

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Синько Антон Сергеевич

**Генерация и взаимодействие терагерцового излучения
с молекулярными кристаллами**

1.3.19 — «Лазерная физика»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Диссертация подготовлена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Шкуринов Александр Павлович**
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: **Хохлов Дмитрий Ремович**,
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН, профессор,
Отделение физики твердого тела, Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой Общей физики и физики конденсированного состояния

Бункин Алексей Федорович,
доктор физико-математических наук,
ФГБУН Институт общей физики им. Ф.М. Прохорова РАН, Научный центр волновых исследований ИОФ РАН, заведующий лабораторией Лазерной спектроскопии

Герасимов Василий Валерьевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, старший научный сотрудник

Защита состоится «07» декабря 2023 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.013.4 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, с.62, Корпус нелинейной оптики, ауд. имени С.А. Ахманова.

E-mail: diss.sov.31@physics.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.4/2648>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
МГУ.013.4,
кандидат физ.-мат. наук

Коновко Андрей Андреевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Под терагерцовым диапазоном частот традиционно рассматривается частотный интервал 0,2-10 ТГц, излучение которого располагается на спектральной шкале между дальним инфракрасным (ИК) и микроволновым излучением. Особенностью терагерцового диапазона является тот факт, что он с одной стороны граничит с областью эффективной работы электронных источников излучения (например, гиротроны, лазеры на свободных электронах и полупроводниковые квантово-каскадные лазеры), а с другой - с областью эффективных фотонных нелинейно-оптических источников. На сегодняшний день терагерцовое излучение уже имеет огромное количество приложений, из которых можно выделить спектроскопию среды, вращательный и колебательный резонансный отклик которой попадает в терагерцовый диапазон частот, 2D и 3D визуализацию материалов, неинвазивную медицинскую диагностику. Много работ посвящено созданию источников терагерцового излучения, генерирующих однопериодные сверхинтенсивные импульсы, поскольку эти источники могут генерировать излучение с широкой спектральной полосой, полезной для спектроскопических задач, и с огромной амплитудой поля, необходимой для терагерцовых нелинейных приложений. В последние годы узкополосные терагерцовые источники становятся актуальными для создания компактных лазеров на свободных электронах или, например, для повышения эффективности частотно-селективной терагерцовой резонансной нелинейной спектроскопии. Для получения узкополосного излучения в нелинейно-оптических кристаллах применяются схемы квазифазового согласования (например, периодически поляризованный ниобат лития). Особенностью таких методов является большая чувствительность к качеству создаваемой структуры. Альтернативой является использование монокристаллических нелинейных сред в схемах с генерацией терагерцового излучения на разностной частоте, для которых существенной сложностью выступает выбор источников возбуждающего излучения с высокими требованиями к стабильности центральной частоты и к ширине линии. Другими источниками узкополосного терагерцового излучения являются квантово-каскадные лазеры и лазеры на свободных электронах, а также газовые лазеры. Расширение ряда доступных узкополосных перестраиваемых источников терагерцового излучения является важной прикладной задачей.

Исследование и разработка новых нелинейно-оптических кристаллических источников является неотъемлемой частью создания эффективных сверхбыстрых оптических и оптоэлектронных устройств благодаря их применению в терагерцовом спектральном диапазоне. В последние десятилетия в качестве источников и приемников терагерцового диапазона исследовались нелинейные диэлектрические кристаллы, такие как ZnTe, GaP, LiNbO₃ и многие другие. Кроме того, для терагерцовых приложений были созданы новые эффективные нелинейные молекулярные кристаллы, такие как DAST, OH1 и другие, которые

проявляют более сильные нелинейные свойства, чем ионные кристаллы, за счет более эффективной нелинейной динамики разделения заряда вдоль молекулярных структурных единиц решетки. В настоящее время все эти кристаллы широко используются в терагерцовой науке и технике, несмотря на то что каждый из них не лишен недостатков. Например, ZnTe и GaP подходят для зондирования спектральной области ниже 2–3 ТГц, но обладают довольно слабыми электрооптическими коэффициентами. Чрезвычайно мощные терагерцовые сигналы генерируются источниками LiNbO₃, но только в схемах с наклонным фронтом волны накачки или квазифазового согласования. Наконец, молекулярные кристаллы являются наиболее перспективными из-за большей вариативности в конструировании решетки кристаллов и их высоких нелинейно-оптических коэффициентов. Большинство органических кристаллов демонстрируют высокое поглощение как на ближних ИК (БИК), так и на терагерцовых частотах, что снижает их эффективность; компоненты, необходимые для выращивания, обычно довольно дороги; самые популярные на сегодня молекулярные кристаллы обладают слабой устойчивостью к открытой атмосфере, что значительно усложняет процесс эксплуатации.

В большинстве опубликованных работ фононные резонансы терагерцового поглощения в кристаллах снижают эффективность генерации терагерцового излучения, поэтому их наличие рассматривается как существенный недостаток. Для неорганических ионных кристаллов нижняя граница частот колебания решетки располагается ближе к 5-10 ТГц, что обычно принято считать главным ограничивающим фактором ширины спектра генерации терагерцового излучения в таких кристаллах методом оптического выпрямления. В молекулярных кристаллах за счет увеличения структурной единицы решетки, а также роли многочисленных межмолекулярных взаимодействий колебательные резонансы смещаются в низкочастотную терагерцовую область (единицы и десятки ТГц), что еще больше искажает генерируемый спектр терагерцового излучения и, таким образом, снижает эффективность генерации. Однако, как будет показано в работе, данный фактор можно превратить из негативного в полезный при правильном выборе кристаллических и оптических параметров кристалла. Интуитивно понятно, что при работе с кристаллами на частотах (как возбуждающих, так и результирующих), попадающих в область резонансного взаимодействия с электронной или колебательной подсистемой решетки, в нелинейно-оптических процессах наблюдается усиление за счет эффективного обмена энергии между средой и излучением. В случае, когда длина волны излучения лазерной накачки попадает на границу запрещенной электронной зоны, то в силу вступает токовый механизм нелинейности, определяемый рождением свободных зарядов. Эффективность генерации терагерцового излучения все равно остается ограниченной за счет увеличивающегося поглощения теми же свободными носителями. Если же в рабочей спектральной области результирующего терагерцового излучения находятся колебательные (фононные) резонансы, то за счет увеличения эффективности разделения уже связанных зарядов на данных

частотах можно ожидать усиление нелинейности второго порядка. В данном случае также значительную роль играют и условия фазового согласования: в области частот резонанса спектр показателя преломления имеет вид, напоминающий частотную производную пика поглощения, определяемую с помощью соотношений Крамерса-Кронига. Эффективность генерации терагерцового излучения определяется разницей между терагерцовым показателем преломления и групповым показателем на частоте возбуждающего лазера. Поскольку такая разница может быть минимизирована (приближенный фазовый синхронизм) или даже сведена к нулю (идеальный фазовый синхронизм) на частотах в области фонового резонанса, следует ожидать сильного увеличения эффективности генерации терагерцового излучения вблизи резонансной частоты. Все это возможно, если влияние процесса синхронизма и усиления нелинейности превышает влияние потерь вблизи резонанса. Подобное условие выполняется, когда резонанс имеет относительно узкую полосу поглощения. В этом случае описанные явления позволяют генерировать узкополосное терагерцовое излучение без использования сложно сконструированной экспериментальной конфигурации источника. Более того, частоту генерируемого узкополосного терагерцового излучения можно перестраивать, регулируя температуру и ориентацию кристалла, поскольку спектральные свойства генерируемого излучения определяются температурно-зависимым колебательным откликом решетки на лазерное возбуждение.

