

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Синько Антон Сергеевич

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

1.3.19 — «Лазерная физика»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Основные положения теории генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах	17
1.1 Генерация терагерцового излучения через нелинейные процессы второго порядка в кристаллических источниках	17
1.1.1 Импульсная генерация терагерцового излучения	17
1.1.2 Квазинепрерывная генерация терагерцового излучения	23
1.1.3 Популярные кристаллические материалы для генерации терагерцового излучения	28
1.2 Влияние молекулярных гиперполяризуемостей на макроскопическую нелинейность второго порядка	29
1.3 Фононно-резонансные нелинейно-оптические процессы в молекулярных кристаллах как механизм генерации узкополосного терагерцового излучения	36
1.4 Выводы по результатам главы 1	44
Глава 2. Экспериментальные установки для исследования оптико-фононного отклика в молекулярных кристаллах	46
2.1 Терагерцовый спектрометр с временным разрешением и спектрометр комбинационного рассеяния с возможностью управления температурой исследуемого объекта	46
2.2 Приборная и программная базы методов рентгеноструктурного анализа и DFT-компьютерного моделирования динамики структуры молекулярных кристаллов	53
2.3 Выводы по результатам главы 2	55
Глава 3. Фононный резонансный отклик молекулярного кристалла GUPP	56
3.1 Кристаллографические параметры структуры кристалла GUPP при разной температуре молекулярной решетки	56
3.2 Спектральные свойства пропускания молекулярного кристалла GUPP в терагерцовом и БИК диапазоне частот	61

	Стр.
3.3 Поляризационное-разрешенное комбинационное рассеяние света в молекулярном кристалле GUNP	71
3.4 Выводы по результатам главы 3	81
Глава 4. Механизм и спектральные особенности генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP	83
4.1 Введение	83
4.2 Генерация терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP: Фазовое согласование, некритичное к длине волны возбуждающего излучения	84
4.3 Генерация терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP: Экспериментальное исследование влияния температуры кристалла на зависимость энергии сгенерированного терагерцового излучения от энергии возбуждающего излучения . . .	91
4.4 Выводы по результатам главы 4	99
Глава 5. Генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах фталевой кислоты и кристалле сахарозы	101
5.1 Молекулярные кристаллы фталевой кислоты как перспективные источники узкополосного терагерцового излучения	101
5.2 Генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах фталевой кислоты и влияние на этот процесс пространственной группы симметрии кристаллической решетки	103
5.3 Генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярном кристалле сахарозы	109
5.4 Выводы по результатам главы 5	112
Заключение	114
Благодарности	116
Список литературы	117

	Стр.
Список рисунков	138
Список таблиц	145
Приложение А. Экспериментальные и DFT смоделированные данные комбинационного рассеяния в молекулярном кристалле GUNP	146

Введение

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 следующие: спектроскопия среды, вращательный и колебательный резонансный отклик которой попадает в терагерцовый диапазон частот [1]; 2D и 3D визуализация материалов, чувствительных к терагерцовому излучению, но не к видимому или инфракрасному [2; 3]; неинвазивная медицинская диагностика [4], возможная благодаря малой энергии терагерцового фотона как преимущество перед широко используемыми в медицине рентгеновским и ИК излучением. Много работ посвящено созданию источников терагерцового излучения, генерирующих одноперiodные сверхинтенсивные импульсы. Это объяснимо, 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 востребованными в различных областях фотоники, одними из которых являются: создание компактных лазеров на свободных электронах, где использование терагерцового диапазона частот открывает путь к более высокой напряженности поля для ускорения и торможения электронов со значительным превышением порога повреждения в зависимости от центральной частоты и длительности импульса [5]; разработка узкополосных источников для повышения эффективности частотно-селективной терагерцовой резонансной нелинейной спектроскопии [6]. Для получения узкополосного излучения в нелинейно-оптических кристаллах применяются схемы, использующие принцип квазифазового согласования (например, периодически поляризованный ниобат лития). Особенностью таких методов является большая чувствительность

