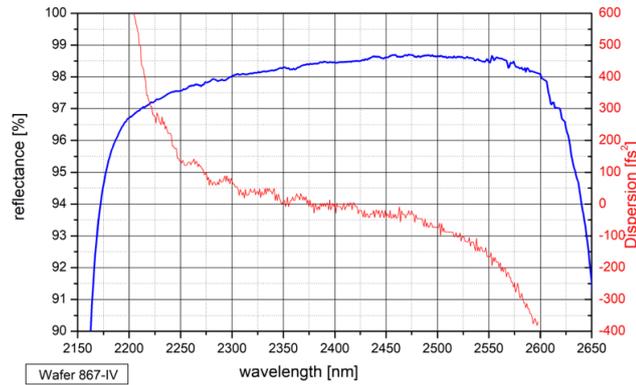


図 6.5: SESAM の線形反射率と分散

表 6.2: SESAM の特性

Saturation fluence: F_{sat}	90 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
Saturable loss : ΔR	0.9 %
Unsaturable loss : A_{ns}	1.5%
Relaxation time : τ	10 ps
Damage threshold : Φ	1 mJ/cm^2

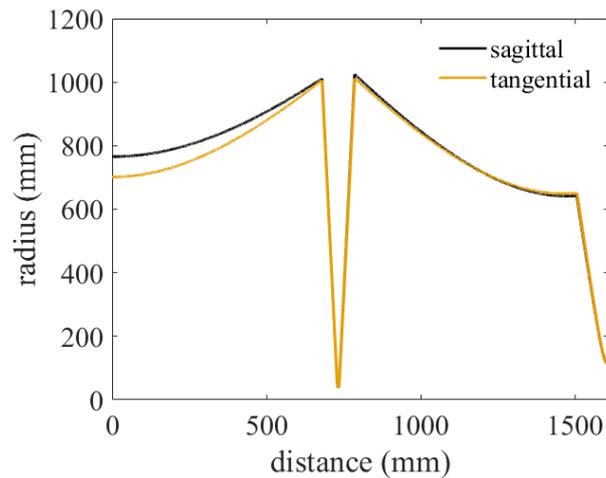


図 6.6: 共振器中のビーム径

この時の結晶上でのビーム径はおよそ $40 \times 40 \mu\text{m}$ となっており、SESAM 上でのビーム径はおよそ $110 \times 110 \mu\text{m}$ となっている。最後に SESAM を除いた共振器の分散を図 6.7 に示す。波長 2400 nm における分散値は -3300 fs^2 と設計した。

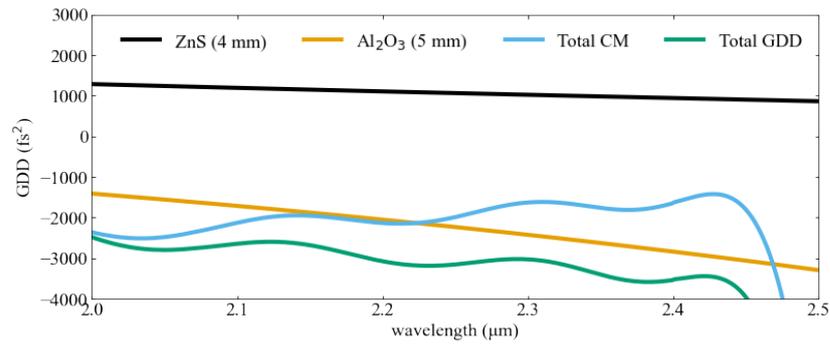
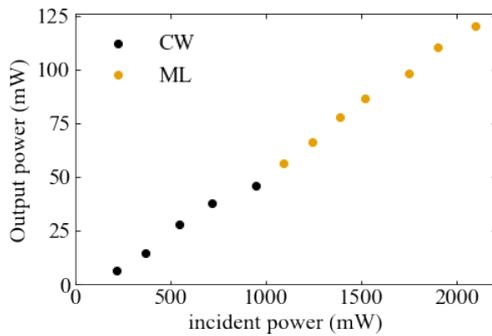
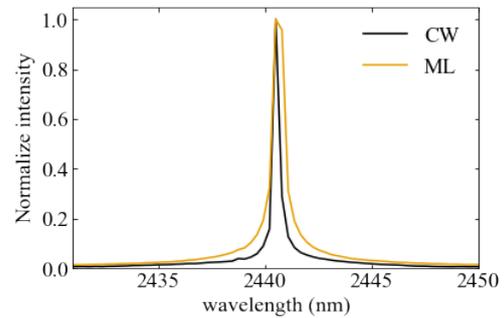


図 6.7: 共振器内の分散

6.2.2 実験結果



(a) SESAM-ML レーザー出力特性



(b) CW と ML スペクトル比較図

図 6.8: SESAM-ML Cr:ZnS のレーザー発振特性

実験結果について出力特性を図 6.8(a) と波長可変特性を図 6.8(b) に示す。このときスロープ効率 6.0%、57 mW 時にパルシングが発生した。また、最大 121 mW の出力となった。また、CW 時は 0.36 nm、ML 時は 0.71 nm のスペクトル広がりとなっていた。ML 時のパルストレインと RF スペクトルを図 6.9 と 6.10 に示す。

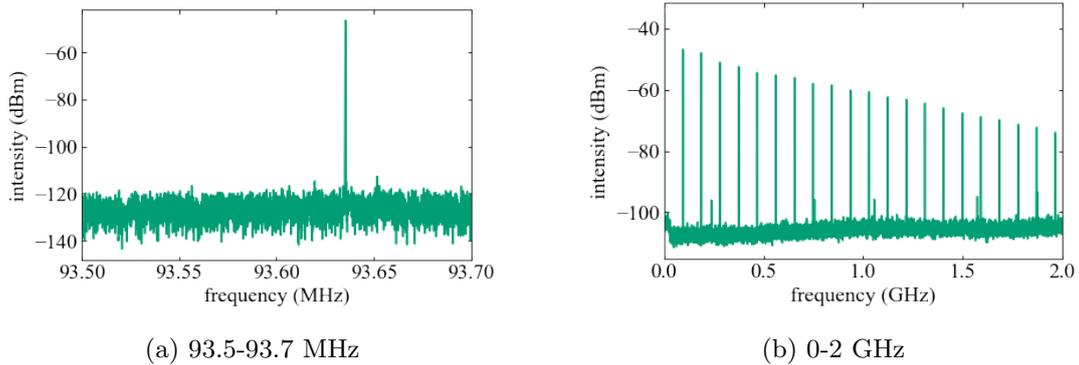


図 6.9: SESAM-ML Cr:ZnS のレーザー RF スペクトル

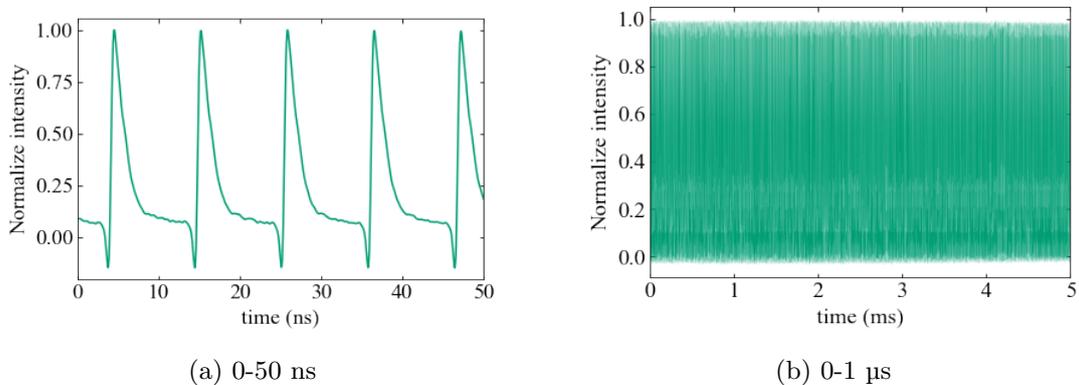


図 6.10: SESAM-ML Cr:ZnS のレーザーパルス列

共振器長に一致した繰り返し周波数 93.6 MHz の RF スペクトルが得られた。また、RF スペクトルの SN 比はおよそ 70 dBc であった。ロングスパンの RF スペクトルにおいて高周波成分の信号強度が低下している原因は受光機の特徴となっている。また、パルス列はショートスパン・ロングスパンにおいて安定したパルス列を得ることができた。

6.2.3 考察

ソリトンモード同期を仮定したときの式 4.8 をから計算されるパルス幅はパルス開始時には 79 fs、最大出力時には 33 fs となる。これは今回のスペクトル広がり 0.71 nm のフーリエ限界パルス幅は 9 ps であるのでソリトンモード同期となっていないことがわかる。この原因について考察してみた。また、今回の考察に用いた各パラメータを表 6.3 に示す。

表 6.3: SESAM モード同期実験時の各値

媒質中の有効ビーム径: A_{eff}	$5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2$
媒質長: $2l$	8 mm
非線形屈折率: n_2	$6.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$
共振器内総分散: D_2	-3300 fs ²
共振器内パルスエネルギー: E_p	
パルシング開始時	54 nJ
最大出力時	130 nJ
媒質の飽和フルエンス: F_{sat}	0.06 J/cm ²
過飽和吸収体の飽和フルエンス: $F_{\text{sat,S}}$	$90 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$
可飽和吸収体上の有効ビーム径: A_S	$3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$
変調深さ: ΔR	0.9 %

(1) SESAM 上での飽和フルエンス

今回の SESAM 上でのフルエンスは式 5.16 から計算される。今回の実験におけるパルシング開始時の SESAM 上でのフルエンスは 142 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、SESAM 上での飽和フルエンスは 90 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ なので十分に飽和フルエンスを満たしている。

(2) パルス幅に対して利得帯域を満たしているか

今回のソリトンモード同期を仮定したパルス幅に対して、Cr:ZnS の利得帯域が十分に足りているかを計算した。FTL を仮定したときのスペクトル幅 $\Delta\lambda$ はパルス幅 τ を用いて次のように表せる。

$$\Delta\lambda = \frac{0.315\lambda^2}{\tau c} \quad (6.1)$$

最大出力時 (79 fs) において 2400 nm を中心波長としたときに 183 nm のスペクトル広がり予想される。これは Cr:ZnS 媒質において十分に利得が存在している。

(3) Q スイッチ不安定性の抑制

式 4.27 より求められる Q スイッチ不安定性の抑制条件はパルスエネルギーが 8.9 nJ 以上で抑制されると計算される。この抑制条件はパルシング開始時の 54 nJ に比べて十分に小さい。

これらの数値的考察では問題点は見られなかった。加えて先行研究との比較も行った。比較結果を表 6.4 に示す。

表 6.4: SESAM 先行研究との比較

	Keller(2021)	Sorokina(2006)	Sorokina(2012)	my result
パルス幅 (fs)	79	1100	130	9000
繰り返し周波数 (MHz)	250	150	180	93.6
励起波長 (nm)	1550	1610	1610	1610
中心波長 (nm)	2350	2440	2400	2440
最大出力 (mW)	800	140	400	125
出力鏡透過率 (%)	5	2.8	2	1
共振器内総分散 (fs ²)	-1000	None	-1000	-3300
飽和損失 (%)	1.6	None	None	0.9
非飽和損失 (%)	0.8	12	12	1.5
飽和フルエンス (μJ/cm ²)	10.51	40	40	90
引用文献	[100]	[101]	[102]	

これらの比較結果を見てみると報告された実験系に対して大きな差異は見られないように感じられなかった。しかし、Keller らの結果と比較して SESAM の性能である飽和損失/非飽和損失比は 1/4 程度悪い。式 4.21 が示すように受動モード同期レーザーにおいてこの比は重要な要素の一つとなる。このことからより飽和損失/非飽和損失比の大きい過飽和吸収体を用いたモード同期あるいは変調深さを設計できるカーレンズモード同期によるレーザー実験が必要だと考えられる。また、加えて分散・出力結合鏡の透過率を変化させて実験を行ったのでその結果を表 6.5 に示す。

表 6.5: その他の SESAM モード同期実験結果

	今回の報告	実験 1	実験 2	実験 3
Al ₂ O ₃ (mm)	5	3+5	3+5	3+5
共振器内の総分散 (fs ²)	-3300	-5000	-5000	-5000
出力結合鏡透過率 (%)	1	1	10	20
モード同期の確認	確認済み	確認済み	確認済み	未確認
中心周波数 (nm)	2440	2440	2380	2260
最大出力時のスペクトル広がり (nm)	0.71	0.7	0.5	None
繰り返し周波数 (MHz)	93.6	93.6	92.9	None
最大出力 (mW)	120	150	540	600
スロープ効率 (%)	6.0	7.5	27.6	32.8
発振しきい値 (mW)	120	100	150	260

6.3 カーレンズモード同期の検討

SESAM モード同期実験の結果より自己始動を行えるといった利点より変調深さの設計が自由にできるといった利点を重視してカーレンズモード同期実験を行ったのでその結果について報告する。

6.3.1 実験構成・設計

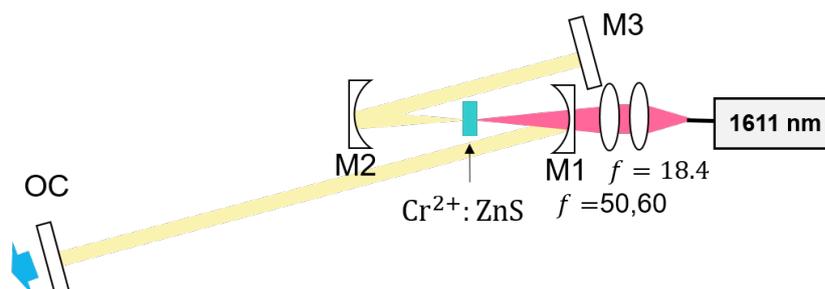


図 6.11: カーレンズモード同期実験構成

今回の実験構成を図 6.11 に示す。M1,M2 は図 6.1 と同様の素子を使用しており、分散補償された曲率半径 100 mm のミラーを用いた。M3 は分散補償された高反射率平面ミラー、出力結合鏡透過率は 10% のものを利用している。今回の実験系では Z 型共振器の腕の長さ (OC-M1:M2-M3) を 5:2 となるように設計した。これは AR コートを用いた Cr:ZnS カーレンズモード同期レーザーの開発をしてる Sergey らによる報告をもとに設計している [36]。さらに励起光の集光レンズを 50 mm と 60 mm を用いて実験を行った。

カーレンズモード同期レーザーのビーム径の計算を行ったのでその結果を示す。このときの共振器の腕の長さを表 6.6 に示す。また、このとき腕の角度は 3°、平均出力は 300 mW としたとした。

表 6.6: 共振器設計に用いた腕の長さ

位置	長さ (mm)
OC-M1	1540.0
M1-結晶端面	51.0
結晶端面-M2	59.5
M2-M3	260.0

以上の設計でカーレンズモード同期レーザーのビーム径の計算を行ったのでその結果を図 6.12(a) に示し、媒質中のビーム径を図 6.12(b) に表す。この結果からカーレンズモード同期がかかった際にビーム径 w_{KLM} と連続発振時のビーム径 w_{CW} の大きさの関係は

$$w_{KLM} < w_{CW} \quad (6.2)$$

となっている。この結果より励起光のビーム径 w_{pump} をレーザー光より小さく設計することで空間的なモードマッチの度合いは

$$w_{\text{KLM}}(z)/w_{\text{CW}}(z) \quad (6.3)$$

とおくことで評価できる。この比率が大きいほどソフトアパーチャーカーレンズ効果によって変調深さは大きくなる。これに対して1より小さい場合はソフトアパーチャー効果によって負の変調がかかる。つまり、励起光とカーレンズモード同期時、連続発振時のビーム径の比較が重要となる。その比較を行ったのでその結果を図 6.13(a) と図 6.13(b) に示す。励起光とレーザー光のモードマッチの結果からソフトアパーチャー効果による変調が得られることが確認された。よって上記共振器を構成することで、ソフトアパーチャーカーレンズモード同期によるモード同期動作が得られると期待して実験を行った。また、この時の分散を図 6.14 に表す。2400 nm 付近で -224 fs^2 と計算される。