За последнюю декаду разными научными группами был опубликован ряд работ [1—4], посвященных исследованию генерации узкополосного терагерцового излучения при возбуждении когерентных фононов, что показывает возрождение интереса и **актуальности** данной темы. Причем, работы ведутся как с ионными, неорганическими средами, наподобие распространенных кристаллов β -бората бария, ниобата и танталата лития [5; 6], так и с молекулярными кристаллами, например, с кристаллом 5,6-дихлор-2-метилбензимидазол (DCMBI) [3]. Последние можно считать наиболее перспективными в данной теме за счет следующих факторов: возможность вариативного молекулярно-кристаллического конструирования решетки, что потенциально обеспечивает большое разнообразие сред и соответственно упрощает поиск кристаллов по подходящим критериям; колебательные моды решетки попадают в спектральный диапазон 0,2-5 ТГц - пограничная область на стыке вакуумных электронных и фотонных источников, в которой на данный момент все еще мало одновременно компактных, недорогих и эффективных узкополосных источников терагерцового излучения; нелинейные характеристики второго порядка в молекулярных кристаллах выше, чем в ионных неорганических.

На основе анализа литературных данных по представляемой теме поиск подходящего нелинейно-оптического кристалла производился среди молекулярных кристаллов, обладающих высокими коэффициентами нелинейности и колебательными модами в низкочастотном терагерцовом спектральном диапазоне. В 2010-м году группой Фридриховой была опубликована серия работ,

посвященных новому молекулярному кристаллу гидрофосфита гуанилмочевинны $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUPH) [7–9]. Было показано, что он имеет широкое окно прозрачности в видимой и БИК областях спектра, а также обладает высокими коэффициентами нелинейности второго порядка, сравнимыми и даже превышающими оные для кристалла KDP ($d_{111}=3,8$ пм/В, $d_{321}(\text{KDP})=0,4$ пм/В) [8]. В последовавших работах с участием Каминского [10; 11] в кристалле GUPH был изучен колебательный спектр вплоть до низких частот. В результате были обнаружены колебательные моды на частотах ~ 28 и 128 см^{-1} с высокой добротностью, попадающие в терагерцовый спектральный диапазон. Далее уже независимо группой Каминского был выращен кристалл GUPH в институте кристаллографии им. Шубникова по новому технологическому процессу, благодаря чему сейчас можно получить большие монокристаллы высокой оптической прозрачности с большими коэффициентами нелинейности ($d_{111}=5$ пм/В), чем в предыдущих работах, что можно связать с избавлением от двойниковой структуры [12]. В представляемой работе в кристалле GUPH наблюдались колебательные моды как в спектрах терагерцового поглощения, так и комбинационного рассеяния (КР) на терагерцовых частотах. Эти моды с одной стороны селективно разделяются по выделенным направлениям (кристалл обладает моноклинной сингонией), а с другой стороны имеют высокие показатели добротности, на порядок превышающие оные у других известных молекулярных кристаллов, например, DAST. Кристалл GUPH был выбран в качестве потенциального источника узкополосного терагерцового излучения в схеме фемтосекундного оптического выпрямления. Одна из глав данной работы посвящена результатам исследования свойств терагерцового излучения, генерируемого в кристалле GUPH при его возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами. На основе полученных данных определяются критерии выбора молекулярных кристаллов, подходящих для генерации узкополосного терагерцового излучения. В результате потенциальными кандидатами были выбраны кристаллы фталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COONa}$ (NaAP), $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COOK}$ (KAP), $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COONH}_4$ (AAP), $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COORb}$ (RbAP) и $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COOCs}$ (CsAP) и кристалл сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). На примере подобных кристаллов, обладающих схожей, но не идентичной структурой, в одной из глав демонстрируется влияние симметрии и структурных особенностей кристалла на способность фононов переизлучать в виде терагерцового квазинепрерывного излучения.

Целью данной работы является развитие методов генерации терагерцового излучения с управляемыми параметрами применительно к молекулярно-кристаллическим средам.

В рамках сформулированной цели диссертационной работы решались следующие **задачи**:

1. Разработка подходов для исследования генерации и взаимодействия терагерцового излучения с молекулярными кристаллами и их экспериментальная реализация с возможностью прецизионного контроля

- температуры образца, окружающей образец среды, а также параметров излучения, которое с ним взаимодействует (интенсивность, состояние поляризации и длина волны излучения).
2. Поиск и апробация молекулярных кристаллов в качестве среды для генерации узкополосного терагерцового излучения при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением колебательной подсистемы молекулярной решетки.
 3. Исследование спектральных и энергетических свойств терагерцового излучения, генерируемого в предложенных в настоящей работе фононно-резонансных молекулярных кристаллах, в зависимости от их симметрии, температуры и ориентации структуры относительно поляризации излучения.

Научная новизна:

1. Впервые предсказана возможность генерации узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах при их взаимодействии с фемтосекундным импульсным лазерным излучением, что экспериментально подтверждено на примере молекулярных кристаллов GUNP, NaAP, KAP, RbAP и сахарозы.
2. Предложен механизм генерации узкополосного терагерцового излучения на основе нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка при выполнении условий фазового согласования, КР- и ИК-активности фононных колебаний молекулярно-кристаллической решетки. Показана возможность экспериментальной реализации этих условий.
3. Впервые в молекулярном кристалле GUNP получено узкополосное терагерцовое излучение, частота и ширина спектра которого не зависят от длины волны фемтосекундного излучения в диапазоне 797 нм и 1,1-1,5 мкм, что соответствует окну прозрачности кристалла.
4. Впервые показано, что при изменении взаимной поляризации детектируемого излучения и ориентации молекулярного кристалла возможна генерация узкополосного излучения на разных частотах. При изменении температуры кристалла в пределах от 293К до 10К частота генерируемого в кристалле GUNP узкополосного терагерцового излучения изменяется в диапазоне 1,032-1,106 ТГц при ориентации поляризации терагерцового излучения вдоль выделенного направления Z , а при ориентации поляризации вдоль выделенного направления X в диапазоне 1,493-1,669 ТГц. При температуре образца 10К ширина линии генерации терагерцового излучения, поляризованного вдоль оси Z , составляет 6,2 ТГц, а излучения, поляризованного вдоль оси X , – 15 ГГц.
5. Впервые показана достижимость в кристалле GUNP порога лазерного разрушения для длины волны 800 нм фемтосекундного излучения с длительностью импульса 40 фс величиной $192,8 \text{ мДж/см}^2$, что превосходит

аналогичные величины для описанных в литературе молекулярных кристаллов.

6. Впервые экспериментально продемонстрирована генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах фталевой кислоты NaAP, KAP и RbAP при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением. В кристалле CsAP данный эффект не наблюдался, что объясняется как правилом отбора по пространственной группе симметрии решетки для ИК- и КР- активности колебательных мод, так и наличием центра симметрии. В кристалле NaAP длительность терагерцового импульса при температуре 293К достигает ~ 10 пс. В кристалле KAP при температуре 6,3К наблюдается четыре генерационные линии, самая узкая из которых с центральной частотой 2,076 ТГц обладает шириной 5,6 ГГц. Узкая полоса генерации терагерцового излучения наблюдается в кристалле RbAP при температуре 6,3К на центральной частоте 1,549 ТГц: ее ширина не превышает 2,2 ГГц.
7. Впервые при комнатной температуре продемонстрирована узкополосная генерация терагерцового излучения в кристалле сахарозы на частоте 1,46 ТГц с шириной линии 72 ГГц.
8. Впервые экспериментально обнаружена и исследована анизотропия диэлектрической проницаемости и тензора комбинационного рассеяния в терагерцовом диапазоне частот в молекулярных кристаллах GUNP, NaAP, KAP, RbAP и сахарозы в диапазоне температур от 6,3К до 293К.