к качеству создаваемой структуры. Более классической альтернативой является использование монокристаллических нелинейных сред в схемах с генерацией терагерцового излучения на разностной частоте, для которых существенной сложностью выступает уже создание и подбор самих источников возбуждающего излучения: высокие требования к стабильности центральной частоты и к ширине линии являются значимым фактором, влияющим как на стоимость, так и на условия эксплуатации данных источников. 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 [7], GaP [8], LiNbO₃ [9] и многие другие [10]. Кроме того, для терагерцовых приложений были созданы новые эффективные нелинейные молекулярные кристаллы, такие как [11], OH1 [12] и другие [13]. Они 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 электро-оптическими коэффициентами. Чрезвычайно мощные терагерцовые сигналы генерируются источниками на базе 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 [14]. Однако до сих пор большинство этих органических кристаллов, таких как DAST, 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 по-

пулярные 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 [15—17], 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 десятые ТГц) [18; 19], что еще больше искажает генерируемый спектр терагерцового излучения и, таким образом, снижает эффективность генерации. Однако, как будет показано в представляемой 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 [20—22]. 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 [23; 24]. 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 фонованного резонанса, следует ожидать сильного увеличения эффективности генерации терагерцового излучения вблизи резонансной частоты [25; 26]. 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 [27—29].

За последнюю декаду разными научными группами был опубликован ряд работ [24; 30—32], 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 [26; 33], так и с молекулярными кристаллами, например, с кристаллом 5,6-дихлор-2-метилбензимидазол (DCMBI) [24]. 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 (Глава 1) поиск подходящего нелинейно-оптического кристалла производился среди молекулярных кристаллов, обладающих высокими коэффициентами нелинейности и колебательными модами в низкочастотном терагерцовом спектральном диа-

пазоне. В 2010-м году группой Фридриховой была опубликована серия работ, посвященных новому молекулярному кристаллу гидрофосфита гуанилмочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUPH) [34–36]. 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) [35]. В последовавших работах с участием Каминского [37; 38] 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 объемные до 10 см характерного линейного размера монокристаллы высокой оптической прозрачности. Новые кристаллы показали бóльшие коэффициенты нелинейности ($d_{111}=5$ пм/В), чем в предыдущих работах, что можно связать с избавлением от двойниковой структуры [39]. При изучении данного кристалла в представляемой работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и когерентной ИК-спектроскопии данные колебательного спектра кристалла GUPH были уточнены и значительно расширены, в том числе с учетом влияния температуры образца вплоть до криогенных значений (Глава 3). В представляемой работе в кристалле GUPH наблюдались колебательные моды как в спектрах терагерцового поглощения, так и комбинационного рассеяния 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 Главе 4 демонстрируются результаты исследования параметров генерации терагерцового излучения в кристалле GUPH при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами, проводится сравнение с уже существующими аналогами-монокристаллами, строится модель процесса генерации, а также определяются критерии выбора молекулярных кристаллов 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),

$C_6H_4COOH \cdot COOK$ (KAP), $C_6H_4COOH \cdot COONH_4$ (AAP), $C_6H_4COOH \cdot COORb$ (RbAP) и $C_6H_4COOH \cdot COOCs$ (CsAP) [40—42] и кристалл сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) [43; 44]. На примере подобных кристаллов, обладающих схожей, но не идентичной структурой, в Главе 5 демонстрируется влияние симметрии и структурных особенностей кристалла на способность фононов переизлучать в виде терагерцового квазинепрерывного излучения. Для проведения описанной комплексной работы был подготовлен экспериментальный комплекс, позволяющий исследовать ориентационную, температурную и структурную зависимости параметров генерации и взаимодействия терагерцового излучения с молекулярными кристаллами (Глава 2).

Таким образом, тематика данной диссертационной работы является новой и востребованной с точки зрения фундаментальных исследований и практических применений.

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 ТГц.
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 мДж/см², 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 фононно-резонансных средах и его связь с симметрией кристаллической структуры.