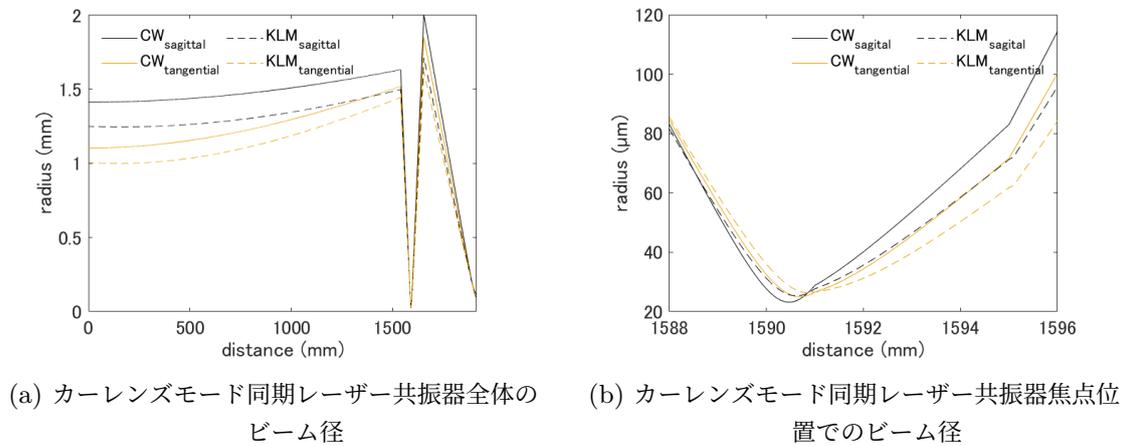


図 6.12: カーレンズモード同期レーザー共振器のビーム径

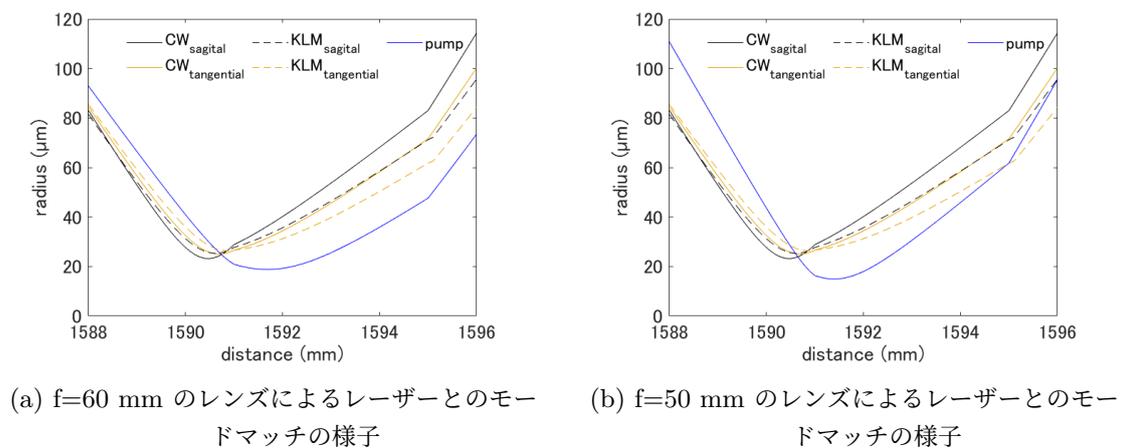


図 6.13: カーレンズモード同期レーザー共振器の励起光とのモードマッチ

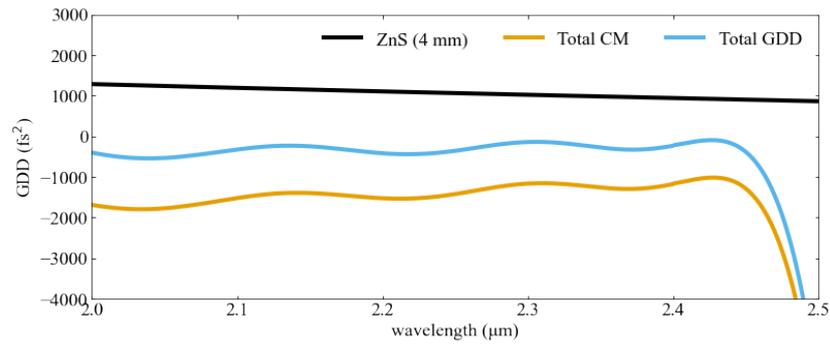
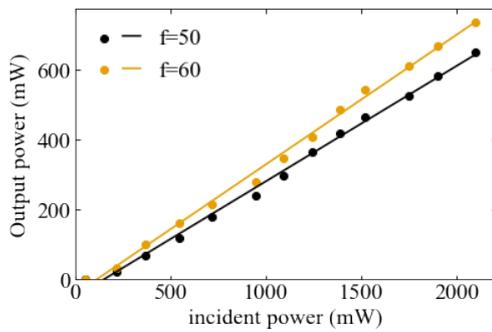
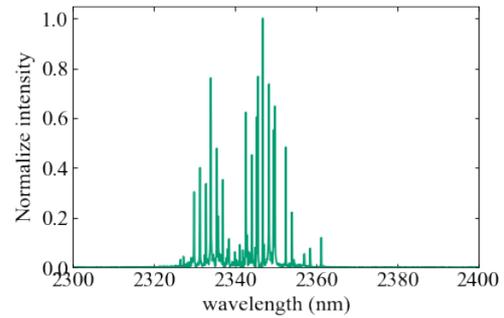


図 6.14: カーレンズモード同期共振器の総分散

6.3.2 実験結果



(a) カーレンズ共振器の出力特性



(b) カーレンズ共振器のスペクトル (f=60)

図 6.15: カーレンズモード同期共振器の発振特性

作成したカーレンズモード同期レーザー用共振器の出力特性とスペクトル (f=60 時) を図 6.15(a) と 6.15(b) に示す。これらの実験ではカーレンズモード同期動作は得られなかった。

6.3.3 考察

カーレンズモード同期は複雑な要因により達成されるので、先行研究との比較により今回の実験の妥当性の評価を行う。先行研究の結果を表 6.7 に示す。

表 6.7: KLM 先行研究との比較

	Sergey(2015)	Sorokina(2013)	Sergey(2021)	my result
パルス幅 (fs)	<29	70	20	None
繰り返し周波数 (MHz)	100	144.7	(79)	~79
励起光波長 (nm)	1567	1610	1567	1610
中心波長 (nm)	2400	2385	2400	2340
最大平均出力 (mW)	440	380	1400	700
出力結合鏡透過率 (%)	10	4.5	50	10
共振器内総分散 @2.4 μm (fs ²)	-500	-450	0	-224
励起光ビーム径 (μm)	20	None	30	20
共振器のデザイン	X-foled	X-foled	X-foled	Z-foled
結晶前後のミラーの曲率半径 (mm)	100/100	75/50	100/100(?)	100/100
結晶長 (mm)	5	2.5	5	4
結晶の状態	AR-coated	Brewster angle	AR-coated	AR-coated
文献	[36]	[103]	[34]	

今回製作した共振器は Sergey らの共振器と近い構成となっている。これらの結果から共振器設計通りならカーレンズモード同期がかかりえると考えている。しかし、実際にかかっていない原因として以下の三通りを考えている。第一に今回使用している分散補償鏡のスペックがスペックシート通りになっていない可能性である。この影響で分散がうまく補償されずにソリトン整形が達成されておらず、SESAM で短パルス化されなかったのも説明がつく。第二に励起光の安定性が十分でない可能性である。カーレンズモード同期は光強度によって変調度合いが大きく変化する、そのため励起光の強度依存性が強く、その励起光の安定性が不十分なためモード同期がかからないと考えられる。第三にアライメントの技術の未熟さである。励起光とレーザー光の空間的モードマッチが重要なのでカーレンズモード同期では実験者のアライメント技術が大きく影響するからである。

また、これらの仮定に対してサファイアプレートなどを加えて分散補償を行う、アライメントする人間を変えてみるなどの対策は行ったがカーレンズモード同期はかからなかった。

第 7 章 固体レーザー媒質による二光子誘導放出の研究

二光子誘導放出は、2つの光子を同時に放出することにより準位間の遷移が起こる現象である。半導体での二光子誘導放出の観測の報告では、二光子誘導放出はもつれ光源として注目されているとされていた [76]。同論文内の報告ではエネルギーギャップ E の励起準位へ光励起した GaAs に対して特定の波長 (ν_p) を打ち込み二光子誘導放出によりその特定の波長を増幅させ、相補的な二光子誘導放出波長 ($\nu_s: h\nu_s = E - h\nu_p$ を満たす波長) のピークを確認することで二光子誘導放出の観測とした。その論文内の結果を図 7.1 に示す。

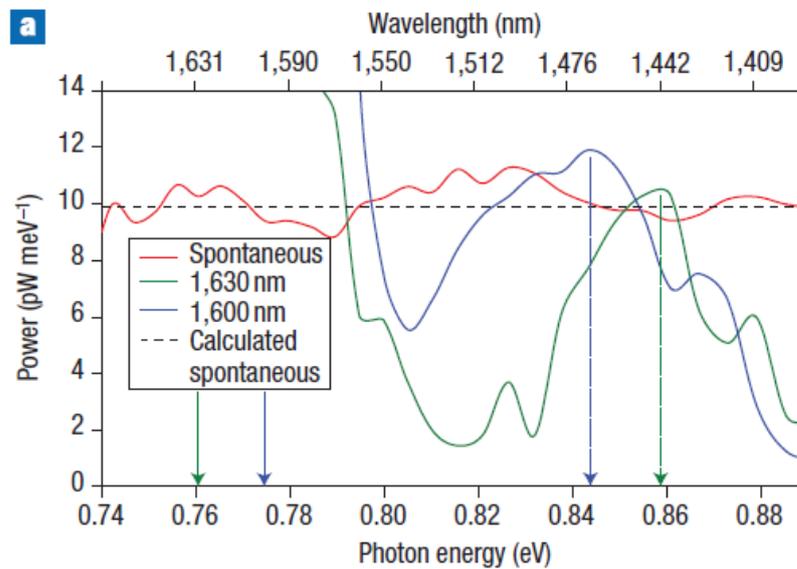


図 7.1: 半導体中での二光子誘導放出

入射光@青実線矢印 (1600 nm) ⇔ 相補二光子誘導放出光@青点線矢印 (1476 nm)

入射光@緑実線矢印 (1630 nm) ⇔ 相補二光子誘導放出光@緑点線矢印 (1451 nm)[76]

本研究ではこの二光子誘導放出を固体レーザー媒質でも観測することを目的として研究を行った。この固体レーザー媒質による観測の構想自体は 1969 年に Sorokin らが Q スイッチ Nd^{3+} 添加ガラスレーザーにより $1.38 \mu\text{m}$ のレーザー共振器を作り、その共振器内にルビー ($0.69 \mu\text{m}$ の遷移線を持つ) 媒質を挿入することで二光子誘導放出の観測実験の特許内で提案している [104]。しかし、同著者の研究ではその後の報告については現在までに確認されていない。今回の研究意義について二光子誘導放出が固体レーザー媒質で観測されていないことから基礎物理的な学術関心の他、期待していることについてまとめる。

①入射光に対して非線形増幅作用

励起光ではなく入射光に対して非線形の増幅作用を示すことが期待される。これは従来の可飽和吸収体が非線形な損失を利用していたのに対して対照的なものとなる。損失変調により制限されていた出力を向上させることが期待される他、励起による変調の任意制御が可能だと期待される。また、パルスの光強度の高いところをより増幅するため光パルスの整形効果についても期待できる。この二光子誘導放出による非線形増幅作用については理論の研究がされており、パルスの増幅の計算の報告がある [105]。

②励起光に対してインコヒーレントな波長下方変換

従来波長の下方変換の手法として励起光に対してインコヒーレントな方法としては一光子誘導放出や誘導ラマン散乱、誘導ブルリアン散乱等が挙げられ、励起光に対してコヒーレントな下方変換では差周波発生や光パラメトリック変換などが挙げられる。インコヒーレントな他の波長下方変換は出力される波長が利得媒質のエネルギー準位に依存するため特定の波長への変換または特定の波長分の下方変換しか不可能であった。また、コヒーレントな波長下方変換では励起光と出射光の位相整合条件への配慮や時間的な同期が必要であった。しかし、今回の二光子誘導放出は一光子誘導放出同様エネルギー準位の制限はあるもののある程度の任意の自由度 ($E = h\nu_p + h\nu_s \rightarrow \nu_p, \nu_s$ 任意制御(?)) を持って変換できると期待される。また、コヒーレントな波長下方変換の問題点もすべて解決できる。

③ダークステートの探索

二光子吸収の研究は一光子過程と遷移則が異なるためダークステートの探索のための研究として注目を集めていた [62]。吸収過程は下準位から上準位への遷移であるため、基底準位からみた励起準位のダークステートの探索となっていた。しかし、放出過程は上準位から下準位への遷移であるため励起準位から見た下準位へのダークステートの探索となるため、光物性の理解のために重要な研究となると考えられる。

以上の3点について、具体的にどのように活用できるかを考察するためには大まかな変換効率などのオーダー感を知ることが重要となる。このため、今回は二光子誘導放出の観測に向けてその逆過程の二光子吸収係数の測定と実際の二光子誘導放出の観測実験を行った。

7.1 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ における二光子吸収断面積の測定

今回の二光子誘導放出の実験に用いた $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ の二光子吸収断面積の測定を行なったので報告する。一般に厚い試料における測定は、試料の厚さから光と媒質の相互作用長が長くなるため二光子吸収定数の低い媒質や低添加率の媒質に対して有効な手法とされている [60]。その一方、光カー効果による空間的なレーザー光の形状変化や時間的なパルス形状の変化等、他の非線形光学効果の影響も受けやすくなる。二光子吸収係数の厳密な値を測定するためにはこれらの要素を排除する必要があり、その値の信頼性は低いものとなる。そのため、通常は薄い試料での測定が一般的であり、近年の二光子吸収係数の測定では薄い試料での報告が多い。しかし、今回は厚い試料 ($t = 3 \text{ mm}$) を用いて測定した。これは固体媒質における二光子吸収係数の報告が $f-d$ 遷移の報告が中心となっていたこと、報告された年代が古く信頼性に疑問があったこと、これら (参考: 表 3.3) によって二光子吸収係数の値の予測が難しかったためである。このことから今回は二光子吸収の観測とそのオーダー感の把握に向けて厚い試料での測定を行なった。

7.1.1 Open Aperture Z-scan 法

今回の測定にあたり Open Aperture Z-scan 法を用いた。Z-scan 法とは集光させているガウシアンビームを試料に垂直に入射させ、その透過率の位置依存性をもとに非線形光学定数を測る方法である。その模式図を図 7.2 に表す。

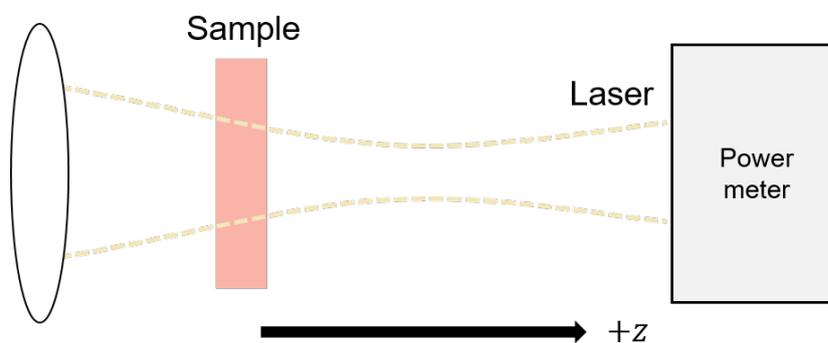


図 7.2: Open Aperture Z-scan 法の概念図

図の集光部では特に光強度が上がり非線形吸収が発生する。光検出器の前にアパーチャーを設置し、ビーム中心付近の光のみを検出する「Closed Aperture Z-scan 法」とよび、非線形屈折率の測定に用いる。今回は光検出器の前になにもおらずに、試料を透過する光を全部検出する「Open Aperture Z-scan 法」とよび二光子吸収係数の測定などに用いる。厚い試料における Open Aperture Z-scan モデルの位置依存性を含む透過率は以下のように表される [106]。

$$T(x) = \frac{1}{1 + Q_R(t)/2[\arctan(x+l) - \arctan(x)]}$$

$$x = z/z_0, l = L/z_0$$

$$Q_R(t) = \beta I_0(t) z_0$$
(7.1)