Научная и практическая значимость. Экспериментальные результаты и закономерности, полученные в данной работе, могут быть использованы для моделирования, разработки и создания новых узкополосных терагерцовых источников на базе молекулярных кристаллов. В работе выявлены методы управления спектральными параметрами генерируемого многопериодного терагерцового импульса путем изменения температуры источника и взаимной ориентации структуры кристалла и поляризации излучения. Определен механизм генерации узкополосного терагерцового излучения в фоновно-резонансных средах и его связь с симметрией кристаллической структуры.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Параметры генерации узкополосного терагерцового излучения, такие как, например, частота, спектральная ширина и интенсивность, в молекулярных кристаллах при их взаимодействии с фемтосекундным лазерным излучением определяются электронной и фоновной резонансной колебательной нелинейно-оптическими восприимчивостями второго порядка, зависящими от оптических и структурных свойств молекул, из которых состоит кристалл, и симметричных свойств самого кристалла. При 6,3К для молекулярного кристалла NaAP частоты генерации составляют 1,65, 1,98 и 2,31 ТГц, для кристалла KAP – 1,7, 1,95, 2,076 и 2,803 ТГц, для кристалла RbAP – 1,549, 1,576 и 1,973 ТГц при длине волны возбуждения 797 нм. При 293К для молекулярного

- кристалла сахарозы частота генерации составляет 1,46 ТГц при длине волны возбуждения 797 нм.
2. Узкополосная генерация терагерцового излучения в молекулярных кристаллах может не зависеть от длины волны фемтосекундного возбуждающего излучения, если выполняются условия фазового согласования и резонансная часть нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка определяется одновременно ИК- и КР- активными колебаниями. В случае, если эти условия не выполняются, например в кристалле CsAP, узкополосная генерация терагерцового излучения при возбуждении фемтосекундными импульсами не наблюдается.
 3. В молекулярных кристаллах при разных взаимных ориентациях поляризации фемтосекундного лазерного излучения, кристаллической решетки и поляризации терагерцового излучения возможна генерация на разных частотах, определяемых тензором диэлектрической восприимчивости. При 10К для молекулярного кристалла GUNP частоты генерации составляют 1,106 ТГц для выделенного направления Z и 1,669 ТГц для выделенного направления X при длине волны возбуждения 797 нм или 1,1-1,5 мкм.

Достоверность полученных результатов определяется экспертной оценкой рецензентов высокорейтинговых журналов, в которых опубликованы статьи, вошедшие в список публикаций диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: 19-я международная конференция International Conference on Laser Optics (ICLO 2020), г. Санкт-Петербург, 2-6 ноября 2020 г.; 46-я международная конференция International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2021), г. Ченгду (Сычуань), Китай, 29 августа - 3 сентября 2021 г.; международная конференция Кластер Конференций 2021: XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», и т.д., г. Иваново, 20-24 сентября 2021 г.; всероссийская конференция XII Всероссийский Семинар по Радиофизике Миллиметровых и Субмиллиметровых Волн, г. Нижний Новгород, 28 февраля - 4 марта 2022 г.; 20-я международная конференция International Conference on Laser Optics (ICLO 2022), г. Санкт-Петербург, 20-24 июня 2022 г.; 29-я международная конференция International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'22), г. Москва, 11-16 сентября 2022 г.; 5-я международная конференция International Conference «Terahertz and microwave radiation: generation, detection and applications» (TERA-2023), Москва, 27 февраля - 2 марта 2023 г.; международная конференция XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2023), о. Байкал, Иркутск, 3-7 июля 2023 г.

Личный вклад. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в работу. Работа выполнена под руководством доктора физико-математических наук профессора

А.П. Шкуринова, с которым определялось направление исследований и проводилось обсуждение полученных результатов. Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии совместно с сотрудниками института кристаллографии им. Шубникова РАН (Волошин А.Э., Сорокина Н.И., Маноменова В.Л., Козлова Н.Н., Руднева Е.Б.) и института автоматики и электрометрии СО РАН (Николаев Н.А., Суровцев Н.В.). Теоретический анализ, использованный для интерпретации экспериментальных данных, был выполнен совместно с сотрудником МГУ им. М.В. Ломоносова Карговским А.В. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами при определяющем участии автора диссертационной работы. Автором осуществлялось планирование, подготовка и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, их анализ и интерпретация.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, из них 3 – научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в Перечне изданий МГУ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 1 приложения. Полный объем диссертации составляет 161 страницу, включая 61 рисунок и 7 таблиц. Список литературы содержит 241 наименование.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы, формулируются выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена литературному обзору и теоретическому описанию процесса генерации терагерцового излучения в нелинейно-оптических кристаллических средах. Первая глава диссертации состоит из *четырёх параграфов*, последний из которых содержит основные выводы к первой главе.

В *первом параграфе* приводится теоретическое описание методов и особенностей генерации терагерцового излучения в нелинейно-оптических кристаллических средах. Также рассматриваются наиболее актуальные кристаллические источники и схемы генерации в них терагерцового излучения. Первый параграф делится на *три части*. *Первая часть* посвящена импульсной генерации терагерцового излучения в кристаллах методом фемтосекундного оптического выпрямления (фсОВ) - исторически наиболее развитому и практически применяемому методу генерации. Генерация терагерцовых волн путем фсОВ использует сверхкороткий одиночный импульс накачки, который индуцирует квазистационарную поляризацию в нецентросимметричных $\tilde{\chi}^{(2)}$ -нелинейно-оптических материалах за счет генерации на разностной частоте (ГРЧ), действующей как источник терагерцового поля. Тензор нелинейной восприимчивости $\tilde{\chi}^{(2)}$ зависит от кристаллохимического состава и структуры и, в общем случае, от

частот волны накачки и результирующей терагерцовой волны. Эффективность процесса генерации терагерцового излучения зависит от соотношения групповой скорости возбуждающей волны и фазовой скорости терагерцовой волны. Следовательно, на процесс фсОВ влияет дисперсия среды и поглощение как для возбуждающих, так и для терагерцовых волн. Нецентросимметричные монокристаллы, подходящих для фсОВ, разделяют на три категории: полупроводниковые, такие как ZnTe или GaAs, сегнетоэлектрические, такие как ниобат или танталат лития (LiNbO_3 , LiTaO_3), и молекулярные кристаллы, такие как DAST ($\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_3$) или OH1 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$). Молекулярные кристаллы имеют большие коэффициенты нелинейности по сравнению с ионными. Во *второй части* приводится описание метода генерации терагерцового излучения на разностной частоте, а также метод квазифазового согласования, который по сути использует ту же схему ГРЧ, но с модификацией структуры источника, уже не являющегося монокристаллическим. Низкочастотная ГРЧ описывается теми же процессами, что и импульсная генерация терагерцового излучения. Разница лишь в том, что генерация осуществляется в непрерывном или квазинепрерывном режиме («квазинепрерывный» означает, что можно использовать лазерные импульсы, но с длительностью, много большей периода терагерцовой волны) и обычно с использованием двух лазеров накачки. Стоит отметить, что существует несколько факторов, ограничивающих общую эффективность процесса генерации. Во-первых, из-за закона сохранения энергии фотона возникает большой скачок энергии фотона в 100-1000 раз при переходе из видимого и БИК к терагерцовому диапазону частот, описываемого соотношениями Мэнли-Роу. Во-вторых, большинство нелинейных материалов обладают высоким коэффициентом терагерцового поглощения (от единиц до десятков см^{-1}). В-третьих, существует рассогласование волновых векторов в процессе трехволнового взаимодействия из-за дисперсии, аналогично фсОВ. В *третьей части* приводится сравнение оптико-терагерцовых характеристик наиболее популярных кристаллов, используемых для терагерцовых приложений.