Методология и методы исследования. Большая часть работы посвящена экспериментальным исследованиям. В качестве источников возбуждающего излучения применялись импульсные лазерные системы фемтосекундной длительности с возможностью перестройки центральной длины волны с 797 нм на диапазон 1,1-1,5 мкм. В качестве источников терагерцового излучения использовались лазерная плазма и полупроводниковые антенны с предельным рабочим спектральным диапазоном 0,2-3,6 ТГц. Регистрация терагерцового излучения производилась как когерентным методом импульсной терагерцовой спектроскопии с временным разрешением, так и оптоакустическим детектором мощности. В качестве **объектов исследования** выступали образцы молекулярных кристал-

лов, температура которых управлялась в пределах 6,3К-293К с помощью гелиевого криостата замкнутого цикла. Более подробно экспериментальная техника рассмотрена в Главе 2 диссертации.

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 фононной 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.

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 GUHP 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 GUHP. 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 ГУНР. 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. Vyckova, 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.

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.

Глава 1. Основные положения теории генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах

1.1 Генерация терагерцового излучения через нелинейные процессы второго порядка в кристаллических источниках

1.1.1 Импульсная генерация терагерцового излучения

Фемтосекундное оптическое выпрямление (фсОВ) на сегодняшний день является наиболее универсальным механизмом генерации терагерцового излучения в кристаллах с возможностью задания параметров излучения в широком диапазоне. Первоначально оптическое выпрямление (ОВ) как нелинейный процесс второго порядка было описано в 1962 г. исследовательской группой Питера Франкена [45] (Годом ранее та же группа впервые описала процесс генерации второй гармоники [46] – событие, которое по праву можно считать началом нелинейной оптики). При распространении интенсивного луча рубинового лазера через кристаллы KDP и DKDP наблюдалось рождение стационарной поляризации среды. Иными словами, была обнаружена генерация разностной частоты (ГРЧ) между двумя монохроматическими волнами, приводящая к возникновению стационарного электрического поля в нелинейном кристалле. Первоначально именно с помощью ГРЧ между двумя квазимонохроматическими лазерными пучками впервые было получено излучение на терагерцовой частоте. Первая успешная реализация ГРЧ из дальнего ИК в терагерцовый диапазон длин волн была осуществлена в 1960-х годах в кварце, ZnTe и LiNbO₃ [47–49]. Далее генерация излучения в дальнем инфракрасном диапазоне уже с помощью коротких импульсов была независимо продемонстрирована группой Такеаки Ядзимы в 1970 году [50] и группой Юэн-Рон Шена в 1971 г. [51; 52]. Феномен основан на электрооптическом эффекте второго порядка в кристалле LiNbO₃ и может рассматриваться как ГРЧ между спектральными составляющими широкополосного пикосекундного лазерного импульса, а не двух монохроматических волн накачки. Благодаря появлению фемтосекундных лазеров генерация терагерцового импуль-

са с длиной всего в один период колебания поля с помощью фсОВ была впервые продемонстрирована группой Дэвида Остона в 1984 г. [53].

Генерация терагерцовых волн путем фсОВ использует сверхкороткий одиночный импульс накачки. Такой фемтосекундный лазерный импульс индуцирует квазистационарную поляризацию в нецентросимметричных $\tilde{\chi}^{(2)}$ -нелинейно-оптических материалах за счет ГРЧ, которая действует как источник терагерцового поля. Короткий лазерный импульс на самом деле является широкополосным, т. е. спектрально ограниченный лазерный импульс длительностью 10 фс или 200 фс имеет спектральную ширину примерно 40 ТГц или 2 ТГц соответственно. Различные частотные компоненты такого импульса могут смешиваться вместе в нелинейно-оптическом материале, создавая терагерцовый импульс. Обобщенное выражение во временном представлении для поляризации \mathbf{P} в точке \mathbf{r} можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = & \tilde{\chi}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \tilde{\chi}^{(2)}(\mathbf{r}, t) : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \\ & + \tilde{\chi}^{(3)}(\mathbf{r}, t) : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dots, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где $\tilde{\chi}^{(n)}$ — восприимчивость порядка n , а «:» обозначает тензорное произведение. В случае фсОВ необходимо исключить из выражения линейные и нелинейные члены не второго порядка, а также член один второго порядка, соответствующий генерации второй гармоники. Поскольку материал возбуждается лазерными импульсами, полезно записать электрическое поле лазерного импульса как сумму его спектральных составляющих, используя преобразованием Фурье:

$$E(t) = \int_0^\infty E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega + c.c. \quad (1.2)$$