ここで、 T は規格化透過率、 z は試料位置、 z_0 はレイリー長、 L は試料厚さ、 β は二光子吸収係数、 $I_0(t)$ は集光位置での光パワー密度である。このフィッティング式についての導出と考察を行ったので補足 C に示す。

7.1.2 実験構成

二光子吸収断面積の測定を行うのに用いた実験系を図 7.3 に示す。

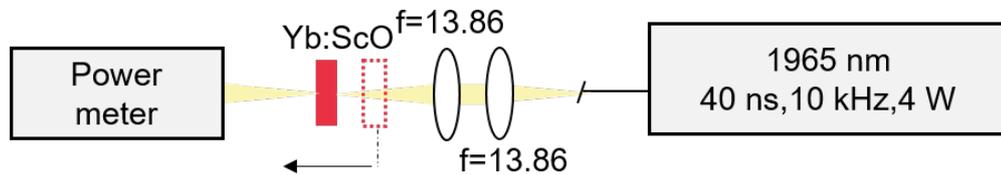
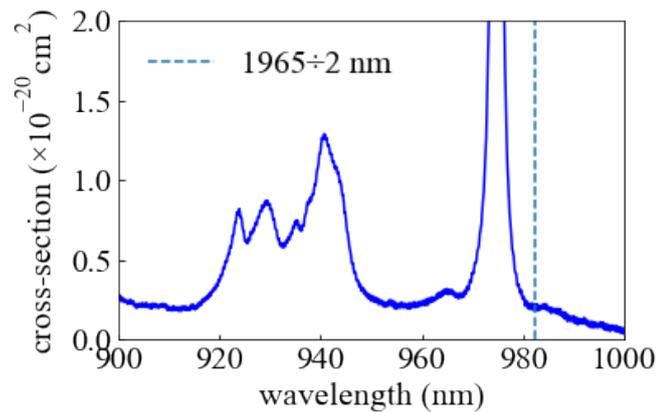


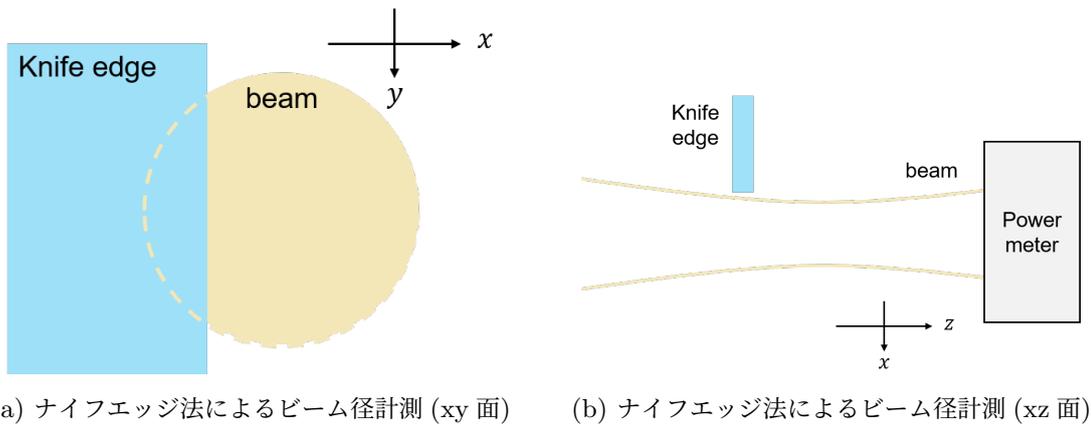
図 7.3: 実験構成

用いた光源は Q スイッチ Tm ファイバーレーザーで中心波長 1965 nm、パルス幅 40 ns、最大平均光出力 8 W、繰り返し周波数 10 kHz となっている。レンズ系を通った後の最大平均出力は 4.4 W となっている。出射ファイバーはダブルクラッドファイバーとなっており、コア径は 25 μm となっている。Z-scan を行うステージはステッピングモーター型のステージを用い、移動距離と実行時間からスキャン速度を計算した。またパワーメーターの時間変化を記録し、時間波形を得た。これらのスキャン速度と光強度の時間変化を用いて光強度の位置依存性を測定した。また、測定に用いた結晶は Yb³⁺:Sc₂O₃ であり、添加濃度 2.5 at.%、結晶長 3 mm であった。また、Yb³⁺:Sc₂O₃ の一光子吸収スペクトルを改めて図 7.4 に示す。1965 \div 2=982.5 nm での一光子吸収断面積はおよそ $2.0 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ となっている。今回は光源の制約と二光子誘導放出係数の推察のための予備実験として二光子吸収級数係数の測定を行なったので 1965 nm の光源で実験を行った。

図 7.4: Yb³⁺:Sc₂O₃ の一光子吸収スペクトル

7.1.3 ナイフエッジ法によるビーム径の評価

光強度の見積もりにはビーム径の正確な評価が必要である。先行研究では M^2 の測定がなされていたため [107]、それを元にビーム径の評価を行った。



(a) ナイフエッジ法によるビーム径計測 (xy 面) (b) ナイフエッジ法によるビーム径計測 (xz 面)

図 7.5: ナイフエッジ法によるビーム計測

今回はビーム径の測定にナイフエッジ法を用いた。ナイフエッジ法とは図 7.5 のようにビームに対して垂直 (x 方向) に移動するナイフエッジによって光線を塞いでいき、その透過光量の変化によってビーム径を測定する手法である。ナイフエッジによって $x < a$ の範囲でレーザー光線が遮蔽されると検出される全透過量 $P(a)$ は

$$P(a) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_a^{\infty} I(x, y) dx dy \quad (7.2)$$

と表せる。このナイフエッジの位置と透過光量の関係性を図 7.6 に表す。

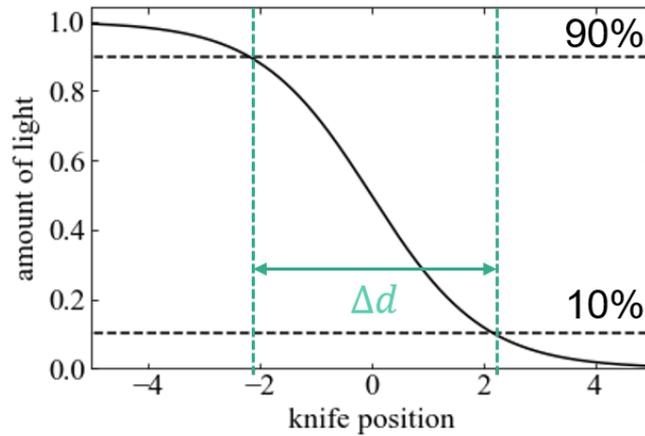


図 7.6: ナイフエッジの位置と透過光量

透過光量 10% と 90% のナイフエッジの距離 Δd とビーム半径 w の間には以下の関係が成り立つ [108]。

$$w = 0.7803\Delta d \quad (7.3)$$

これを z 方向に移動させながらナイフエッジによるビーム径の計測を行うことで位置によるビーム径の変化を計測する。

ビーム径の計測結果

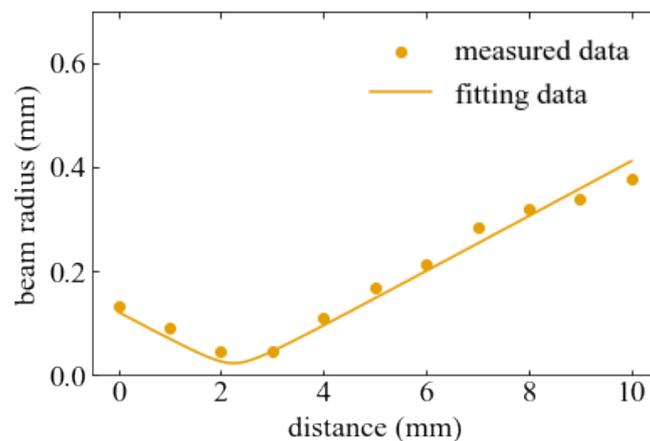


図 7.7: ビーム径の実測値

ナイフエッジ法を用いて測定したビーム径を用いてフィッティングを行った結果を図 7.7 に示す。ここでフィッティングには以下の式を用いた [109]。

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2} \quad (7.4)$$

ここで M^2 は先行研究の測定結果である 1.95 を用いた。この測定結果から最小ビーム半径 $w_0=23 \mu\text{m}$ を得た。

7.1.4 実験結果

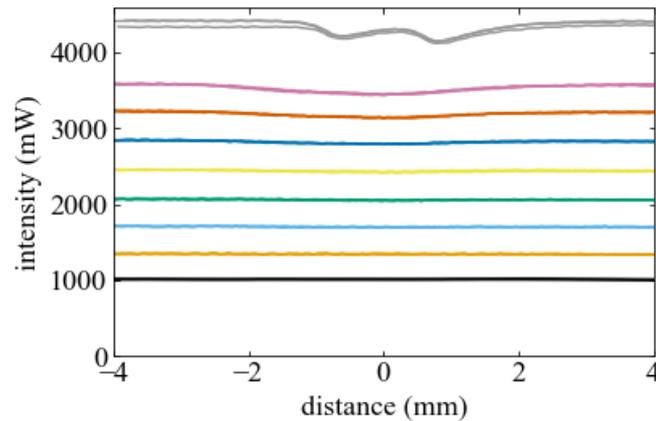


図 7.8: 各出力における二光子吸収実験結果と各色の平均出力

黒:1.01 W, 橙:1.35 W, 水:1.71 W, 緑:2.07 W, 黄:2.45 W, 青:2.85 W, 茶:3.24 W, 桃:3.59 W, 灰:4.33 W

各平均出力における Z-scan の結果をまとめて図 7.8 に示す。このとき各平均出力において 3 回ずつ測定を行なった。また、特に二光子吸収の影響が顕著に確認できた 2.4 から 3.6 W における二光子吸収の測定結果を図 7.9 に示す。また、パワーセンサーの特性から一部補正を行っている。この補正の詳細は付録 D に示す。

今回のフィッティングに用いたパラメータには集光径 $w_0=23 \mu\text{m}$, レイリー長 $z_0=433 \mu\text{m}$, 結晶長 $L=3 \text{ mm}$, パルス幅 $\tau=40 \text{ ns}$, 繰り返し周波数 $f_{rep}=10 \text{ kHz}$, 原子数 $N=2.11 \times 10^{21} / \text{cm}^3$, 励起レーザー周波数 $\omega=960 \text{ THz}$ を用いた。また、各出力において 3 点ずつ測定を行なった。これらの結果についてまとめて表 7.1 に表す。

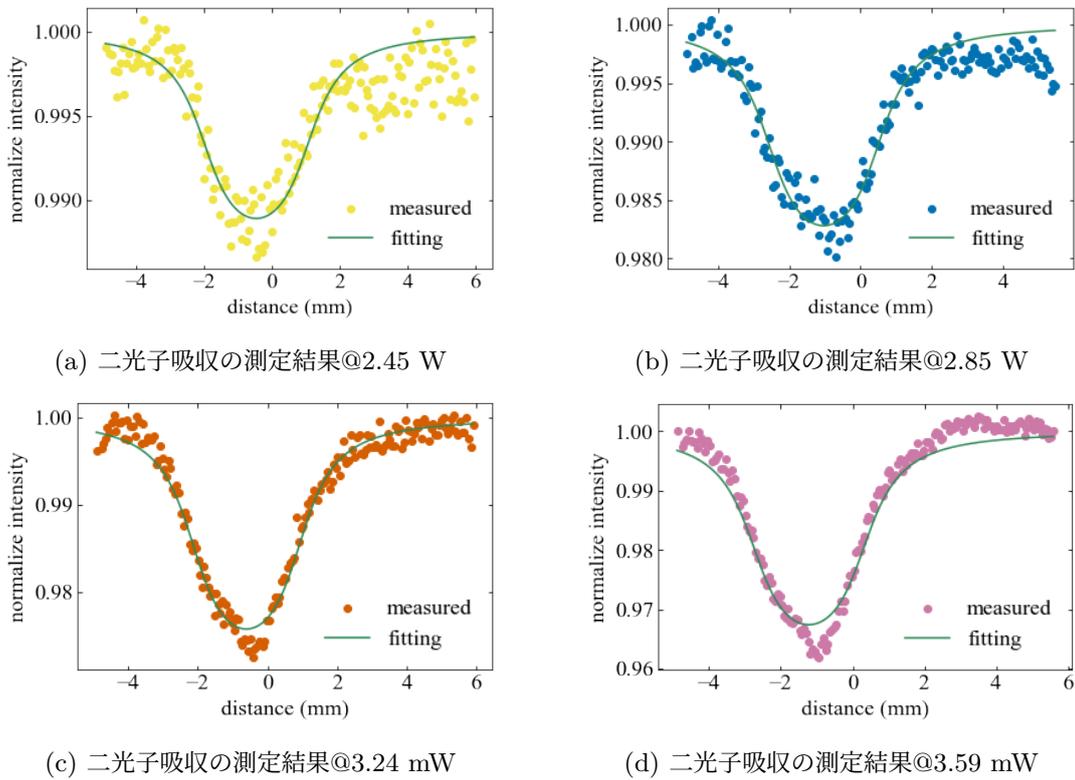


図 7.9: 各出力における二光子吸収の結果

表 7.1: 二光子吸収断面積

	σ_2 (GM)	σ_2 (GM)	σ_2 (GM)	σ_2 (GM)
結晶透過後の平均光強度 (W)	2.45	2.85	3.28	3.59
集光位置でのピーク光強度 (MW/cm ²)	412	479	544	603
1 回目	2.81 ± 0.07	3.77 ± 0.06	4.73 ± 0.04	5.77 ± 0.07
2 回目	1.91 ± 0.06	3.66 ± 0.08	4.18 ± 0.07	5.41 ± 0.09
3 回目	2.92 ± 0.08	2.92 ± 0.06	4.38 ± 0.05	6.42 ± 0.06
平均値	2.55	3.45	4.43	5.86

ここでフィッティングには Python の Scipy モジュール内の `curve_fit` 関数によって、誤差の値は標準偏差を用いた。しかし、これらの誤差の値は計算での誤差の結果であって、実際の測定のブレから計算上での誤差の値は十分に小さいため、この誤差の値は無視してもいいと考えられる。今回入射光量に対して二光子吸収断面積が大きくなる傾向にあった。これはいくつかの原因が考えられる。1つ目が光カー効果によるビーム径の変化である。最大出力時は 3 mm 厚の結晶を通過後 $f_{kerr}=60$ mm 程度のカーレンズ効果が発生していると予測される。このカーレンズ効果による光の自己収束によって実効的な入射光量が小さく見積もられている可能性である。2つ目がより高い光強度ではホ

スト材料や異種イオンへの高次の多光子吸収などの影響が出てくると考えられる。五光子吸収を含めた光強度の変化は以下の式で表される。

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 - \delta I^4 - \epsilon I^5 \quad (7.5)$$

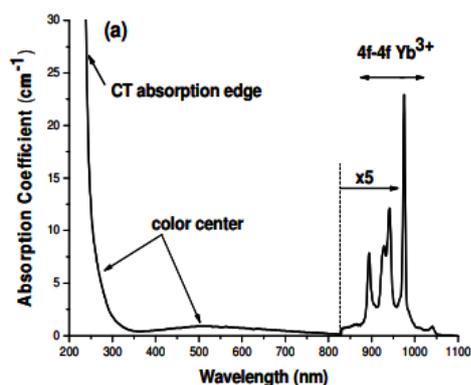


図 7.10: Yb³⁺:Sc₂O₃ セラミック (1 at.%) の吸収スペクトル [110]

ここで Sc₂O₃ の吸収スペクトルまで測定された Yb³⁺:Sc₂O₃ の吸収スペクトルを図 7.10 に示す。この吸収スペクトルより三光子吸収 (1965 ÷ 3=655 nm) 部には吸収が存在しないことがわかる。しかし、セラミックの状態によってはカラーセンターの影響で吸収スペクトルを持つ可能性があり、今回の結晶においても三光子吸収の影響は排除できないと考えた。そこで二光子吸収の測定後フーリエ赤外分光器を用いて 655 nm 付近に構造がないかを確認した。この結果を図 7.11 に示す。