Во *втором параграфе* рассмотрены аспекты влияния молекулярных гиперполяризуемостей на макроскопическую нелинейность второго порядка. Здесь же обосновывается преимущество молекулярных кристаллов над ионными при их использовании для генерации терагерцового излучения.

Третий параграф посвящен роли фононно-резонансных нелинейно-оптических процессов в молекулярных кристаллах в генерации узкополосного терагерцового излучения. При общем феноменологическом рассмотрении наличие резонансного взаимодействия среды с электромагнитным полем оказывает критическое влияние на частотную зависимость как линейных дисперсионных характеристик, так и нелинейных. Это играет решающую роль в усилении нелинейной восприимчивости, что приводит, в частности, к увеличению спектрально выделенной околорезонансной генерации терагерцового излучения. В параграфе рассматриваются аспекты генерации терагерцового излучения в кристаллах, проявляющиеся при попадании либо длины волны накачки на

границы запрещенной зоны электронной подсистемы, либо при наличии хорошо локализованных колебательных (фононных) резонансов в терагерцовом диапазоне частот. Уделяется внимание рассмотрению феномена вынужденного параметрического рассеяния на фонон-поляритонах, а также влиянию ИК- и КР- активности колебательных мод на усиление нелинейности второго порядка в спектральной области резонанса. Проводится обзор уже существующих источников узкополосного терагерцового излучения на базе монокристаллов, возбуждающихся по схеме фсОВ. Третий параграф служит иллюстрацией актуальность темы, изучаемой в данной диссертационной работе.

Во **второй главе** описаны экспериментальные установки, созданные для детального изучения оптико-фононного отклика в молекулярных кристаллах. Глава состоит из *трех параграфов*, последний из которых содержит основные выводы ко второй главе.

Первый параграф содержит описание экспериментальных схем, созданных и использованных в данной работе для исследования эффектов генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах.

Для исследования терагерцовых диэлектрических свойств в том числе в анизотропных низкосимметричных средах применяется схема терагерцового спектрометра с временным разрешением с использованием метода электрооптического детектирования терагерцового поля. Данная схема применялась в построении двух терагерцовых спектрометров. В первом спектрометре TeraSmart (© MenloSystems) в качестве источника и детектора используются полупроводниковые антенны с волоконной лазерной накачкой. В данной установке рабочий спектральный диапазон составляет 0,2-3,6 ТГц, динамический диапазон >100 дБ, частотное разрешение <1,2 ТГц. Во втором терагерцовом спектрометре в качестве источника терагерцового излучения выступает плазма, возбуждаемая в воздухе лазерным излучением регенеративного усилителя на титан-сапфире SpitfirePro (© Spectra Physics), способного генерировать импульсы длительностью 120 фс с центральной длиной волны 797 нм, частотой повторения 1 кГц и энергией до 2,2 мДж в импульсе. В качестве детектора терагерцовых импульсов используется электрооптический кристалл <110> ZnTe толщиной 1 мм, позволяющий детектировать терагерцовое излучение в диапазоне от 0,1 до 2,5 ТГц. В спектрометре достигалось частотное разрешение ~3 ТГц и динамический диапазон 30 дБ. Особенностью данного спектрометра является низкотемпературная приставка на базе гелиевого криостата замкнутого цикла с холодной головкой RDK-408D2 (© SHI Cryogenics Group), позволяющего охлаждать исследуемые образцы до температур <10К.

Для изучения параметров генерации терагерцового излучения в кристаллических средах применяется модификация второго терагерцового спектрометра с заменой стандартного широкополосного излучателя на исследуемый источник. Фемтосекундный оптический параметрический усилитель (ОПУ) CDP2017 (© CDP Systems) используется в качестве источника ИК-импульсов с перестраиваемой длиной волны (1,1-1,5 мкм). В качестве накачки ОПУ используется

регенеративный титан-сапфировый усилителя SpitfirePro (© Spectra Physics). Он также используется в качестве источника излучения для возбуждения среды кристаллических образцов.

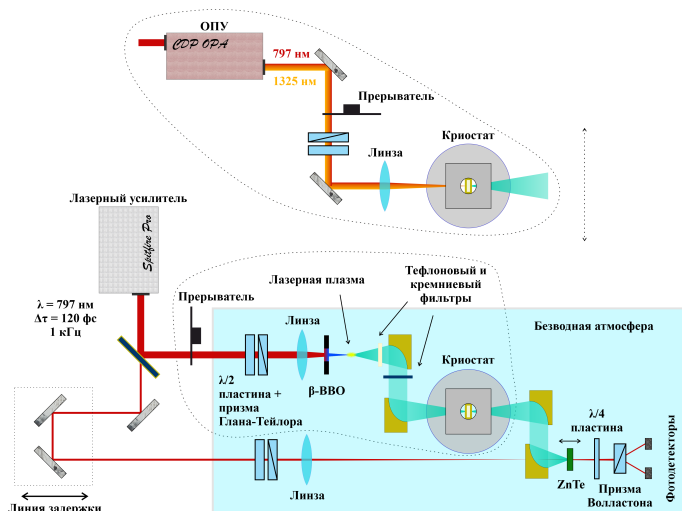


Рис. 1 — Схема импульсного терагерцового спектрометра с временным разрешением для исследования пропускания и генерации терагерцового излучения в кристаллических источниках.

Для исследования характера резонансного отклика кристаллической решетки используется спектрометр комбинационного рассеяния света TriVista777 (© Teledyne Princeton Instruments) с возможностью поляризационной селекции, необходимой при работе с анизотропными средами. Образец также помещался в гелиевый криостат замкнутого цикла для проведения экспериментов при температурах 293K и 80K. Спектр комбинационного рассеяния регистрируется для частотного диапазона от 10 до 500 см^{-1} с максимальным спектральным разрешением 1 см^{-1} .

Во *втором параграфе* описывается используемая в работе приборная и программная базы методов рентгеноструктурного анализа и DFT-компьютерного моделирования динамики структуры молекулярных кристаллов, позволяющая описать процесс резонансного отклика молекулярных кристаллов и послужить основой для возможного предсказания новых эффективных резонансных структур (DFT - теория функционала плотности).

В *третьей главе* описываются свойства пропускания, а также параметры комбинационного рассеяния в молекулярном кристалле GUNP в терагерцовом диапазоне частот при разных температурах образцов и взаимной ориентации сканирующего излучения и диэлектрических осей кристалла. Приводятся кристаллографические параметры кристалла и анализируется их связь с колебательной

динамикой, возбужденной излучением решетки. Глава содержит *четыре параграфа*, последний из которых содержит основные выводы к третьей главе.

Первый параграф посвящен анализу кристаллографических параметров структуры кристалла GUNP при разной температуре молекулярной решетки. По результатам рентгеноструктурного анализа проводилось уточнение структурных параметров монокристалла GUNP при температурах 293К и 80К анизотропного приближения тепловых атомных смещений неводородных атомов и в приближении изотропных смещений тепловых параметров атомов водорода в пространственной группе Cc (точечная группа m , №9), установленной ранее [7; 12]. Структура GUNP (Рис. 2) состоит из катионов гуанилмочевины (1+) и анионов фосфита водорода (1-), образующие условно обособленные молекулярные цепочки в структуре GUNP. Недостаток прочности формируемых в структуре кристалла межмолекулярных связей компенсируется Ван-дер-Ваальсовым притяжением между плоскими параллельно уложенными молекулами, поскольку энергия этого взаимодействия пропорциональна площади поверхности контакта. В результате в структуре GUNP формируется характерная «елочная» упаковка, типичная, например, для кристаллов ароматических углеводородов, в которых молекулы связаны так называемым π - π -стэкинг-взаимодействием. В случае GUNP слои молекул дополнительно связаны между собой водородными связями O-H...O между гидрофосфит-ионами (1-) (Рис. 2), что увеличивает прочность решетки. В результате на основе развитой системы слабых связей формируется достаточно прочная кристаллическая решетка.