Тогда выражение для нелинейной поляризации в случае фсОВ имеет следующий вид:

$$\mathbf{P}_{\text{fsOR}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = 2 \iint_0^\infty \tilde{\chi}^{(2)}(\omega, \Omega) : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega + \Omega) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\Omega t} d\Omega d\omega. \quad (1.3)$$

В дальней зоне генерируемое поле $\mathbf{E}_{\text{THz}}(t)$ пропорционально второй производной наведенной поляризации среды $\mathbf{P}_{\text{fsOR}}^{(2)}(t)$:

$$\mathbf{E}_{\text{THz}}(t) \propto \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{\text{fsOR}}^{(2)}(t). \quad (1.4)$$

Здесь в выражении (1.4) для простоты мы опускаем зависимость нелинейной поляризации от \mathbf{r} . Тензор нелинейной восприимчивости $\tilde{\chi}^{(2)}$ зависит от кристаллохимического состава и структуры и, в общем случае, от частот волны накачки и результирующей терагерцовой волны. Комплексное сопряжение E^* делает результирующую поляризацию независимой от фазы несущей-оггибающей возбуждающего оптического поля, что приводит к стабильной фазе несущей-оггибающей терагерцового импульса.

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. Многие группы занимались моделированием импульсной генерации терагерцового излучения через фсОВ в нелинейной диэлектрической среде [11; 54–56]. В упрощенном случае одномерной модели плоской волны и неистошаемого пучка накачки выражение для спектральной составляющей на частоте Ω терагерцового поля на расстоянии z внутри кристалла имеет вид:

$$E(z, \Omega) = -\frac{\Omega^2}{n(\omega_0)c} \frac{\mu_o \chi^{(2)} I_o(\Omega)}{\tilde{k}(\Omega) + \tilde{k}_g} \frac{e^{-i\tilde{k}(\Omega)z} - e^{-i\tilde{k}_g z}}{\tilde{k}(\Omega) - \tilde{k}_g}, \quad (1.5)$$

$$\tilde{k}(\Omega) = \frac{\Omega}{c} n(\Omega) - i \frac{\alpha(\Omega)}{2}, \quad \tilde{k}_g = \frac{\omega}{c} n_g - i \alpha(\omega), \quad (1.6)$$

где $n(\Omega)$ и $n(\omega_0)$ — показатели преломления соответственно на терагерцовой и центральной лазерной частоте, n_g — групповой показатель на центральной лазерной частоте, $\alpha(\Omega)$ и $\alpha(\omega)$ - коэффициенты поглощения (энергии), $I_o(\Omega)$ - интенсивность огибающей лазерного поля, спектральный профиль которого определяется на частотах $\Omega = |\omega - \omega_0|$. Последнее соотношение в уравнении (1.5) выражает вклад распространения в среде, т.е. эффект фазового синхронизма при наличии поглощения. Из-за своего осциллирующего характера это отношение может быть максимальным (условие фазового синхронизма) или нулевым. В этом последнем случае терагерцовый сигнал не генерируется. Таким образом, условие фазового синхронизма является важнейшим фактором для такого нелинейного процесса, как генерация терагерцового излучения. Легко проверить, что условие фазового синхронизма $\tilde{k}(\Omega) - \tilde{k}_g = 0$. Здесь \tilde{k} - комплексные волновые векторы, определяемые уравнением (1.6). При поиске эффективной генерации терагерцового излучения через фсОВ кристаллы должны демонстрировать низкие потери

как в оптической, так и в терагерцовой областях. Поэтому поглощением здесь обычно пренебрегают. Более того, мы обобщаем условие фазового синхронизма на неколлинеарную геометрию:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}(\Omega) + \mathbf{k}(\omega_0) - \mathbf{k}(\omega_0 + \Omega) \approx \mathbf{k}(\Omega) - \left. \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} \cdot \Omega = \mathbf{k}(\Omega) - \mathbf{k}_g = 0. \quad (1.7)$$