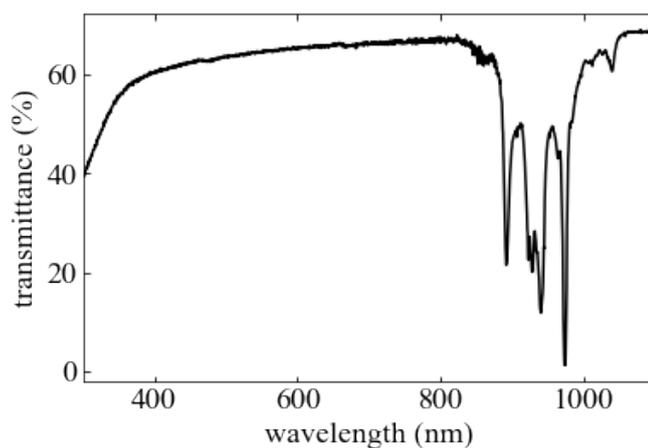


図 7.11: 今回用いたサンプル (Yb³⁺:Sc₂O₃-無コート、直入射) の透過スペクトル

この図を見ると 655 nm 付近に吸収帯は確認されなかった。よって三光子吸収の可能性が低いこ

とがわかる。また、同時に四光子吸収の可能性も排除でき (491 nm 付近に構造がないため)、起こりえるのはさらに高次の多光子吸収である ($n \geq 5$)。5 次以降の多光子吸収は考えられる吸収断面積の小ささからこれら多光子吸収の可能性は低いと考えられる。また、これら入射光強度を大きくすると二光子吸収断面積が大きくなるといった報告は Malachite Green Oxalate:MGO の二光子吸収の測定を行なった先行研究でも報告されており、その論文内では高い光強度ではより多くの光子が分子と相互作用し分子を吸収プロセスに巻き込むことによって二光子吸収断面積が大きくなると述べている [111]。しかし、論文内では詳細な検討が必要であると、具体的な数式などについても記述されていなかった。

さらに平均光強度 4.33 W において特徴的なディップ形状を持った測定結果が得られた。その結果を図 7.12 に示す。

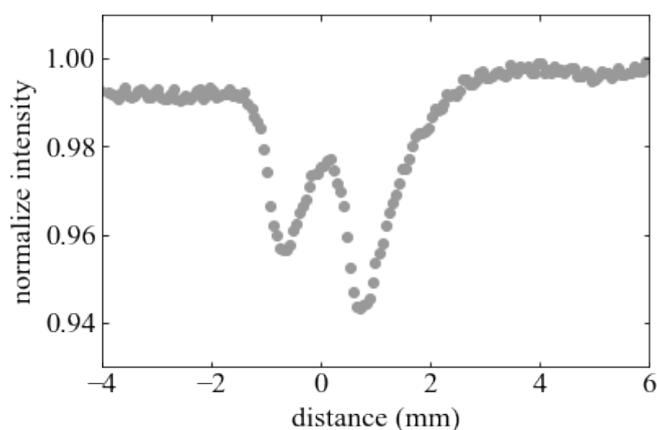


図 7.12: 二光子吸収の測定結果@4330 mW

この時のピーク光強度は 780 MW/cm^2 である。また、この特徴的な形状は二光子吸収飽和によるものであると考えられる。この二光子吸収飽和は二光子吸収の先行研究においても同様の形状のものが見られる。

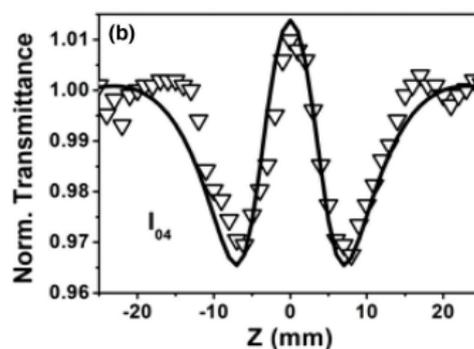


図 7.13: 二光子吸収飽和の先行研究例@ 122 MW/cm^2 [111]

二光子吸収飽和を観測した報告は色素が多く、最近の超短パルス光源の充実に伴い報告がされている [111][112][113]。二光子吸収飽和を含めた二光子吸収係数は次のように表せる [111]。

$$\beta = \frac{\beta_0}{1 + I^2/I_{SRSA}^2} \quad (7.6)$$

ここで二光子吸収飽和光強度 $I_{SRSA} = h\nu\sqrt{1/(\sigma_2\tau_2)}$ となる。ここで通常一光子吸収が存在するとき、吸収飽和を含めた透過率は次のように表せる。

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\alpha_0}{1 + I/I_{SA}}I - \frac{\beta_0}{1 + I^2/I_{SRSA}^2}I^2 \quad (7.7)$$

この式によると光強度を上げていくにつれて、一光子吸収の吸収飽和 (Saturable Absorption:SA) が発生し、さらに光強度を上げると二光子吸収が発生する、これを逆可飽和吸収という (Reverse Saturable Absorption:RSA)。より光強度を上げたときにこの二光子吸収飽和が起き、これを逆可飽和吸収飽和 (Saturable Reverse Saturable Absorption:SRSA) と呼ぶ [111]。[111] の値を元に SRSA の模式図を作図した。これが図 7.14 である。

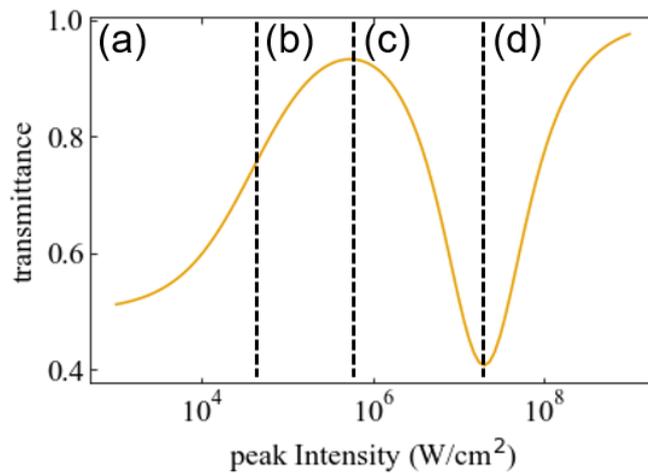


図 7.14: 各光強度における透過率の模式図

$$\alpha_0=0.5, I_{SA}=40.5 \text{ kW/cm}^2, \beta_0=5.92 \times 10^{-8} \text{ cm/W}, \\ I_{SRSA}=19.5 \text{ MW/cm}^2$$

ここで (a) の領域は一光子吸収に対応する部分であり (b):SA の領域は一光子吸収の吸収飽和部分で透過率の傾きが小さくなってきている (c):RSA の領域は二光子吸収が大きくなっているため透過率は減少傾向にあり (d):SRSA の領域ではさらに二光子吸収が飽和して透過率が回復している。この現象が観測されたのは固体レーザー媒質中では先行文献が見当たらず、学術的にも興味深いものだと考えられる。

しかし、再度実験を行なおうとしたときに結晶に損傷が入ってしまった。この時の様子を図 7.15 に示す。



図 7.15: 結晶に損傷が入ってしまった様子

文献 [114] によると HR コートが施された Sc₂O₃ 基盤での報告であるが 25 J/cm² 程度で Sc₂O₃ が損傷が入る可能性が出てくる、このときは 28 J/cm² 程度のフルエンスが入射されていたため、損傷が入る可能性があった。

今後、二光子吸収係数の値の計測を行うためには、①パルスエネルギーが小さく光強度の大きい超短パルスレーザーを用いる②他の非線形光学効果が無視できるようにレイリー長より十分に小さい薄い材料においての測定③パワーメーターの測定位置依存性をなくした測定 (パワーメーターではなく出射レーザー光を集光してフォトディテクターでパワーを測定するなど) ④レーザー光を分波してリアルタイムでレーザー出力をモニタリング、補正など改善する点は多く挙げられる。また、すでに二光子吸収係数の知られた標準試料を用いて実際の二光子吸収の測定に瑕疵がないかを確認したうえで測定を行なうとより信頼性の高いものになると考えられるが、2 μm 帯において不純物の少ない媒質で二光子吸収係数が知られた媒質が少ないといった問題点もあげられる。候補としては Si[115] などが挙げられるが不純物の少ない Si は高価であるといった問題点もある。しかし、今回の測定によって得られた二光子吸収係数の大まかなオーダーは今後の二光子誘導放出実験の指針として十分に活かすことができると言える。

7.2 二光子誘導放出実験

今回二光子誘導放出観測実験にむけて、(a) モード同期レーザー (b) 共振器内に (c) 固体の二光子誘導放出媒質を入れることで高強度のレーザー光強度を得られるように工夫した。(a) モード同期レーザーを用いる理由については近年の二光子吸収の計測例を始めとして非線形光学効果の観測にはモード同期レーザーが多く用いられているためである。これは非線形光学効果の観測に十分な高いピーク光強度を得つつ、媒質にダメージを与えない程度に低いパルスエネルギーであることが理由だと考えられる。(b) 共振器内にいれることについてはより高いシードパルスを得られるといった利点があると考えた。(c) 近年のモード同期レーザー開発の動向から固体媒質ではなくファイバー媒質を用いるといった選択肢も考えられる。ファイバー媒質は低損失かつ集光した状態での長距離伝搬が可能である、安定性に優れているといったメリットがある。しかし、高いピーク光強度を持った超短パルスを共振器内達成しようとする他の非線形光学効果によりパルスの崩壊が起きるため固体媒質を選択した。この節では二光子誘導放出実験について述べる。

7.2.1 $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ レーザー実験構成

利得媒質の選択

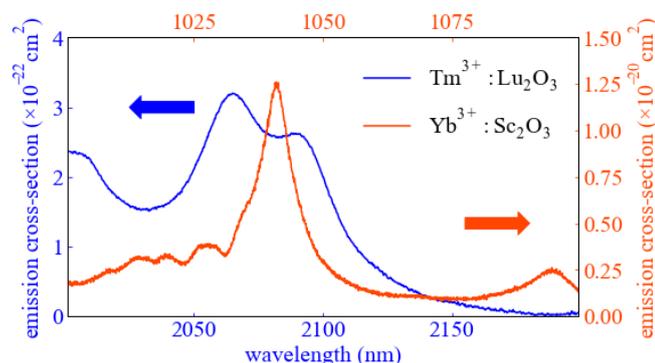


図 7.16: $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ と $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ の誘導放出断面積

二光子誘導放出の観測実験にむけて利得媒質の選択を行った。二光子誘導放出を発生させる媒質としてエネルギー準位が2準位しか存在しない Yb^{3+} イオンに着目した。これは他準位間の一光子遷移による影響を無視できるためである。また、シードレーザーとして Tm^{3+} イオンに着目した。これは Yb^{3+} イオンの発振波長である $1\ \mu\text{m}$ の2倍の波長で発振するためである。また、 Tm^{3+} イオンの波長 $2\ \mu\text{m}$ は従来の開発が進んでいる波長 $1\ \mu\text{m}$ レーザーと比較して光子エネルギーが小さく、母材等への多光子吸収を抑制できるといった利点もある。 Yb^{3+} イオンの二光子吸収による再吸収を防ぐためにより長波長側で発振の報告が多くされている $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ を利得媒質と選択した。また、先行研究で $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ での両利得媒質を用いたレーザー発振 [116] や $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ での両利得媒質を用いたレーザー発振 [117] の報告がされていたことから

Yb^{3+} の母材として Sc_2O_3 を選択した。これらの誘導放出断面積を図 7.16 に示す。

実験構成

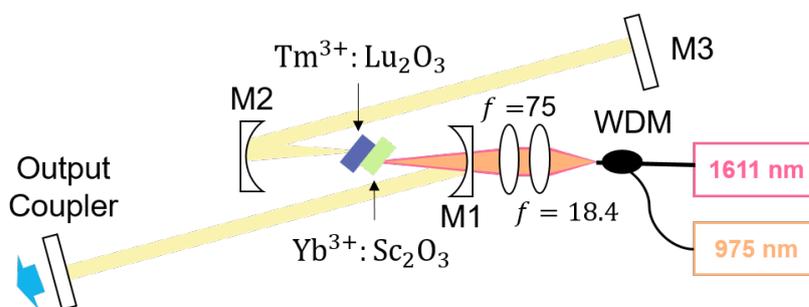


図 7.17: $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 共振器

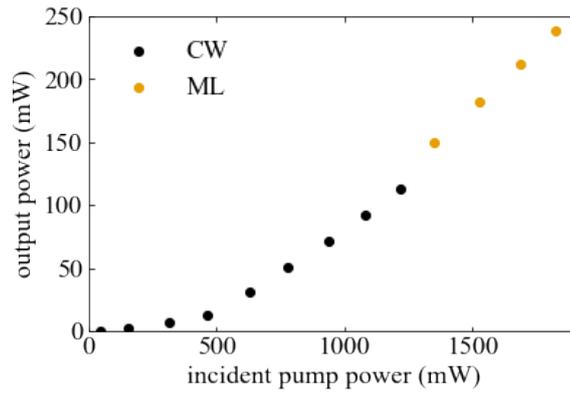
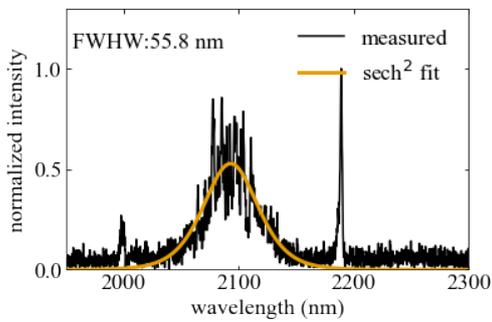
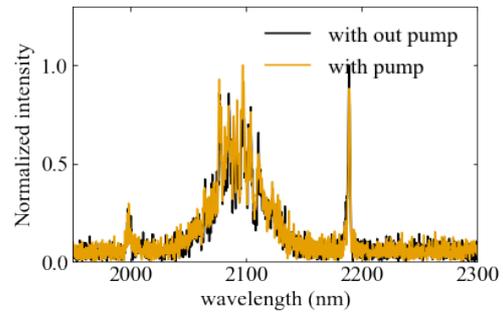
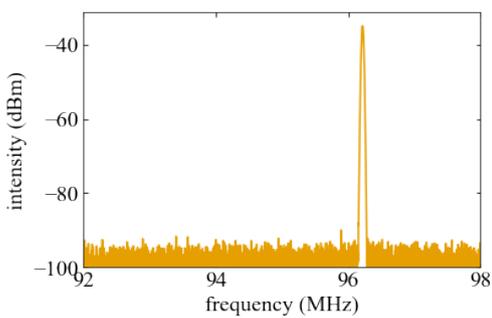
図 7.17 に実験構成を示す。ここで $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ (結晶長:4 mm)/ $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ (結晶長:3.7 mm) を同時に挿入してモード同期発振に成功した実験系を参考としている [116]。具体的な共振器構成は M1, M2 は分散補償された曲率半径 100 mm のミラーであり、M3 は分散補償された高反射率 (High Refraction:HR) ミラー、Output Coupler は透過率 1% の出力結合鏡となっている。このときの共振器一周の分散値は 1930 fs^2 となっている。また、用いた結晶は $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ (結晶長:4 mm, 添加濃度:4 at.%, セラミック) と $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ (結晶長:3 mm, 添加濃度:2.5 at.%, セラミック) である。

特に従来のモード同期発振用共振器との変更点は二点ある。① $1 \mu\text{m}$ での発振を防ぐために $1 \mu\text{m}$ で高透過率のミラーを選択した。② 励起用光源に Yb^{3+} 励起用ファイバー結合型 LD を追加し、 Tm^{3+} 励起光源に WDM で結合させた。①に関しては二光子誘導放出過程は一光子誘導放出過程と競合にあると考え、一光子誘導放出を抑制するために Q 値を下げた。②に関しては同一の導波路を用いることでアライメントをしやすくする狙いがある。