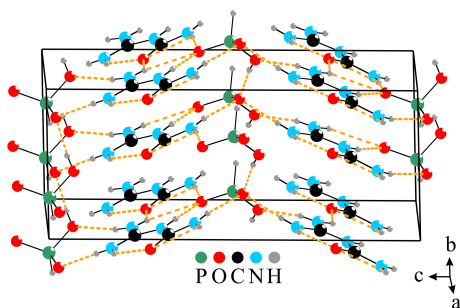


Рис. 2 — Молекулярная структура кристалла GUNP. Черные сплошные линии обозначают ковалентные связи. Оранжевыми пунктирными линиями обозначены водородные связи.

С понижением температуры объем элементарной ячейки монокристалла GUNP уменьшается, уменьшаются значения параметров тепловых смещений всех атомов, существенных изменений геометрических параметров молекулы гуанилмочевины (1+) не наблюдается, но присутствует перераспределение электронной плотности в гидрофосфит-ионе. Однако решающим для эффектов

в терагерцовой области частот является факт того, что ковалентные внутримолекулярные связи при охлаждении удлиняются, то в отличие от водородных, которые достаточно сильно сокращаются, за счет чего соответственно увеличивается нормальная частота колебаний на этих связях.

Второй параграф содержит описание оригинальных экспериментальных результатов исследования свойств пропускания молекулярного кристалла GUNP в терагерцовом и БИК диапазоне частот. Кристалл GUNP обладает широким окном прозрачности в диапазоне 300-1500 нм ($\alpha \lesssim 0,1 \text{ см}^{-1}$). Он имеет три характерных выделенных направления, наличие которых обусловлено моноклинной сингонией решетки. Было показано, что в видимом диапазоне диэлектрическая ось Z отклонена от кристаллографической оси c на $62^\circ \pm 0,5^\circ$. В терагерцовом диапазоне частот этот угол составляет $78^\circ \pm 1^\circ$, что на 16° больше, чем в видимом диапазоне.

Методом импульсной терагерцовой спектроскопии с временным разрешением исследовались спектры коэффициента поглощения и показателя преломления монокристалла GUNP в диапазоне частот 0,2-2 ТГц при температуре 293К. Для оси X при комнатной температуре, принимая во внимание значительное поглощение, было определено, что пик поглощения расположен на частоте $\nu_x \cong 1,45$ ТГц при ширине не более $\Delta\nu_x \lesssim 0,2$ ТГц. Для осей Z и Y пики поглощения оказались расположенными на частотах $\nu_z = 1,02$ и $\nu_y = 0,93$ ТГц с шириной линии $\Delta\nu_z = 0,057$ и $\Delta\nu_y = 0,036$ ТГц соответственно. Аппроксимация проводилась с использованием Лоренцевой модели осцилляторов. Соответствующая добротность осциллятора $Q = \nu/\Delta\nu$ составила $Q_x > 7,25$, $Q_z = 18 \pm 0,4$ и $Q_y = 26,0 \pm 0,4$, что значительно превышает известный пик поглощения оси a кристалла DAST на частоте 1,1 ТГц: $Q_{a-DAST} = 2,8$ [13]. Экспериментально исследовалась температурная динамика обнаруженных колебательных мод в терагерцовой области частот на примере диэлектрических свойств вдоль выделенного направления Z . Исследованы зависимости положения и полуширины пика поглощения Z от температуры в диапазоне 293К-10К. Центральная частота пика поглощения увеличивается при охлаждении одновременно с уменьшением ширины линии. Было выдвинуто предположение, что подобное изменение спектральных характеристик кристалла GUNP в терагерцовом диапазоне частот приводит к обострению спектральной области фазового синхронизма для нелинейно-оптического процесса генерации терагерцового излучения, а также к повышению эффективности нелинейно-оптического преобразования за счет ослабления процессов затухания в кристаллической решетке при низких температурах.

Рассчитанные методом DFT значения ширины непрямой запрещенной зоны кристалла GUNP составляют 7,4581 эВ (293К) и 7,4280 эВ (80К). Для эффективного возбуждения электронной подсистемы кристалла требуется как минимум вакуумное ультрафиолетовое излучение (~ 166 нм). Это означает,

что именно фононная подсистема будет играть решающую роль в нелинейно-оптических процессах в кристалле GUNP при его возбуждении лазерным излучением видимого и БИК диапазона длин волн.

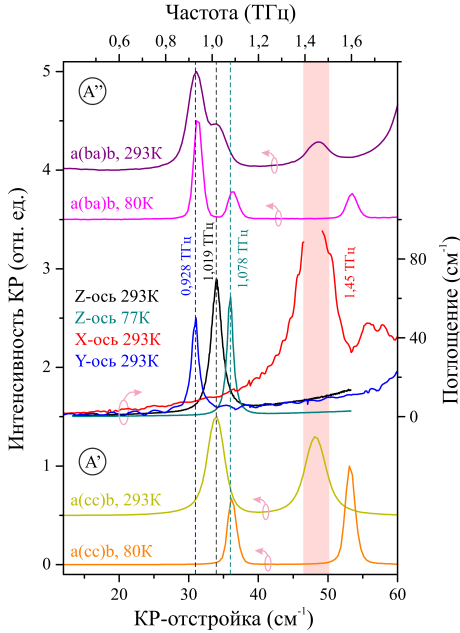


Рис. 3 — Спектры поглощения и комбинационного рассеяния для двух температур в разных конфигурациях. Результаты для двух температур (293К и 77/80К) представлены только для спектра КР и спектра поглощения по оси Z. Для оси X и оси Y представлены спектры поглощения при комнатной температуре.

В *третьем параграфе* приводятся результаты исследования поляризационно-разрешенного комбинационного рассеяния света в молекулярном кристалле GUNP. В кристалле GUNP есть только два типа фононов, A' и A'' , соответствующих точечной группе $C_s^4(m)$ (пространственная группа Cc) с фиксированной осью b . Неприводимые представления классифицируют моды колебаний этой системы в виде:

$$\Gamma = [2A' + A''] + [58A' + 59A''],$$

которые можно разделить на 3 акустические моды (две A' и одна A'') и 117 оптических мод ($58A'$ и $59A''$). Благодаря низкой симметрии этого кристалла все оптические моды являются одновременно КР- и ИК-активными, что было продемонстрировано при сопоставлении спектров терагерцового поглощения и комбинационного рассеяния (Рис. 3). Данное свойство играет существенную роль в возможности генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP,

обусловленной именно описываемыми фоновыми резонансами. В параграфе приведены результаты измерения комбинационного рассеяния в кристалле GUNP для разных взаимных ориентаций кристаллической решетки и поляризации возбуждающего и рассеянного лазерных лучей. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами моделирования на базе данных рентгеноструктурного анализа.

В четвертой главе приведено описание основных результатов исследования генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP. Глава состоит из *четырёх параграфов*, последний из которых содержит основные выводы к четвертой главе. *Первый параграф* является введением к главе. В нем обосновывается привлекательность молекулярных кристаллов в качестве источников узкополосного терагерцового излучения при возбуждении их короткими лазерными импульсами.

Во *втором и третьем параграфе* описываются экспериментальные результаты по наблюдению генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением. При рассмотрении механизма генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP было предложено разделить процесс генерации на два временных периода (*i* и *ii*), при смене которых механизм генерации терагерцового излучения несколько меняется. На первом этапе (*i*) длительностью в пару пикосекунд, сравнимой с длительностью лазерного импульса, предлагается описывать его как процесс трехволновой нелинейно-оптической генерации на разностной частоте с усилением нелинейности в области частот колебательных резонансов. Выбранная модель подтверждается экспериментально полученными спектрами генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP, параметры которых определяются свойствами пропускания и комбинационного рассеяния в терагерцовой области частот.