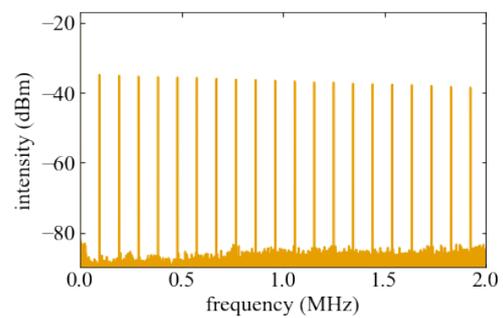
7.2.2 実験結果

$\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ モードレーザー

$\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ モード同期レーザー実験結果を示す。

図 7.18: $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ レーザー出力特性(a) $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 励起なし(b) $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 励起あり/なし比較図 7.19: $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ モード同期レーザースペクトル

(a) 90-100 MHz



(b) 0-2 GHz

図 7.20: $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ モード同期レーザー RF スペクトル

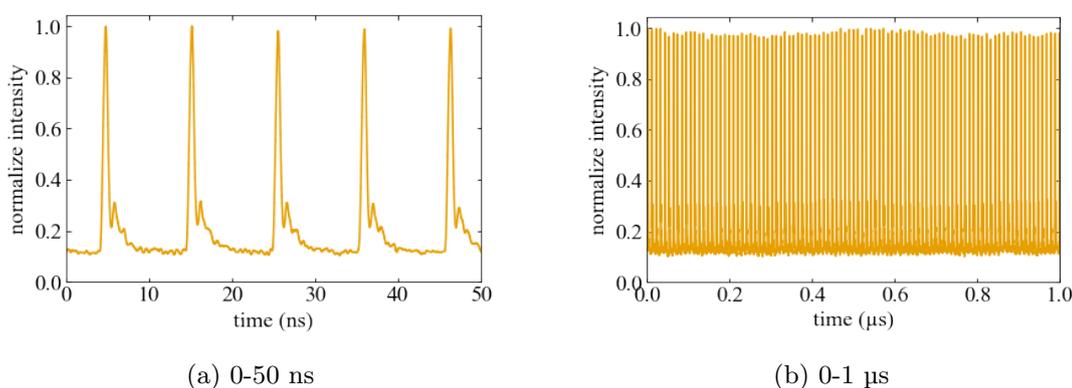
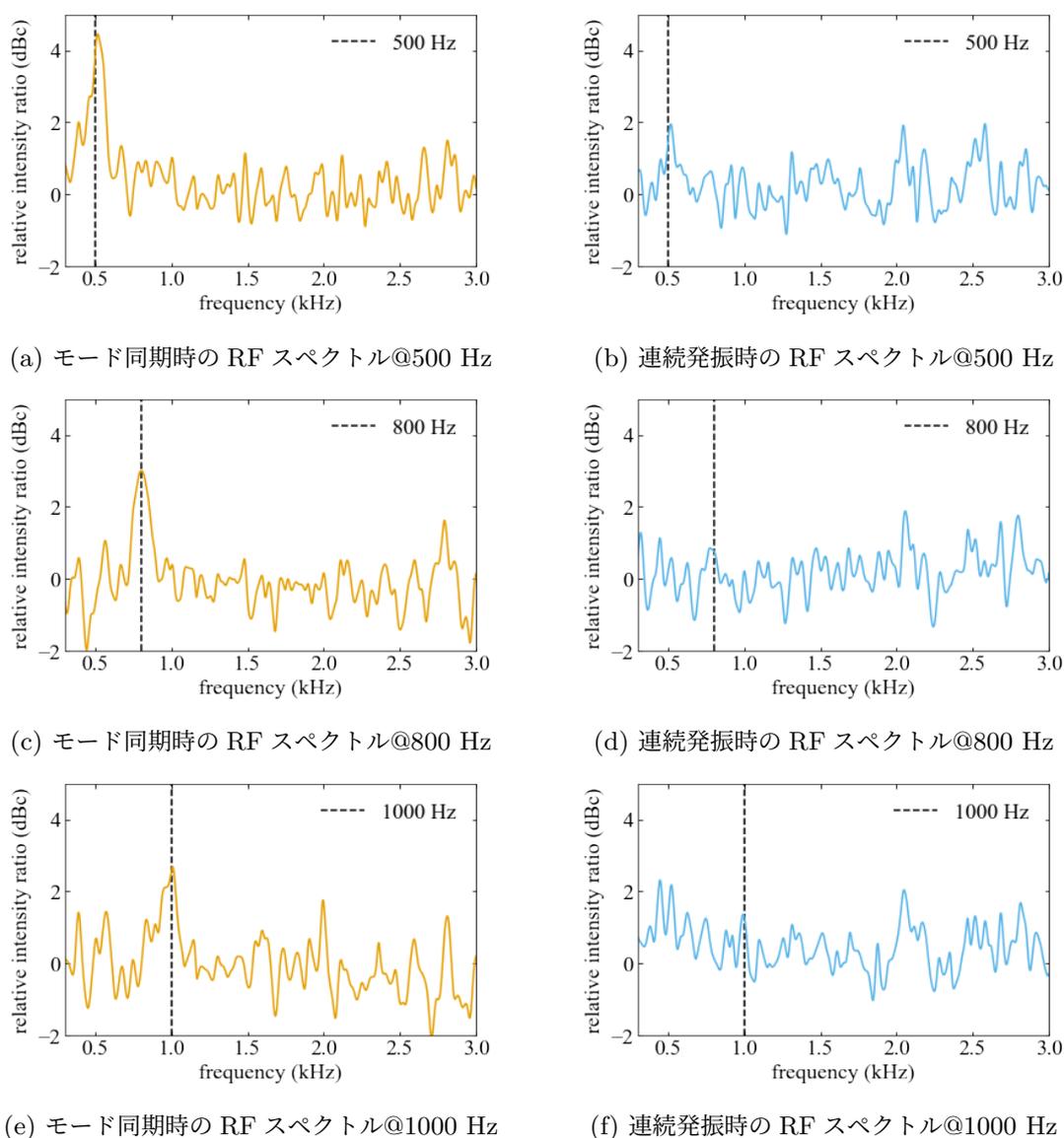


図 7.21: $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ モード同期レーザーパルス列

出力 150 mW のときにモード同期発振が自己始動した。この時の出力特性を図 7.18 に示す。以降の実験結果はこの出力 150 mW 時の結果となる。光スペクトルを図 7.19 に示す。中心波長 2096 nm, スペクトル幅 55.8 nm となっており、同時に $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ を励起しても変化は見られなかった。このときのパルス幅はフーリエ限界パルス幅を仮定して 83 fs と計算される。また、RF スペクトルとパルス列を図 7.20 と図 7.21 に示す。共振器長に一致した繰り返し周波数 96 MHz のモード同期パルスとなった。これまでの測定結果とレーザー共振器での集光位置でのピーク光強度は $\sim 25 \text{ GW}/\text{cm}^2$ と予想される。しかし、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ を平均出力 400 mW で励起しても光スペクトル (図 7.19) を代表するように他の実験結果においても変化は見られなかった。

$\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 励起光変調実験と考察

二光子誘導放出光がノイズに埋もれて観測できなかったと考え、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ の励起光に変調 (平均出力 200 mW, 変調度 90%) を加えることで二光子誘導放出信号を高感度に測定を行なった。このとき、モード同期時と連続発振時においてそれぞれ測定を行なった。モード同期発振時にすべての変調周波数で実験を行った後に、光路に手を挿抜することでモード同期発振から連続発振に移行させた。

図 7.22: $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ の励起あり-なしの差分結果

結果を図 7.22 に示す。モード同期時のみ変調周波数に一致した信号が確認された。この変調信号は二光子誘導放出光による信号光の可能性があると考えている。ここでこの変調信号が検出された可能性について考察を行った。

(1) Yb^{3+} 媒質による一光子誘導放出、励起光の抜け光、共振器の変化による変調の可能性
これらを原因とする変化は連続発振時においても起きえるものである。しかし、実際には連続発振時において信号は確認できていない。よってこれらの可能性は低いと考えている。

(2) 励起光 (975 nm) + レーザー光 (2096 nm) による和周波発生や四光波混合の可能性

和周波発生や四光波混合は非線形光学現象であり、モード同期時のみ信号が観測されたことと一致する。しかし、これらの過程は受動光学過程であり位相整合条件を満たす必要がある。また、励起光強度とレーザー光強度双方に依存するが今回は励起光強度は 200 mW と小さい。よってこれらの可能性は低いと考えている。

(3) 二光子吸収の変調を見ている可能性

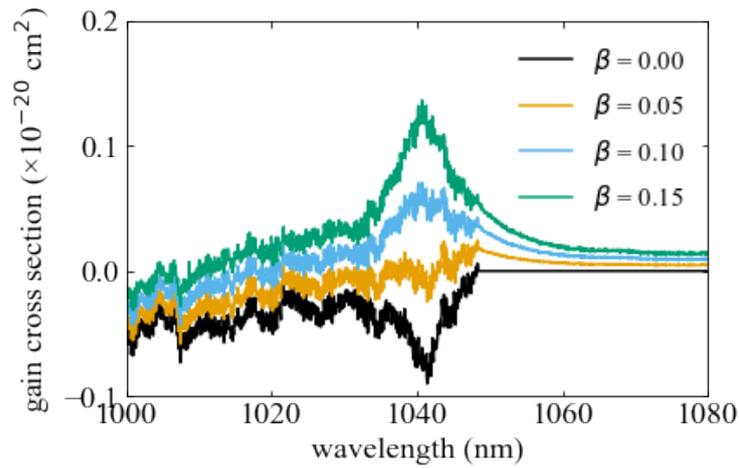


図 7.23: Yb³⁺:Sc₂O₃ 利得断面積 (β は反転分布量)

二光子吸収は非線形光学現象であり、モード同期時のみ信号が観測されたことと一致する。これについて考察する。式 2.4 を改めて示す。

$$\sigma_{gain} = \beta\sigma_{emi} + (1 - \beta)\sigma_{abs} \quad (7.8)$$

この式と図 7.23 より利得となるには十分な反転分布量 β であることが必要である。そこで十分な励起がされているかを改めて空間的モードマッチの観点から検討した。ブルースター入射時における Yb³⁺:Sc₂O₃ 内での励起光とレーザー光のモードマッチを考える。空気から屈折率媒質 $n(\lambda)$ に光が角度 θ_{in} で入射したとき、その屈折角 θ_{ref} はスネルの法則より

$$\theta_{ref}(\lambda) = \arcsin\left(\frac{\sin\theta_{in}}{n(\lambda)}\right) \quad (7.9)$$

この式から波長によって屈折角が異なることがわかる。この屈折角の差によって波長 λ_1, λ_2 の光線は結晶 (長さ: l) を伝搬すると

$$\Delta d = l(\tan\theta_{ref}(\lambda_2) - \tan\theta_{ref}(\lambda_1)) \quad (7.10)$$

で表される Δd だけ光軸がずれる。今回の実験の場合はこれらの式を用いて結晶伝搬後の光軸のずれは tangential 方向に 23 μm 移動すると計算された。これはレーザー光の tangential 方向のビーム

半径が 75 μm 程度であり、励起光のビーム半径が 50 μm 程度であったことから十分にオーバーラップされていると設計当初は考えていた。

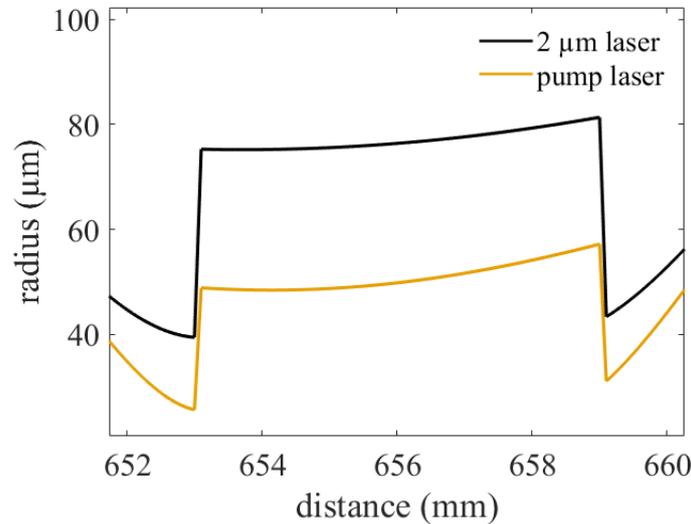


図 7.24: 結晶中でのビーム径

しかし、考察するのにあたって一部条件を見直した。入射光強度の二乗に依存して誘導放出が発生するため、2 μm レーザーの空間分布も 2 乗で見積もる必要があると考えられる。これを踏まえて考察しなおした。一般的なレーザーの強度の空間分布は

$$I \propto \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right) \quad (7.11)$$

と表せるが、光強度の 2 乗に比例するときその空間分布は

$$I^2 \propto \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) = \exp\left(-\frac{r^2}{(w/\sqrt{2})^2}\right) \quad (7.12)$$

となる。これを踏まえると 2 μm レーザーのビーム半径が 53 μm 程度であり、励起光のビーム半径が 50 μm 程度であったことから一部オーバーラップしていない部分があると計算される。これをビーム伝搬前の同光軸にあるときと結晶伝搬後の光軸がずれたときを図示したものが図 7.25 である。図 7.25(a)(b) が設計当初のものであり、オーバーラップは保たれている。しかし、図 7.25(c)(d) は 2 μm レーザーの光強度を二乗で見積もりなおしたものとなっており、結晶伝搬後は一部重なりがなくなっている。そのため十分に反転分布が形成されていない可能性がある。よって二光子吸収による損失が信号として見えている可能性は否定できない。

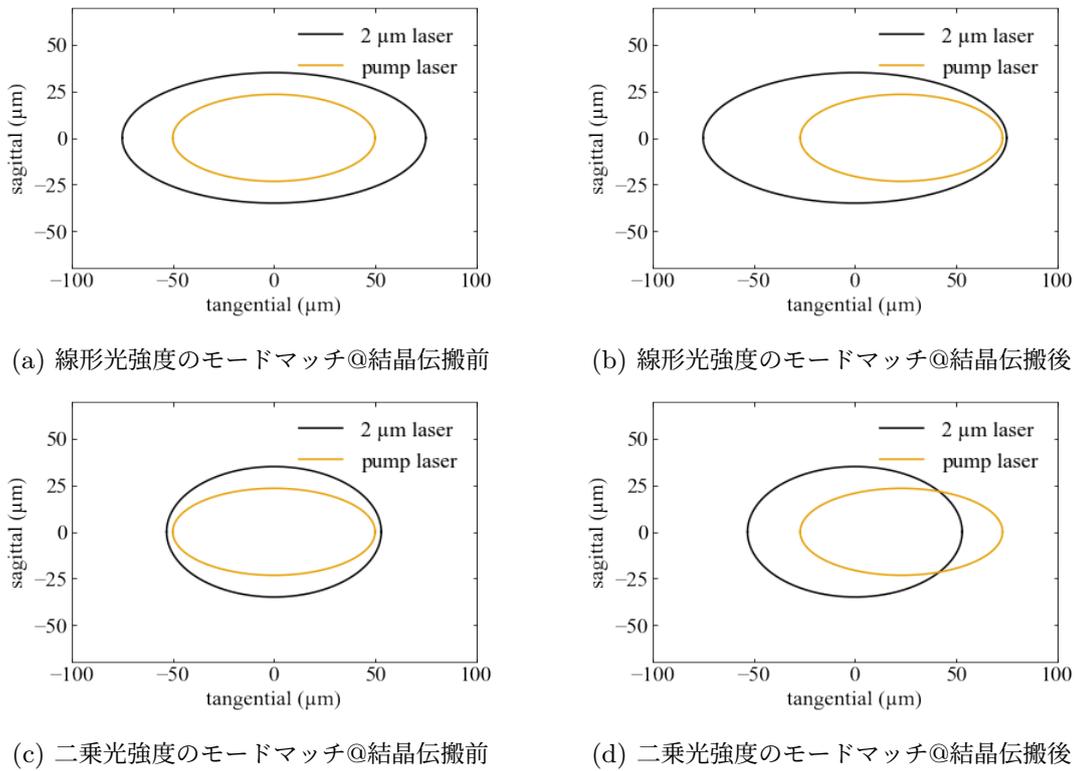


図 7.25: モードマッチの様子の概略図

これらの考察から今回見えた信号は二光子誘導放出の信号である可能性はあるが、他の可能性も排除できない。よって、より明確な実験結果が必要だと考えた。今後の展望として Yb 励起 LD を増設、独立アライメントできるような実験系を作成する。

第 8 章 結論

8.1 Cr²⁺:ZnS レーザーの開発

本研究では、中赤外域にて優れた発振特性を持つ Cr²⁺:ZnS 媒質を用いたモード同期レーザーの開発を目指した、Cr²⁺:ZnS レーザーの開発を行った。Cr²⁺:ZnS を用いた CW レーザー実験では Cr²⁺ イオン濃度の結晶位置依存性があることがわかった。結晶位置の調整によって波長可変特性、出力特性の変化が見られ、以下の表 8.1 が示す結果となった。

表 8.1: CW レーザー実験結果

	波長可変幅 (nm)	スロープ効率 (%)	最大出力 (mW)
Cr:ZnS	1949-2402	32.8	557
Cr:ZnS optimized	2045-2556	35.3	678

また、モード同期実験では SESAM, カーレンズといった手法を用いてモード同期実験を行った。SESAM においては平均出力 121 mW, スペクトル広がり 0.71 nm、繰り返し周波数 93.6 MHz のモード同期動作が得られた。ソリトンモード同期時に予想されるスペクトル幅と比べて実験結果より得られたスペクトルの広がり小さいことよりソリトンモード同期となっていないと考えた。今回用いた SESAM は先行研究に用いられていた SESAM と比べて変調深さが小さいことがソリトンモード同期がかからなかった原因だと考えた。そのため、変調深さを調整できるカーレンズ効果によるモード同期実験を行った。非線形光線行列計算を用いてカーレンズ共振器の設計を行い、分散値の制御も行ったがモード同期動作を得られなかった。今後、さらに負の分散を与える、励起光源の出力を大きくするなどをしてカーレンズモード同期動作を目指す。

8.2 二光子誘導放出実験

本研究では、いままであまり注目を集めてきてこなかった二光子誘導放出に着目した。この現象は入射光に対して非線形増幅作用、励起光に対してインコヒーレントな波長下方変換作用、ダークステートの探索といった様々な応用の期待ができる。今回は固体レーザー媒質での観測を目指して、二光子吸収断面積の測定と二光子誘導放出実験を行った。

二光子吸収の測定では Yb³⁺:Sc₂O₃ での二光子吸収断面積が 3 6 GM 程度であると測定できた。また、固体レーザー媒質での観測がなかった二光子吸収の吸収飽和だと考えられる信号も確認された。しかし、厚い試料における測定手法の限界もあり、詳細な値の考察には測定手法の改善が必要がある。

二光子誘導放出実験では共振器内に $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ を加えた $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ レーザーを製作し、カーレンズモード同期発振を得た。このとき中心波長 2096 nm、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 結晶でのピーク強度が $25 \text{ GW}/\text{cm}^2$ のモード同期パルスとなった。また、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ の励起光に変調を加えることで励起光に起因する非線形光学現象の信号とレーザー光の信号を分離した。その結果励起光に起因する非線形光学現象の信号が確認され、二光子吸収あるいは二光子誘導放出による信号であると考えられる。

参考文献

- [1] T. H. maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby”, *Nat* **187**, 493–494 (1960).
- [2] L. E. Hargrove, R. L. Fork, and M. A. Pollack, “LOCKING OF He – Ne LASER MODES INDUCED BY SYNCHRONOUS INTRACAVITY MODULATION”, *Applied Physics Letters* **5**, 4–5 (1964).
- [3] R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank, “Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking”, *Applied Physics Letters* **38**, 671–672 (1981).
- [4] 三沢和彦, 竹内佐年, and 小林孝嘉, “モード同期チタンサファイアレーザー : 第二世代のフェムト秒分光光源”, *日本物理學會誌* **50**, 463–469 (1995).
- [5] K.-A. Jahjah and M. Piché, “Two-photon absorption and emission in doped fibers”, *Proc SPIE* **7386**, 10.1117/12.839694 (2009).
- [6] E. Snitzer, “Optical Maser Action of Nd^{+3} in a Barium Crown Glass”, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 444–446 (1961).
- [7] S. E. Hatch, W. F. Parsons, and R. J. Weagley, “HOT - PRESSED POLYCRYSTALLINE $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{3+}$ LASER”, *Applied Physics Letters* **5**, 153–154 (1964).
- [8] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers”, *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 1033–1040 (1995).
- [9] A. Ikesue and Y. L. Aung, “Ceramic laser materials”, *Nature Photonics* **2**, 721–727 (2008).
- [10] 上村洸, 菅野暁, and 田辺行人, *配位子場理論とその応用* (裳華房, 1969).
- [11] 佐々木陽一 and 石谷治, *金属錯体の光化学* (三共出版株式会社, 2009).
- [12] E. Sorokin, “Solid-state materials for few-cycle pulse generation and amplification”, in *Few-cycle laser pulse generation and its applications*, edited by F. X. Kärtner (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004), pp. 3–73.
- [13] 小林喬郎, *固体レーザー* (学会出版センター, 1997).
- [14] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, “Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses”, *Phys. Rev. B* **16**, 10–20 (1977).
- [15] A. A. Lagatsky, P. Koopmann, P. Fuhrberg, G. Huber, C. T. A. Brown, and W. Sibbett, “Passively mode locked femtosecond $\text{Tm}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ laser at 2.1 μm ”, *Opt. Lett.* **37**, 437–439 (2012).
- [16] S. Kück, “Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers”, *Applied Physics B* **72**, 515–562 (2001).
- [17] 平尾一之, 田中勝久, and 中平敦, *無機化学 第2版* (東京化学同人, 2016).
- [18] 植田憲一, “波長可変固体レーザーの物理”, *光学* **25**, 498–504 (1996).

- [19] J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, “Infrared Absorption in Some II-VI Compounds Doped with Cr”, *Phys. Rev. B* **2**, 4313–4333 (1970).
- [20] 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, and 安原洋, “フント則の起源は何か?(最近の研究から)”, *日本物理學會誌* **60**, 799–803 (2005).
- [21] A. Sennaroglu and Y. Morova, “Divalent (Cr^{2+}), trivalent (Cr^{3+}), and tetravalent (Cr^{4+}) chromium ion-doped tunable solid-state lasers operating in the near and mid-infrared spectral regions”, *Applied Physics B* **128**, 9 (2021).
- [22] L. B. J. Garcia Sole and D. Jaque, *Optical spectroscopy of inorganic solids* (John Wiley & Sons Ltd, 2005).
- [23] Y. Tanabe and S. Sugano, “On the Absorption Spectra of Complex Ions. I”, *Journal of the Physical Society of Japan* **9**, 753–766 (1954).
- [24] 中原勝儼, “錯体化学の基礎”, *金属表面技術* **29**, 150–157 (1978).
- [25] I. Sorokina, “Crystalline mid-infrared lasers”, in , Vol. 89 (Jan. 2003), pp. 262–358.
- [26] I. T. Sorokina, “Broadband mid-infrared solid-state lasers”, in *Mid-infrared coherent sources and applications*, edited by M. Ebrahim-Zadeh and I. T. Sorokina (2008), pp. 225–260.
- [27] P. F. Moulton, “Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125–133 (1986).
- [28] L. D. DeLoach, R. H. Page, G. D. Wilke, S. A. Payne, and W. F. Krupke, “Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **32**, 885–895 (1996).
- [29] A. V. Podlipensky, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. I. Levchenko, V. N. Yakimovich, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, H. Kretschmann, and S. Kück, “Efficient laser operation and continuous-wave diode pumping of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ single crystals”, *Applied Physics B* **72**, 253–255 (2001).
- [30] S. B. Mirov, I. S. Moskalev, S. Vasilyev, V. Smolski, V. V. Fedorov, D. Martyshkin, J. Peppers, M. Mirov, A. Dergachev, and V. Gapontsev, “Frontiers of Mid-IR Lasers Based on Transition Metal Doped Chalcogenides”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **24**, 1–29 (2018).
- [31] S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolski, S. Mirov, and V. Gapontsev, “Ultrafast middle-IR lasers and amplifiers based on polycrystalline $\text{Cr}:\text{ZnS}$ and $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ ”, *Opt. Mater. Express* **7**, 2636–2650 (2017).
- [32] I. T. Sorokina, “ Cr^{2+} -doped II – VI materials for lasers and nonlinear optics”, *Optical Materials* **26**, Third International Symposium on Lasers and Nonlinear Optical Materials (ISLNOM-3), 395–412 (2004).
- [33] T. D. Krauss and F. W. Wise, “Femtosecond measurement of nonlinear absorption and refraction in CdS , ZnSe , and ZnS ”, *Applied Physics Letters* **65**, 1739–1741 (1994).

- [34] S. Vasilyev, I. Moskalev, V. Smolski, J. Peppers, M. Mirov, Y. Barnakov, V. Fedorov, D. Martyshkin, S. Mirov, and V. Gapontsev, “Kerr-lens mode-locked Cr:ZnS oscillator reaches the spectral span of an optical octave”, *Opt. Express* **29**, 2458–2465 (2021).
- [35] R. Page, K. Schaffers, L. DeLoach, G. Wilke, F. Patel, J. Tassano, S. Payne, W. Krupke, K.-T. Chen, and A. Burger, “Cr²⁺-doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **33**, 609–619 (1997).
- [36] S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, S. Mirov, and V. Gapontsev, “Three optical cycle mid-IR Kerr-lens mode-locked polycrystalline Cr²⁺:ZnS laser”, *Opt. Lett.* **40**, 5054–5057 (2015).
- [37] E. Sorokin and I. T. Sorokina, “Femtosecond operation and random quasi-phase-matched self-doubling of ceramic Cr:ZnSe laser”, in *Conference on lasers and electro-optics 2010* (2010), CTuGG2.
- [38] X. Bu, D. Okazaki, and S. Ashihara, “Inherent intensity noise suppression in a mode-locked polycrystalline Cr:ZnS oscillator”, *Opt. Express* **30**, 8517–8525 (2022).
- [39] B. R. Judd, “Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions”, *Phys. Rev.* **127**, 750–761 (1962).
- [40] 足立吟也, *希土類の科学* (化学同人, 1999).
- [41] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, “The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths”, *Appl. Opt.* **2**, 675–686 (1963).
- [42] K. Venkata Krishnaiah, V. Venkatramu, S. Leon-Luis, V. Lavin, S. Chaurasia, and L. Dhareshwar, “Optical Properties of Yb³⁺ Ions in Fluorophosphate Glasses for 1.0 μm Solid-State Infrared Lasers”, *Applied Physics B* **113**, 10.1007/s00340-013-5502-6 (2013).
- [43] A. Ellens, H. Andres, M. ter Heerdt, R. Wegh, A. Meijerink, and G. Blasse, “The variation of the electron-phonon coupling strength through the trivalent lanthanide ion series”, *Journal of Luminescence* **66-67**, Proceedings of the Tenth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 240–243 (1995).
- [44] Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, and T. Nakanishi, “Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes”, *NPG Asia Materials* **10**, 52–70 (2018).
- [45] A. Lupei, V. Lupei, C. Presura, V. N. Enaki, and A. Petraru, “Electron-phonon coupling effects on Yb³⁺ spectra in several laser crystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 3769 (1999).
- [46] C. Kränkel, “Rare-Earth-Doped Sesquioxides for Diode-Pumped High-Power Lasers in the 1-, 2-, and 3- μm Spectral Range”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **21**, 250–262 (2015).

- [47] K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann, and P. Fuhrberg, “2 μm laser sources and their possible applications”, in (Feb. 2010).
- [48] E. Nakazawa and S. Shionoya, “Cooperative Luminescence in YbPO_4 ”, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1710–1712 (1970).
- [49] F. Liang, C. He, D. Lu, Q. Fang, Y. Fu, H. Yu, H. Zhang, and Y.-F. Chen, “Multiphonon-assisted lasing beyond the fluorescence spectrum”, *Nature Physics*, **10**.1038/s41567-022-01748-z (2022).
- [50] 戸倉川正樹, “Kerr-lens mode locked lasers based on Yb^{3+} -doped materials”, PhD thesis (The University of Electro-Communications, 2010).
- [51] M. Polyanskiy, *Refractiveindex.info*, <https://refractiveindex.info/>, 2022.
- [52] D. E. Zelmon, J. M. Northridge, N. D. Haynes, D. Perlov, and K. Petermann, “Temperature-dependent Sellmeier equations for rare-earth sesquioxides”, *Appl. Opt.* **52**, 3824–3828 (2013).
- [53] Y. Senatsky, A. Shirakawa, Y. Sato, J. Hagiwara, J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, and T. Yanagitani, “Nonlinear refractive index of ceramic laser media and perspectives of their usage in a high-power laser-driver”, *Laser Physics Letters* **1**, 500 (2004).
- [54] W. R. Bennett, “Hole burning effects in a he-ne optical maser”, *Phys. Rev.* **126**, 580–593 (1962).
- [55] 三沢和彦 and 芦原聡, *工学系のためのレーザー物理入門 = introduction to laser physics for engineering* (講談社, 2020).
- [56] 小林孝嘉, “有機非線形光学”, *応用物理* **57**, 174–189 (1988).
- [57] 小林孝嘉, *非線形光学計測* (学会出版センター, 1996).
- [58] M. Göppert, “Über die Wahrscheinlichkeit des Zusammenwirkens zweier Lichtquanten in einem Elementarakt”, *Naturwissenschaften* **17**, 932–932 (1929).
- [59] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, “Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ”, *Physical Review Letters* **7**, 229–231 (1961).
- [60] R. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics*, Optical Science and Engineering (Taylor & Francis, 2003).
- [61] 矢島達夫, “非線形光学の基礎 ii: 2次と3次の現象”, *レーザー研究* **27**, 130–138 (1999).
- [62] 鎌田賢司, “近赤外二光子吸収材料とその応用: 有機分子の二光子吸収 (第13回赤外放射の応用関連学会年会)”, *映像情報メディア学会技術報告* **40.3**, 25–31 (2016).
- [63] K. 2018, *Multiphoton Absorption Spectra*, <https://kbfi.ee/chemical-physics/research/nonlinear-spectroscopy/multiphoton-spectra/?lang=en>, 2022.
- [64] J. D. Axe, “Two-Photon Processes in Complex Atoms”, *Phys. Rev.* **136**, A42–A45 (1964).
- [65] C. Görller-Walrand and K. Binnemans, in , Vol. 25, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier, 1998), pp. 101–264.

- [66] R. Smart, D. Hanna, A. Tropper, S. Davey, S. Carter, and D. Szebesta, “CW room temperature upconversion lasing at blue, green and red wavelengths in infrared-pumped Pr^{3+} -doped fluoride fibre”, *Electronics Letters* **27**, 1307–1309(2) (1991).
- [67] L. L. Chase and S. A. Payne, “Two-photon-absorption cross section of Nd^{3+} in yttrium aluminum garnet and yttrium lithium fluoride near $1.06 \mu\text{m}$ ”, *Phys. Rev. B* **34**, 8883–8891 (1986).
- [68] S. K. Gayen and D. S. Hamilton, “Two-photon excitation of the lowest $4f \rightarrow 5d$ near-ultraviolet transition in $\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **28**, 3706–3711 (1983).
- [69] J. C. G[acaron]con, J. Baudry, C. Garapon, and G. W. Burdick, “Two-photon laser spectroscopy of Ce^{3+} in LiYF_4 ”, *Radiation Effects and Defects in Solids* **135**, 41–44 (1995).
- [70] M. Malinowski, C. Garapon, M. F. Joubert, and B. Jacquier, “One- and two-photon spectroscopy of Pr^{3+} -doped YAlO_3 crystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 199 (1995).
- [71] A. Penzkofer and W. Kaiser, “Nonlinear loss in Nd^{3+} -doped laser glass”, *Applied Physics Letters* **21**, 427–430 (1972).
- [72] M. C. Downer, C. D. Cordero-Montalvo, and H. Crosswhite, “Study of new $4f^7$ levels of Eu^{2+} in CaF_2 and SrF_2 using two-photon absorption spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **28**, 4931–4943 (1983).
- [73] S. K. Gayen, B. Q. Xie, and Y. M. Cheung, “Two-photon excitation of the lowest $4f^2 \rightarrow 4f5d$ near-ultraviolet transitions in $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ”, *Phys. Rev. B* **45**, 20–28 (1992).
- [74] A. Majchrowski, J. Ebothé, I. Fuks-Janczarek, M. Makowska-Janusik, B. Sahraoui, and I. Kityk, “Two-photon absorption in $\text{YAB}:\text{Cr}^{3+}$ nanocrystallites”, *Optical Materials* **27**, 675–678 (2005).
- [75] S. Barak, M. Rokni, and S. Yatsiv, “Induced versus parametric scattering processes in potassium”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **5**, 448–453 (1969).
- [76] P. Ginzburg, M. Orenstein, and A. Hayat, “Observation of two-photon emission from semiconductors”, *Nature Photonics - NAT PHOTONICS* **2**, 238–241 (2008).
- [77] ヤリーヴィエー, 多田邦雄, and 神谷武志, *光エレクトロニクス, 展開編* (丸善出版, 2014).
- [78] 服部利明, *非線形光学入門* (裳華房, 2009).
- [79] 小林洋平, “ Yb 系モード同期レーザーによる高繰り返し光周波数コム”, *レーザー研究* **39**, 831–835 (2011).
- [80] F. Kartner, I. Jung, and U. Keller, “Soliton mode-locking with saturable absorbers”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2**, 540–556 (1996).
- [81] H. A. Haus, “Theory of mode locking with a fast saturable absorber”, *Journal of Applied Physics* **46**, 3049–3058 (1975).