На Рис. 4 показаны спектры пропускания и генерации, соответствующие оси Z и X , а также спектры комбинационного рассеяния для колебательной моды A' , где проявляются обнаруженные резонансы на частотах $\sim 48,5 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 33,5 \text{ см}^{-1}$. Видно, что в спектре генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP пик на $\sim 1,5 \text{ ТГц}$ соответствует X -линиям поглощения и комбинационного рассеяния так же, как это наблюдается для Z -моды на $\sim 1 \text{ ТГц}$. Это означает, что механизм генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP является универсальным, но строго чувствительным к анизотропии среды.

Возбуждение кристалла проводилось фемтосекундными импульсами с центральными длинами волн 797 нм и 1,1-1,5 мкм. Из-за резонансного характера диэлектрических свойств в терагерцовой области частот, слабого поглощения и слабой дисперсии показателя преломления в видимой и БИК областях спектра (500-1500 нм) генерация терагерцового излучения в кристалле GUNP не зависит от длины волны возбуждающего лазера, что означает фазовый синхронизм, некритичный к длине волны возбуждающего излучения. Это и было экспериментально продемонстрировано.

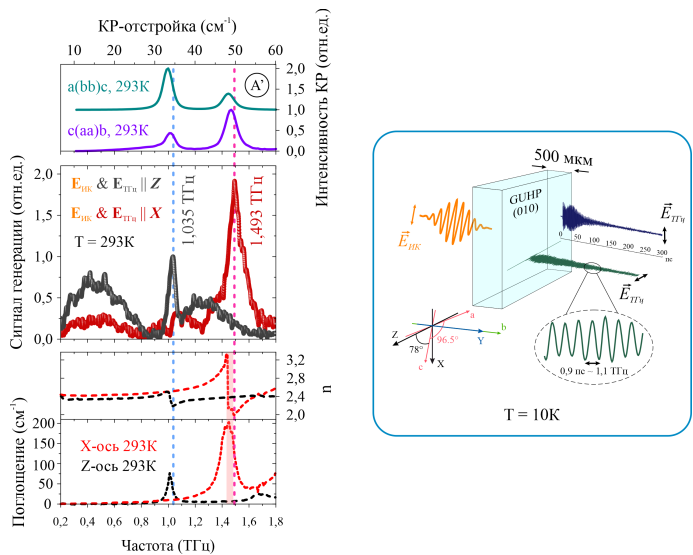


Рис. 4 — Слева: Спектры комбинационного рассеяния, генерации и пропускания поля в терагерцовой области частот для осей Z и X в кристалле GUNP при 293K. Справа: Иллюстрация процессов генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP при 10K.

В параграфе приводятся экспериментальные результаты измерения центральной частоты и ширины линии генерации для выделенных направлений Z и X в зависимости от температуры кристалла GUNP в диапазоне от 293K до 10K. По мере того как температура уменьшается от комнатной к криогенной, затухание колебаний электромагнитного поля ослабевает как прямое следствие уменьшения затухания колебаний решетки при нивелировании теплового размывания, что четко выражается в спектральном представлении как усиление и сужение частотного пика генерации.

На втором этапе (ii) процесса генерации, когда действие фемтосекундного импульса можно считать завершенным, а релаксация системы в виде терагерцового излучения продолжается, предлагается рассматривать процесс как ударное возбуждение колебательной системы с возможностью излучательной релаксации. Это означает, что ультракороткий фемтосекундный лазерный импульс за счет большой величины мгновенного электрического поля ударно создает наведенное разделение зарядов в молекулярной системе с последующей релаксацией в виде затухающих когерентных колебаний ансамбля молекулярных диполей. Таким образом, предполагается, что на стадии (ii) процесса генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP возбужденная колебательная система свободно затухает в отсутствие вынуждающей силы, которая на стадии (i) определялась лазерным импульсом возбуждения ($\ddot{Q}(t) + 2\Gamma\dot{Q}(t) + \Omega_0^2 Q(t) = 0$). Выбранная модель подтверждается результатами эксперимента по изучению

зависимости энергии генерируемого терагерцового импульса от энергии импульса накачки при разных температурах (Рис. 5). При приближении температуры от 293К к 10К зависимость изменяет характер от близкой к квадратичной до линейной. Основным фактором данного феномена предлагается рассматривать трансформацию процесса генерации терагерцового излучения из нелинейного в линейный за счет увеличения длительности процесса релаксации колебательной системы, что приводит к актуализации механизма (ii). Таким образом, при криогенных температурах начинает преобладать линейная зависимость энергии терагерцового импульса от энергии импульса накачки.

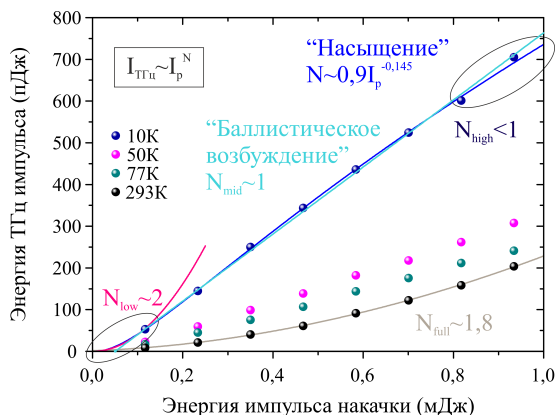


Рис. 5 — Зависимость энергии терагерцового импульса от энергии импульса накачки. Волна лазерного возбуждения поляризована вдоль оси X. Диаметр лазерного пятна $\sim 1,3$ мм на половине высоты. Детектирование не селективно по поляризации. Толщина образца 470 мкм.

В параграфе приводится визуализация полного комплексного процесса генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле при возбуждении короткими лазерными импульсами. Также проводится анализ диаграммы направленности генерируемого излучения. В заключении параграфа приводится сравнение параметров генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP с другими монокристаллическими источниками узкополосного терагерцового излучения. Также сравнивается порог лазерного разрушения кристалла GUNP ($192,8$ мДж/см² при накачке 800 нм, 1 кГц, 40 фс, 3 мДж) и других молекулярных кристаллов, таких как DAST/DSTMS (20 мДж/см² при 800 нм, 68 фс, 1 кГц) или BNA (6 мДж/см² при 800 нм, 50 фс, 100 Гц).

Пятая глава посвящена исследованию генерации узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах фталевой кислоты (бифталаты - MAP) и кристалле сахарозы. Глава разделена на *четыре параграфа*, последний из которых содержит основные выводы к пятой главе.

Первый параграф является кратким введением к главе, в нем содержится описание исследуемых в главе кристаллов и обосновывается их выбор в качестве источников узкополосного терагерцового излучения.

Второй параграф посвящен исследованию генерации узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах бифталатов натрия $C_6H_4COOH \cdot COONa$ (NaAP), калия $C_6H_4COOH \cdot COOK$ (KAP), рубидия $C_6H_4COOH \cdot COORb$ (RbAP) и цезия $C_6H_4COOH \cdot COOCs$ (CsAP). Кристаллы группы MAP обладают общей сингонией, а также общим характером структурной единицы решетки, представленной в виде плоской молекулы, состоящей из неизменной органической части и модульно заменяемой неорганической, что в свою очередь делает это семейство кристаллов родственным кристаллу GUNP. Также все эти кристаллы являются прозрачными в видимом и БИК диапазоне с окном прозрачности от 320 до 1500 нм.