- [82] 西澤典彦, “ファイバーレーザーの進展と応用”, 光学 = Japanese journal of optics : publication of the Optical Society of Japan **42**, 438–445 (2013).
- [83] U. Keller, *2.1 Ultrafast solid-state lasers: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies · Volume 1B1*, edited by G. Herziger, H. Weber, and R. Poprawe, accessed 2022-12-10 (Springer-Verlag).
- [84] 山下真司, “グラフェンの超短パルスファイバレーザー応用”, レーザー研究 **42**, 638 (2014).
- [85] M. Tokurakawa and A. Shirakawa, “Numerical analysis of fast saturable absorber mode-locked Yb³⁺ lasers under large modulation depth”, Opt. Express **23**, 26288–26298 (2015).
- [86] 戸倉川正樹, 鈴木杏奈, and C. Krankel, “スペクトル広帯域化を伴うカーレンズモード同期 Tm 固体レーザー”, レーザー研究 **49**, 385–389 (2021).
- [87] A. Richter, *BATOP GmbH*, https://www.batop.de/information/SAM_infos.html, 2022.
- [88] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, “60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser”, Opt. Lett. **16**, 42–44 (1991).
- [89] “Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser”, Opt. Lett. **24**, 411–413 (1999).
- [90] S. Yefet and A. Pe’er, “A Review of Cavity Design for Kerr Lens Mode-Locked Solid-State Lasers”, Applied Sciences **3**, 10.3390/app3040694 (2013).
- [91] J. Herrmann, “Theory of Kerr-lens mode locking: role of self-focusing and radially varying gain”, Journal of The Optical Society of America B-optical Physics - J OPT SOC AM B-OPT PHYSICS **11**, 10.1364/JOSAB.11.000498 (1994).
- [92] H. Haus, “Parameter ranges for CW passive mode locking”, IEEE Journal of Quantum Electronics **12**, 169–176 (1976).
- [93] C. Hönninger, R. Paschotta, F. Morier-Genoud, M. Moser, and U. Keller, “Q-switching stability limits of continuous-wave passive mode locking”, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 46–56 (1999).
- [94] S. Kimura, S. Tani, and Y. Kobayashi, “Q-switching stability limits of kerr-lens mode locking”, Phys. Rev. A **102**, 043505 (2020).
- [95] H. Kogelnik, E. Ippen, A. Dienes, and C. Shank, “Astigmatically compensated cavities for CW dye lasers”, IEEE Journal of Quantum Electronics **8**, 373–379 (1972).
- [96] D. Hanna, “Astigmatic Gaussian beams produced by axially asymmetric laser cavities”, IEEE Journal of Quantum Electronics **5**, 483–488 (1969).
- [97] J.-P. Taché, “Ray matrices for tilted interfaces in laser resonators”, Appl. Opt. **26**, 427–429 (1987).
- [98] S. B. Mirov, V. V. Fedorov, I. S. Moskalev, and D. V. Martyshkin, “Recent Progress in Transition-Metal-Doped II – VI Mid-IR Lasers”, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **13**, 810–822 (2007).

- [99] A. Sennaroglu, U. Demirbas, A. Kurt, and M. Somer, “Concentration dependence of fluorescence and lasing efficiency in $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ lasers”, *Optical Materials* **29**, 703–708 (2007).
- [100] A. Barh, J. Heidrich, B. O. Alaydin, M. Gaulke, M. Golling, C. R. Phillips, and U. Keller, “Watt-level and sub-100-fs self-starting mode-locked 2.4 μm Cr:ZnS oscillator enabled by GaSb-SESAMs”, *Opt. Express* **29**, 5934–5946 (2021).
- [101] I. T. Sorokina, E. Sorokin, T. J. Carrig, and K. I. Schaffers, “A SESAM passively mode-locked Cr:ZnS laser”, in *Advanced solid-state photonics* (2006), TuA4.
- [102] E. Sorokin, N. Tolstik, K. I. Schaffers, and I. T. Sorokina, “Femtosecond SESAM-modelocked Cr:ZnS laser”, *Opt. Express* **20**, 28947–28952 (2012).
- [103] N. Tolstik, E. Sorokin, and I. T. Sorokina, “Kerr-lens mode-locked Cr:ZnS laser”, *Opt. Lett.* **38**, 299–301 (2013).
- [104] P. P. Sorokin, *Multiple photon laser*, U.S. Patent 3483486A, 1969.
- [105] L. M. Narducci, W. W. Eidson, P. Furcinitti, and D. C. Eteson, “Theory of a two-photon laser amplifier”, *Phys. Rev. A* **16**, 1665–1672 (1977).
- [106] W.-P. Zang, J.-G. Tian, Z.-B. Liu, W.-Y. Zhou, F. Song, and C.-P. Zhang, “Analytic solutions to Z-scan characteristics of thick media with nonlinear refraction and nonlinear absorption”, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 63–66 (2004).
- [107] 矢津田匠, *Q スイッチ Tm ファイバーレーザーとの開発とその増幅及び加工応用: 電気通信大学院情報理工学研究科 2021 年度修士論文*, 2021.
- [108] 木村茂治 and 棟方忠輔, “収束レーザー光線のスポットサイズ測定法”, *光学 = Japanese journal of optics : publication of the Optical Society of Japan* **19**, p74~79 (1990).
- [109] 平等拓範, “レーザービーム品質測定の基礎”, *レーザー研究* **26**, 723–729 (1998).
- [110] A. Pirri, G. Toci, M. Nikl, and M. Vannini, “High efficiency laser action of 1% at $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ ceramic”, *Opt. Express* **20**, 22134–22142 (2012).
- [111] A. Gaur, H. Syed, B. Yendeti, and V. R. Soma, “Experimental evidence of two-photon absorption and its saturation in malachite green oxalate: a femtosecond Z-scan study”, *J. Opt. Soc. Am. B* **35**, 2906–2914 (2018).
- [112] S. M. Kirkpatrick, R. R. Naik, and M. O. Stone, “Nonlinear Saturation and Determination of the Two-Photon Absorption Cross Section of Green Fluorescent Protein”, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 2867–2873 (2001).
- [113] R. Schroeder and B. Ullrich, “Absorption and subsequent emission saturation of two-photon excited materials: theory and experiment”, *Opt. Lett.* **27**, 1285–1287 (2002).
- [114] M. Zhu, K. Yi, D. Li, H. Qi, Y. Zhao, J. Liu, X. Liu, G. Hu, and J. Shao, “Study on the laser-induced damage performance of HfO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 monolayer coatings”, in , Vol. 8885 (2013), p. 888508.

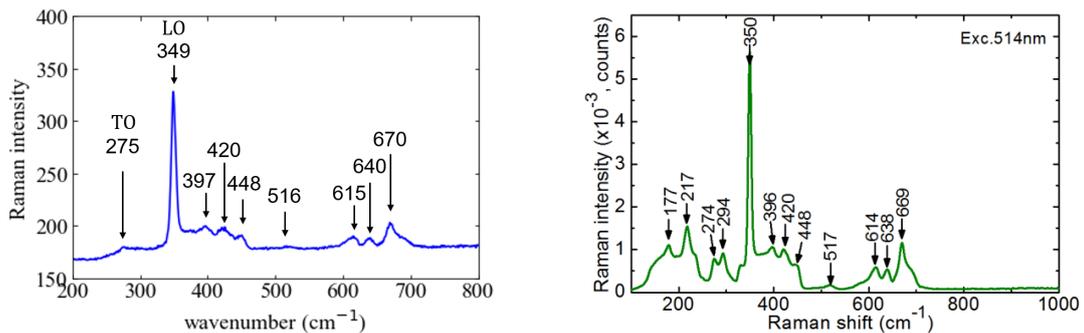
-
- [115] A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, “Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850 – 2200nm”, *Applied Physics Letters* **90**, 191104 (2007).
- [116] A. Suzuki, C. Kränkel, and M. Tokurakawa, “Sub-6 optical-cycle Kerr-lens mode-locked Tm:Lu₂O₃ and Tm:Sc₂O₃ combined gain media laser at 2.1 μm”, *Opt. Express* **29**, 19465–19471 (2021).
- [117] M. Tokurakawa, A. Shirakawa, K.-i. Ueda, H. Yagi, M. Noriyuki, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii, “Diode-pumped ultrashort-pulse generation based on Yb³⁺:Sc₂O₃ and Yb³⁺:Y₂O₃ ceramic multi-gain-media oscillator”, *Opt. Express* **17**, 3353–3361 (2009).
- [118] P. Loiko, V. Vitkin, S. Balabanov, O. Dymshits, K. Grigorenko, A. Polishchuk, A. Volokitina, X. Mateos, J. M. Serres, and E. Gavrishchuk, “Saturable absorption properties at 1.54 μm of Cr²⁺:ZnS prepared by thermal diffusion at hot isostatic pressing”, *Laser Physics Letters* **16**, 065801 (2019).
- [119] 大石真樹, “InP における 2 光子吸収係数とその偏光および波長依存性に関する研究”, PhD thesis (Chiba University, 2018).

第 A 章 Cr:ZnS 結晶のラマンスペクトル測定

Cr²⁺:ZnS は第 2 章で触れた通り、レーザー媒質として非常に優れた特性を示す。第 2 章のマルチフォノン緩和よりマルチフォノン緩和レート W_p の式 2.2 を改めて示す。

$$W_p = C \left\{ \frac{1}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)} + 1 \right\}^p \exp(-\alpha\Delta E) \quad (\text{A.1})$$

この式よりフォノンエネルギー $\hbar\omega$ の値が大きいほどマルチフォノン緩和レート W_p が小さくなることがわかる。このことから媒質の振動特性は重要となる。図 A.1(a) に今回測定したラマンスペクトルを示す。また、先行研究のセラミック Cr²⁺:ZnS のラマンスペクトルを図 A.1(b) に示す。今回計測したラマンスペクトルは日本分光 (株) の NRS-3100 を利用して励起光波長は 532 nm を用いて測定した。観測されたラマンスペクトルの 275 cm⁻¹ のピークが 1 次の TO フォノンによるもの、349 cm⁻¹ のピークが 1 次の LO フォノンによるものとなる [118]。



(a) 今回測定したセラミック Cr:ZnS のラマンスペクトル
(b) 先行研究のセラミック Cr:ZnS のラマンスペクトル [118]

図 A.1: Cr:ZnS のラマンスペクトル比較図

第 B 章 一光子吸収断面積と二光子吸収断面積の相関

第 3 章内で述べた通り、一光子吸収断面積と二光子吸収断面積は同じ遷移双極子モーメントを用いているため吸収断面積の値に相関があると考えた。今回調査に用いた有機材料は文献 [63] から取得し、調査に用いた有機材料名を表 B.1 に示す (サンプル数 $n=38$)。

まず、二光子吸収断面積の最大値と一光子吸収断面積の最大値を x 軸、 y 軸に示したものを図 B.1 に示す。

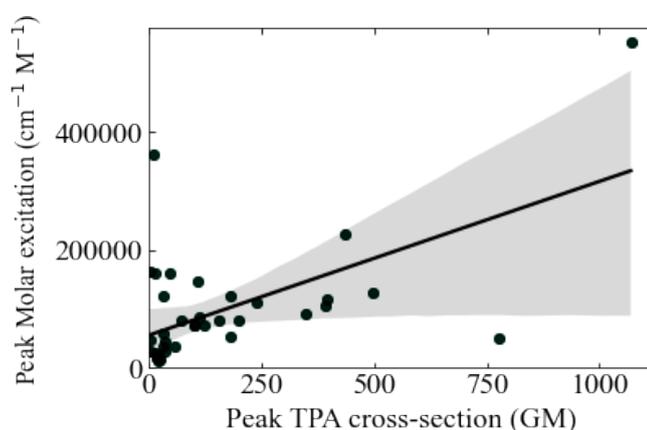


図 B.1: 一光子吸収断面積と二光子吸収断面積のピーク値の関係性 ($n=38$)

ここで相関係数は 0.582 と正の相関を示した。また、図中の回帰曲線はそれぞれの最大値の値に対して線形回帰をかけた近似直線となっており、薄い黒い領域は 95 % 信頼区間となっている。この調査の結果ピーク値同士の大きさには正の相関があると考えられる。よって、一光子吸収断面積の大きい媒質は二光子吸収断面積が大きい傾向にあると言える。

表 B.1: 調査に用いた有機材料名

有機材料名
9,10-Dichloroanthracene in Dichloromethane
9-Chloroanthracene in Dichloromethane
AF455 in Tetrahydrofuran
AF455 in Toluene
Al-Phthalocyanine-chloride-tetrasulfonate in D2O
BDPAS in Dichloromethane
Citrine Fluorescent Protein
Coumarin 153 in DMSO
Coumarin 153 in Toluene
Coumarin 485 in Methanol
Coumarin 540A in CCl ₄
DCM Special in Methanol
DsRed2 Fluorescent Protein
EBFP2.0 Fluorescent Protein
ECFP Fluorescent Protein
EGFP Fluorescent Protein
Fluorescein in pH 11 H ₂ O (2016)
H ₂ -Tetraphenylporphyrin in CCl ₄
Lucifer Yellow in Methanol
mAmetrine Fluorescent Protein
mBanana Fluorescent Protein
mBlueberry1 Fluorescent Protein
mCherry Fluorescent Protein
mOrange Fluorescent Protein
mRFP Fluorescent Protein
mStrawberry Fluorescent Protein
Perylene in Dichloromethane
Prodan in DMSO
Prodan in Toluene
Rhodamine 6G in Methanol
Rhodamine B in Methanol
Ruthenium(II) tris(1,10-phenanthroline) in ACN
Silicon-naphthalocyanine-dioctyloxide in CCl ₄
Styryl 9M in Chloroform
TagRFP Fluorescent Protein
tdTomato Fluorescent Protein
Tetraphenoxy-phthalocyanine in CCl ₄
Zn-tetra-tert-butyl-phthalocyanine in CCl ₄ Pyridine
Zn-tetrakis-(phenylthio)-phthalocyanine in CCl ₄ Pyridine

第 C 章 二光子吸収のフィッティング式の導出

文献 [119] を参考にフィッティング式の導出を行う。

単位長さあたりのレーザーの二光子吸収は二光子吸収係数 β と光パワー密度 $I(x, y, z)$ を用いて次のように表せる。ここでは二光子吸収係数は光パワー密度に依存しない定数だと仮定している。

$$P_{abs} = \beta \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z)^2 dx dy \quad (C.1)$$

ここでこのレーザー光線がガウシアンビームだとすると光パワー密度 $I(x, y, z)$ は全光パワー P_0 を用いて

$$I(x, y, z) = \frac{2P_0}{\pi\{w(z)\}^2} \exp\left[-\frac{2(x^2 + y^2)}{\{w(z)\}^2}\right] \quad (C.2)$$

であるから、

$$\begin{aligned} P_{abs}(z) &= \beta \left(\frac{2P(z)}{\pi w^2}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{4(x^2 + y^2)}{w^2}\right) dx dy \\ P_{abs}(z) &= \beta \left(\frac{2P(z)}{\pi w^2}\right)^2 \left(\frac{\pi w^2}{4}\right) \\ P_{abs}(z) &= \frac{\beta P(z)^2}{\pi w^2} \end{aligned} \quad (C.3)$$

ここでガウス積分 ($\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$) を用いた。よってある位置 z での光強度 $P(z)$ の減衰は

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{\beta P(z)^2}{\pi w(z)^2} \quad (C.4)$$

と表せる。まず初めに媒質の外側に集光位置がある場合を考えると、二光子吸収媒質の長さを L 、試料に入射したときの光パワー $P(z_s)$ 、試料の屈折率 n_0 、試料直後の出射パワー $P(z_s + L)$ とすると

$$\begin{aligned} -\int_{P(z_s)}^{P(z_s+L)} \frac{dP(z)}{P(z)^2} &= \frac{\beta}{\pi} \int_{z_s}^{z_s+L} \frac{dz}{w(z)^2} \\ \left[\frac{1}{P(z)}\right]_{P(z_s)}^{P(z_s+L)} &= \frac{\beta}{\pi} \int_{z_s}^{z_s+L} \frac{dz}{w_0^2 \{1 + (z_s/z_R + (z - z_s)/n_0 z_R)^2\}} \end{aligned} \quad (C.5)$$

ここで [109] より、図 C.1 のとき媒質内でのビーム径は以下のように表されることを利用した。

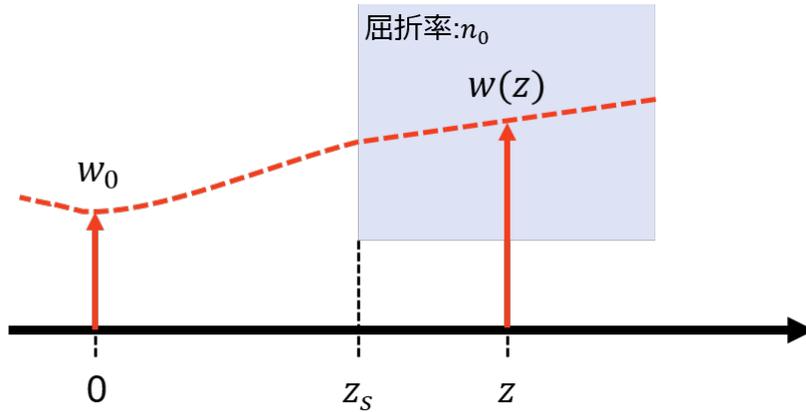


図 C.1: 媒質を伝搬しているときのビーム径

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z_s/z_R + (z - z_s)/n_0 z_R)^2} \quad (\text{C.6})$$

ここで z_R は自由空間でのレイリー長を表しており、 $z_R = \pi w_0^2 / M^2 \lambda$ と表される。また、積分を行うために

$$\xi(z) = (z_s/z_R + (z - z_s)/n_0 z_R) \quad (\text{C.7})$$

とおくと

$$\begin{aligned} w_0^2 \{1 + (z_s/z_R + (z - z_s)/n_0 z_R)^2\} &= \frac{1}{w_0^2} \frac{1}{\xi^2 + 1} \\ \xi(z_s) &= \frac{z_s}{z_R} \\ \xi(z_s + L) &= \frac{z_s}{z_R} + \frac{L}{n_0 z_R} \\ d\xi &= \frac{dz}{n_0 z_R} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

となるので、式 C.5 の右辺は

$$\begin{aligned} \int_{\xi(z_s)}^{\xi(z_s+L)} \frac{1}{w_0^2} \frac{1}{\xi^2 + 1} n_0 z_R d\xi &= \frac{n_0 z_R}{w_0^2} \int_{\xi(z_s)}^{\xi(z_s+L)} \frac{1}{\xi^2 + 1} d\xi \\ &= \frac{n_0 z_R}{w_0^2} [\arctan(\xi)]_{\xi(z_s)}^{\xi(z_s+L)} \\ &= \frac{n_0 z_R}{w_0^2} [\arctan(\xi)]_{\xi(z_s)}^{\xi(z_s+L)} \\ &= \frac{n_0 z_R}{w_0^2} \left[\arctan\left(\frac{z_s}{z_R} + \frac{L}{n_0 z_R}\right) - \arctan\left(\frac{z_s}{z_R}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

よって式 C.5 は

$$\frac{1}{P(z_s + L)} - \frac{1}{P(z_s)} = \frac{\beta n_0 z_R}{\pi w_0^2} \left[\arctan \left(\frac{z_s}{z_R} + \frac{L}{n_0 z_R} \right) - \arctan \left(\frac{z_s}{z_R} \right) \right] \quad (\text{C.10})$$

となる。ここで試料内部の光パワー $P(z_s), P(z_s + L)$ は実験で入射光パワー P_{in} と出力パワー P_{out} とは表面および裏面の透過率 T_1, T_2 を用いて、それぞれ $T_1 P_{in}, P_{out}/T_2$ と表されるため

$$T(z_s) = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{T_1 T_2}{T_1 \beta P_{in} \frac{n_0}{\pi w_0^2} z_R \left[\arctan \left(\frac{z_s}{z_R} + \frac{L}{n_0 z_R} \right) - \arctan \left(\frac{z_s}{z_R} \right) \right] + 1} \quad (\text{C.11})$$

となる。今回上式を導出するにあたり媒質外部に集光位置があると仮定したものである。媒質内部に集光位置がある場合は

$$T(z_s) = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{T_1 T_2}{T_1 \beta P_{in} \frac{n_0}{\pi w_0^2} z_R \left[\arctan \left(\frac{z_s}{n_0 z_R} + \frac{L}{n_0 z_R} \right) - \arctan \left(\frac{z_s}{n_0 z_R} \right) \right] + 1} \quad (\text{C.12})$$

と表される。ここで先行研究の [106] においては二光子吸収のフィッティング式は以下のように記述されていた。

$$\begin{aligned} T(x) &= \frac{1}{1 + Q_R(t)/2[\arctan(x+l) - \arctan(x)]} \\ x &= z/z_R, l = L/z_R \\ Q_R(t) &= \beta I_0(t) z_R \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

先行研究における式と比較してみると、先行研究の z_R を $n_0 z_R$ とし、 $T_1 = T_2 = 1$ と置くことで"集光位置が媒質内部"にある場合は一致する。しかし、"集光位置が媒質外部"にある場合は一致しない。また、媒質での表面裏面での透過率を 1 とする、二光子吸収係数 β が光強度に対して一定であると仮定しているなどの問題点が挙げられる。しかし、今回導出した式に対しての妥当性の評価ができないため先行研究のフィッティング式を用いてフィッティングを行った。

第 D 章 パワーメーターの計測値の補正

今回の測定には Thorlab 社のサーマルパワーセンサを用いて光強度の測定を行なった。このサーマルセンサは受光部とレーザー部の距離によって出力の変化が見られたのでその補正を行った。まず、この出力の変化が媒質に依存するものではないことを確認するために 5 mm 厚の窓材用に光学研磨が施された CaF_2 を用いて検証実験を行った。その結果を図 D.1 に示す。

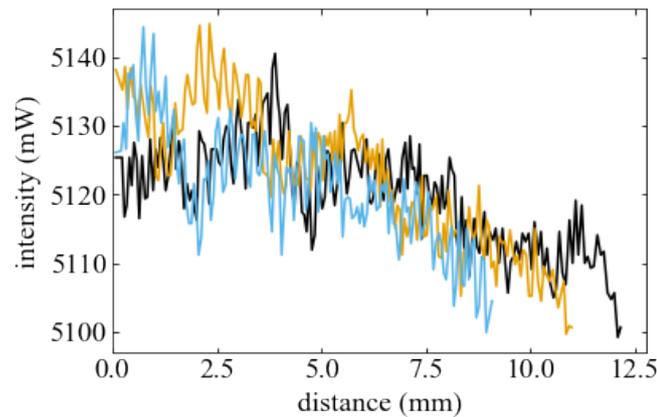


図 D.1: CaF_2 媒質における出力の位置依存性

ここで曲線の色は測定回数で一回目が黒色、二回目が黄色、三回目が水色となっている。この結果より $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 媒質特有によるものではないと考えられたので、これを踏まえて計測値の補正を行う。 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 実験結果よりそれぞれの入力パワーにおける線形近似を行った（ここで二光子吸収によるディップがない部分をデータとして採用した）。

(a) 出力の正規化を行わずに線形近似

二光子吸収が存在しない部分における近似の結果を図 D.2 に、二光子吸収が存在する部分における近似の結果を図 D.3 に示す。

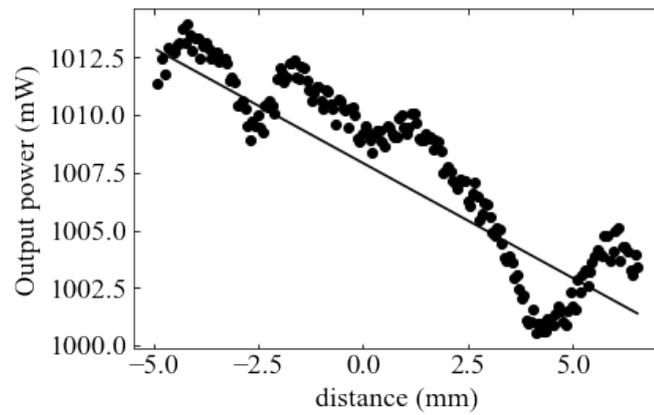


図 D.2: 出力 1000 mW 時における線形近似結果 (傾き: -1.00, 切片: 1007)

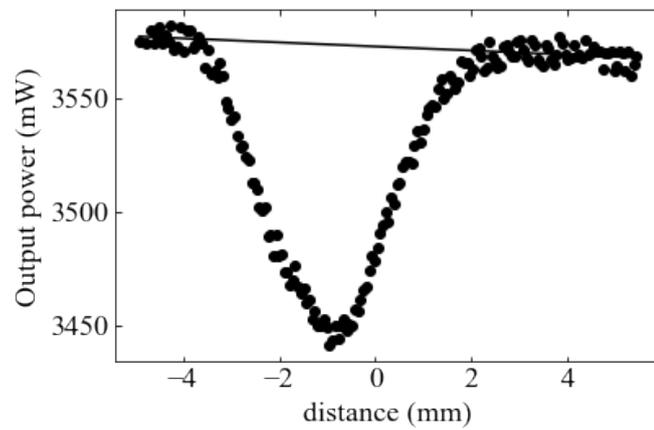


図 D.3: 出力 3600 mW 時における線形近似 (傾き: -1.35, 切片: 3570)

これらの結果では出力によって補正すべき傾きを同一にしていかが判断がつかなかったので出力ごとの傾きの変化度合いを調べたその結果を図 D.4 に示す。図を確認すると出力ごとに傾きの絶対値が大きくなっていることが読み取れた。**

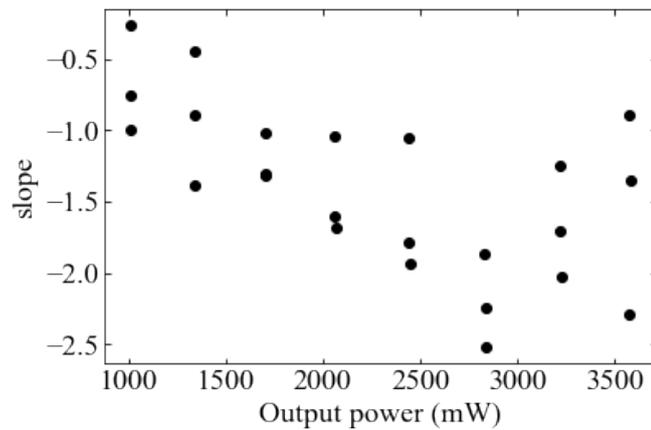


図 D.4: 出力と傾きの関係

(b) 出力の正規化を行った上で線形近似

出力の正規化を行った上で (a) と同様の作業を行った。出力ごとの傾きの変化度合いを調べたその結果を図 D.5 に示す。出力と傾きの変化度合いに相関は見られなかった。

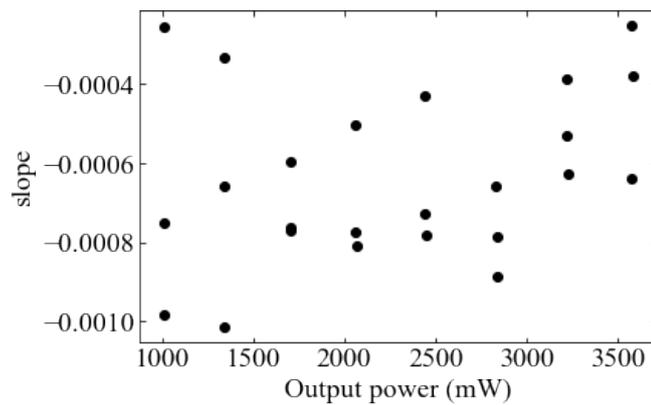


図 D.5: 出力と傾きの関係

ここまでの (a) と (b) の結果により正規化を行った上で線形近似を行い、その線形近似によって得られた傾きによって補正を行うのが妥当だと考えた。このときの傾きは -0.0006 ± 0.0002 /mm となり、透過率にして $-0.06 \pm 0.02\%$ /mm と補正できる。ここで誤差は標準偏差を誤差とした。

謝辞

本研究を行うにあたり非常に多くの方にお世話になりました。

最初に、指導教員である戸倉川先生には、基礎ゼミや個人的な議論など様々な機会において多くのことを教えていただきました。また、自由に研究活動をさせていただきました。この研究活動を通して多くの失敗がありましたが、それ以上に多くのことが学びました。学外での発表活動にも支援いただき、様々な交友関係が開けました。

武者研究室の博士後期課程の竹内さんには、実験データの整理や研究内容などさまざまな助言をいただきました。京大准教授(元：東大生研芦原研究室 博士後期課程)の岡崎さんには学会活動やSNS上など様々な機会に研究への助言や相談に乗っていただきました。お二人には自分の進路の相談もさせていただきました。

電通大・他大学の先生方にも感謝申し上げます。米田先生には突然の訪問にも関わらず研究上での様々な疑問点に答えていただきました。白川先生には、研究室の研究内容に近いこともありコメントをいただいたり、結晶を提供いただきました。岩國先生には、自分の研究とは直接関連しないもののその周辺知識を教えてくださいました。化学生命プログラムの石井先生には、研究活動上で生じた疑問について教えていただきました。東大生研の芦原先生には、研究室訪問では快く受け入れていただいたり、自分の研究への助言をいただきました。福井工大の桑島先生には光学の知識や学会の見学のお誘いをいただきました。

共同研究をさせていただいた方々にも感謝申し上げます。理研の湯本さん、東大の山下・セット研のSet先生、東大の芦原先生には実験器具を貸していただきました。ライプニッツ結晶成長研究所のKränkelさんには助言をいただきました。

戸倉川研究室の卒業生の佐藤先輩、内園先輩、矢津田先輩、菊地先輩、同期の多田さんや後輩の平山さん、丸山さん、小澤さん、佐藤さん、高貫さん、昆野さんにもお世話になりました。

電通大他研究室・他大学の研究室においても多くの先輩や同期、後輩と交流をもたせていただきました。それぞれの研究室の見学をさせていただいたり、研究内容の紹介をしていただき知見が広がりました。

また、当初大学院に進むつもりがない中、自分の突然の気変わりにもかかわらず進学を受け入れていただき援助をいただいた両親に感謝しています。

最後に博士後期課程のあんな先輩には非常にお世話になりました。研究活動では一番最初の実験を一緒に行い、0から実験の仕方を教えていただきました。その後も大小さまざまな研究上の助言をいただきました。また、留学時もオンラインで研究への助言や相談に乗っていただきました。研究活動を楽しく行えたのはあんな先輩によるところが非常に大きいです。また、研究活動にとどまらず自分の人生にも大きな影響を与えられました。