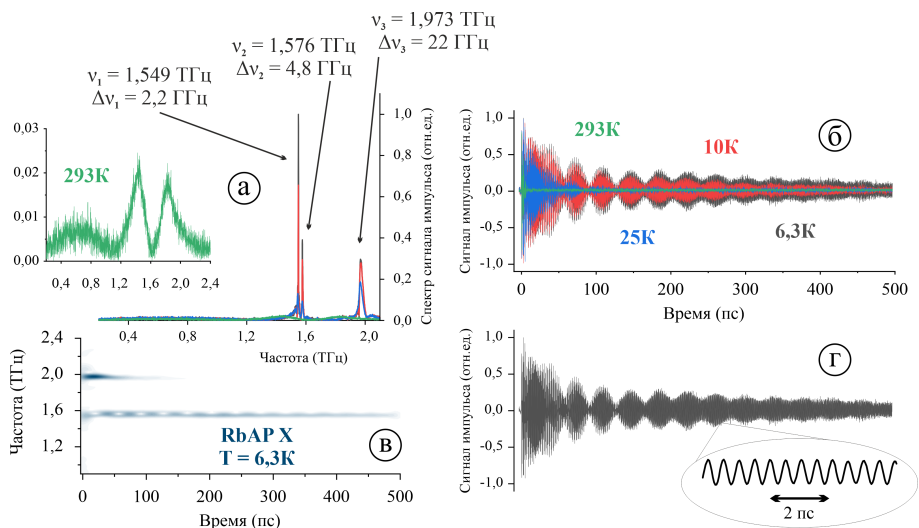


Рис. 6 — (а) Спектры и (б,г) временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле RbAP для выделенного направления X при температурах 293К, 25К, 10К и 6,3К; (в) Спектрохронограмма терагерцового импульса, сгенерированного в RbAP по оси X при 6,3К.

Из выбранных для исследования образцов кристаллы KAP и RbAP обладают пространственной группой симметрии $P2_1ca$ (№ 29), а кристалл NaAP обладает пространственной группой симметрии $Aea2$ (другое обозначение - $B2ab$) (№ 41) - решетки, которые относятся к нецентросимметричным. В то же время кристалл CsAP обладает пространственной группой $Pbca$ (№ 61), которая относится к центросимметричному типу решетки. Правила отбора для первой и второй группы ($P2_1ca$ (№ 29), $Aea2$ (№ 41)) идентичны и позволяют

утверждать, что для 3-х из 4-х типов мод колебания в кристалле без центра симметрии будут одновременно ИК- и КР- активными. В то же время правило отбора для третьей группы (*Pbca* (№ 61)) утверждает, что все типы мод в кристалле с центром симметрии либо ИК-, либо КР- активны. В параграфе приведены экспериментальные результаты спектроскопии пропускания в терагерцовом диапазоне частот для кристаллов MAP при разных температурах от 293К до 6,3К. В результате для каждого из кристаллов обнаружены колебательные моды с добротностью, сопоставимой с добротностью мод в кристалле GUNP. Кроме того, они также зависят от выделенного направления, а при охлаждении кристалла испытывают высокочастотное смещение.

В параграфе описываются результаты наблюдения генерации узкополосного терагерцового излучения в кристаллах MAP при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением с центральной длиной волны 797 нм. В результате было получено, что в кристаллах KAP, RbAP и NaAP наблюдается генерация узкополосного терагерцового излучения при нелинейно-оптическом возбуждении молекулярно-колебательной подсистемы кристаллов фемтосекундным лазерным излучением. В то же время в кристалле CsAP генерация терагерцового излучения не наблюдалась. Полученные результаты согласуются с ранее озвученным критерием подбора кристаллов, связанным с пространственной группой симметрии. Рекордные для данной работы спектральные параметры генерации терагерцового излучения были получены для молекулярного кристалла RbAP для выделенного направления *X* при температуре образца 6,3К (Рис. 6): линия на 1,549 ТГц была измерена с шириной, не превышающей 2,2 ГГц, что соответствует длительности импульса более 455 пс.

В *третьем параграфе* приводится обоснование мотивации исследования монокристалла сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) с точки зрения возможности генерации узкополосного терагерцового излучения, а также показаны результаты экспериментальной реализации данного феномена.

Кристалл сахарозы принадлежит к пространственной группе *P21* (№ 4), правила отбора для которой позволяют утверждать, что для всех типов мод колебания в кристалле без центра симметрии будут одновременно ИК- и КР- активными. В терагерцовой спектральной области кристалл сахарозы имеет несколько колебательных резонансов, например, на частотах 1,37 ТГц (ширина линии 77 ГГц), 1,7 ТГц (75 ГГц), 1,88 ТГц (69 ГГц) при температуре 5К. Таким образом, высокие показатели добротности колебательных мод ($Q \sim 10-20$) позволяют утверждать, что этот кристалл может быть потенциальным источником узкополосного терагерцового излучения. В итоге при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами с центральной длиной волны 797 нм в кристалле сахарозы при температуре 293К наблюдается генерация терагерцового излучения с широкополосной компонентой, обусловленной нелинейностью связанных быстрых электронов, и узкой линией на частоте 1,46 ТГц с шириной 72 ГГц, обусловленной ИК- и КР- активной колебательной модой молекулярной решетки.

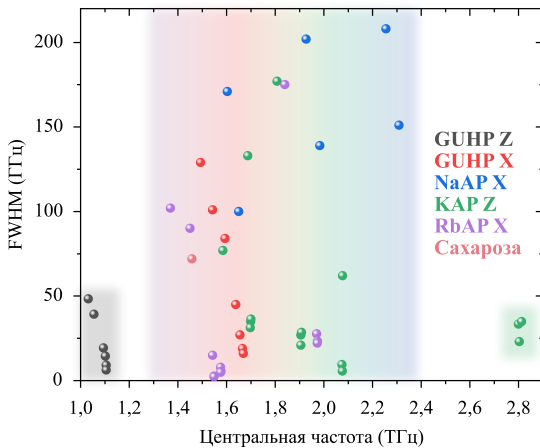


Рис. 7 — Зоны перестройки источников узкополосного терагерцового излучения на базе молекулярных кристаллов гуанилфосфитмочевины, бифталатов и сахарозы. Точками обозначены экспериментально полученные значения (центральная частота + ширина линии) при разных температурах.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

В ходе выполнения работы установлено, что процесс генерации терагерцового излучения в фоновно-резонансных молекулярных кристаллах можно описать с использованием модели терагерцовой эмиссии, учитывающей вклады нелинейного отклика молекулярной решетки как второго, так и третьего порядка при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами. В рамках этой модели проведен анализ спектральных и энергетических свойств узкополосного ТГц излучения для различных температурных режимов и для молекулярно-кристаллических сред с различной пространственной группой симметрии.

Разработана и создана экспериментальная база для предметного изучения оптико-фононного отклика в молекулярных кристаллах, позволяющая проводить комплексные исследования резонансных свойств молекулярных кристаллов в терагерцовом диапазоне частот с особым вниманием к аспектам температурной динамики и генерационных свойств кристаллических сред.

Обнаружено, что в терагерцовом диапазоне частот молекулярный кристалл GUHP демонстрирует одновременный резонансный характер пропускания и комбинационного рассеяния, выражающийся в наличии сильно добротных пиков поглощения и рассеяния, центральная частота и ширина которых селективна и определяется ориентацией кристалла. Установлено, что природа такого резонансного отклика является фоновной и, исходя из данных рентгеноструктурного анализа решетки монокристалла и моделирования с помощью DFT, определяется динамикой колебаний межмолекулярных водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей.

В результате проведенных экспериментов был изучен процесс генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP. Обнаружено, что генерация многопериодных терагерцовых импульсов в кристалле GUNP строго определена спектральными особенностями отклика колебательной подсистемы решетки в терагерцовом диапазоне частот, влияющими как на не критичные условия фазового согласования, так и на усиление нелинейности. Установлено, что генерация терагерцового излучения является комплексным процессом последовательного нелинейно-оптического возбуждения и дальнейшего релаксационного излучения колебательной молекулярно-дипольной системы.

Обнаружено, что молекулярные кристаллы фталевой кислоты KAP, NaAP и RbAP, а также кристалл сахарозы способны при возбуждении фемтосекундным излучением генерировать многопериодные терагерцовые импульсы. Параметры этих импульсов имеют схожие и даже превосходящие характеристики терагерцового излучения, получаемого в кристалле GUNP. В то же время, обнаружено, что кристалл фталевой кислоты CsAP не показал генерационных свойств. Способность молекулярных кристаллов к генерации узкополосного терагерцового излучения определяется как пространственной группой симметрии кристалла, так и структурными особенностями, обеспечивающими наличие большого количества сильных межмолекулярных связей.

Публикации автора по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в Перечне изданий МГУ:

1. Sinko A., Solyankin P., Kargovsky A., Manomenova V., Rudneva E., Kozlova N., Sorokina N., Minakov F., Kuznetsov S., Nikolaev N., Surovtsev N., Ozheredov I., Voloshin A., Shkurinov A. A monoclinic semiorganic molecular crystal GUNP for terahertz photonics and optoelectronics //Scientific reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 1–13. (WoS JIF=4,9)

(А.С. Синько является ответственным автором за публикацию. Автором был проведен ряд экспериментов по терагерцовой спектроскопии и исследованию свойств генерации молекулярного кристалла GUNP. Под руководством А.С. Синько был проведен анализ данных рентгеноструктурного анализа решетки кристалла, что помогло в интерпретации результатов остальных экспериментов.)

2. Sinko A., Ozheredov I., Rudneva E., Manomenova V., Kozlova N., Lobova N., Voloshin A., Coutaz J.-L., Shkurinov A. Perspective on Terahertz Applications of Molecular Crystals //Electronics. – 2022. – Т. 11. – №. 17. – С. 2731. (WoS JIF=2,9)

(А.С. Синько является ответственным автором за публикацию. Автор провел комплексное исследование литературных данных по теме «Генерация терагерцового излучения в молекулярных кристаллах». Автор имел решающее участие в разработке концепции, анализе литературных данных, курировании группы соавторов.)

3. Sinko A.S., Surovtsev N.V., Kargovsky A.V., Nikolaev N.A., Manomenova V.L., Kozlova N.N., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Shkurinov A.P. Polarization sensitive Raman scattering and Stimulated terahertz emission from GUHP molecular crystal //IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2023. – Т. 13. – №. 5. – С. 526–538. (WoS JIF=3,5)
(А.С. Синько является ответственным автором за публикацию. Автором был проведен ряд экспериментов по терагерцовой спектроскопии и исследованию свойств генерации молекулярного кристалла GUHP. Под руководством А.С. Синько был проведен эксперимент по исследованию комбинационного рассеяния в кристалле GUHP. Анализ полученных данных проводился автором и позволил разработать модель генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах, обладающих низкочастотными колебательными резонансами.)

Иные научные труды соискателя:

1. Sinko A. et al. Temperature dependence of optical phonons in Guanylurea Hydrogen Phosphite Crystal in the terahertz frequency range //2020 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2020. – С. 1–1.
2. Sinko A. S. et al. Terahertz dielectric properties of guanylurea hydrogen phosphite crystal //2021 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz). – IEEE, 2021. – С. 1–2.
3. Sinko A. S. et al. Molecular crystal (GUHP) for narrow-band pulsed THz generation with NIR femtosecond laser //2021 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz). – IEEE, 2021. – С. 1–2.
4. Sinko A. S. et al. Noncritical phase-matched THz generation in GUHP molecular crystal //2022 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2022. – С. 1–1.
5. Sinko A. Narrowband THz generation in nonlinear molecular crystals //Сборник трудов конференции «International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT)». – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. АМ Прохорова Российской академии наук», 2022. – №. 22. – С. 221–221.
6. Bychkova, S. A., Maksimov, L. V., Minakov, F. A., Nikolaev, N. A., Sinko, A. S., Kozlova, N. N. Optical properties of a GUHP crystal promising as a terahertz radiation source //The 5-th International Conference «Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications» (TERA-2023). – Our Style. 2023. – С. 5–5.
7. Sinko A. et al. Coherent quasi-pulse THz molecular crystal source //XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023. – ИОА СО РАН, 2023. – С. 112–112.

Список литературы

1. Terahertz emission from coherent phonons in lithium ternary chalcopyrite crystals illuminated by 1560 nm femtosecond laser pulses / K. Takeya [et al.] // EPL. — 2010. — Vol. 91, no. 2. — P. 20004.
2. Terahertz radiation induced by coherent phonon generation via impulsive stimulated Raman scattering in paratellurite / M. Sotome [et al.] // Phys. Rev. A. — 2014. — Vol. 90, no. 3. — P. 033842.
3. Narrowband terahertz radiation by impulsive stimulated Raman scattering in an above-room-temperature organic ferroelectric benzimidazole / M. Sotome [et al.] // Phys. Rev. A. — 2018. — Vol. 98, no. 1. — P. 013843.
4. Generation of narrowband terahertz radiation via phonon mode enhanced nonlinearities in a BaGa₄Se₇ crystal / B. Carnio [et al.] // Opt. Lett. — 2020. — Vol. 45, no. 17. — P. 4722–4725.
5. *Valverde-Chávez, D. A.* Multi-cycle terahertz emission from β -barium borate / D. A. Valverde-Chávez, D. G. Cooke // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. — 2017. — Vol. 38, no. 1. — P. 96–103.
6. *Jang, D.* Multicycle terahertz pulse generation by optical rectification in LiNbO₃, LiTaO₃, and BBO crystals / D. Jang, K.-Y. Kim // Opt. Express. — 2020. — Vol. 28, no. 14. — P. 21220–21235.
7. Guanylurea (1+) hydrogen phosphite: a novel promising phase-matchable material for second harmonic generation / M. Fridrichová [et al.] // CrystEngComm. — 2010. — Vol. 12, no. 7. — P. 2054–2056.
8. Guanylurea (1+) hydrogen phosphite: study of linear and nonlinear optical properties / M. Fridrichová [et al.] // Ph. Transit. — 2010. — Vol. 83, no. 10/11. — P. 761–767.
9. *Kroupa, J.* Second-harmonic conical refraction in GUHP / J. Kroupa // J. Opt. — 2010. — Vol. 12, no. 4. — P. 045706.
10. Vibrational spectra of guanylurea (1+) hydrogen phosphite—Novel remarkable material for nonlinear optics / M. Fridrichová [et al.] // Vib. Spectrosc. — 2012. — Vol. 63. — P. 485–491.
11. Stimulated Raman scattering in monoclinic non-centrosymmetric guanylurea (1+) hydrogen phosphite (GUHP) / A. Kaminskii [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 2013. — Vol. 250, no. 9. — P. 1837–1856.
12. The growth and properties of guanylurea hydrogen phosphite crystal / A. Kaminskii [et al.] // Crystallogr. Rep. — 2019. — Vol. 64, no. 4. — P. 669–677.
13. *Cunningham, P. D.* Optical properties of DAST in the THz range / P. D. Cunningham, L. M. Hayden // Opt. Express. — 2010. — Vol. 18, no. 23. — P. 23620–23625.

Синько Антон Сергеевич

Генерация и взаимодействие терагерцового излучения с молекулярными кристаллами

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____