Приблизительное равенство имеет место, если $\Omega \ll \omega_0$, что обычно справедливо для генерации терагерцового излучения методом фсОВ. Для коллинеарного синхронизма выражение (1.7) может быть записано в виде $\Delta k = |\Delta \mathbf{k}| = [n(\Omega) - n_g(\omega_0)]\Omega/c$, где c – скорость света в вакууме, n и n_g – индекс преломления и групповой индекс соответственно. Таким образом, в случае синхронного распространения фазовая скорость $v = c/n$ генерируемого терагерцового излучения равна групповой скорости $v_g = c/n_g$ оптического импульса накачки:

$$v_g(\omega_0) = v(\Omega). \quad (1.8)$$

Фазовое согласование обычно достигается в анизотропных кристаллах за счет подбора ориентации осей кристалла и поляризации лазера, что позволяет в основном изменять показатель преломления на длине волны лазера. В некоторых кубических кристаллах, таких как ZnTe, фазовый синхронизм практически реализуется в видимом и ИК-диапазоне. На телекоммуникационной длине волны ($\lambda \sim 1,5$ мкм) молекулярные кристаллы, такие как DAST, имеют подходящую дисперсию для выполнения условий фазового синхронизма.

Нецентросимметричные монокристаллы, подходящие для фсОВ, представляют собой полупроводниковые, такие как ZnTe, CdTe, GaP, GaAs и GaSe [57–59], сегнетоэлектрические, такие как ниобат лития (LiNbO_3) и танталат лития (LiTaO_3) [60], и молекулярные кристаллы, такие как DAST (4-N,N-диметиламино-4'-N'-метилстильбазолия тозилат), OH1 (2-(3-(4-гидроксистирил)-5,5-диметилциклогекс-2-енилиден) малонитрил), DSTMS (4-N,N-диметиламино-4'-N'-метилстильбазолия 2,4,6-триметилбензолсульфонат) или HMQ-TMS (2-(4-гидрокси-3-метоксистирил)-1-метилхинолиния 2,4,6-триметилбензолсульфонат) [13]. В литературе перечисленные кристаллы обычно обобщают термином «органические», однако основной отличительной особенностью данной группы кристаллов является именно молекула в качестве структурной единицы решетки, что будет рассказано в разделе 1.2 далее. Кроме

того, молекулярные кристаллы не ограничиваются только полностью органическими соединениями, но также могут состоять из полуорганических молекул.

Очевидно, что большая нелинейная восприимчивость и малый коэффициент терагерцового и БИК поглощения – ключевые факторы высокой эффективности терагерцовой генерации. В реалистичной модели интенсивных терагерцовых источников должны учитываться многие эффекты, которые могут оказывать значительное влияние на эффективность процесса фсОВ. Важно учитывать линейное поглощение в терагерцовом диапазоне. Поглощение света накачки, особенно многофотонное поглощение, может вызвать повышенную плотность носителей и поглощение в терагерцовом диапазоне [61], что особенно актуально для полупроводниковых источников, относительно малая электронная запрещенная зона в которых способствует возбуждению свободных носителей. В случае очень сильных терагерцовых полей важно учитывать влияние генерируемого терагерцового импульса на оптический импульс накачки, обусловленное их нелинейным взаимодействием (таким как генерация суммарной и разностной частот между оптическим и терагерцовым полями) [62; 63]. При высокой интенсивности накачки могут возникать дополнительные нелинейные эффекты, такие как фоторефракция [64] или эффект Керра [65].

Молекулярные кристаллы имеют большие коэффициенты нелинейности, но терагерцовое поглощение также очень велико, а порог лазерного разрушения ограничен. Напряженность терагерцового электрического поля и его спектр, достигаемые источниками на основе молекулярных кристаллов, зависят от характерных свойств конкретного терагерцового генератора, которые могут резко меняться из-за проявляющихся фононных резонансов, влияния ориентации сильнополярных структурных единиц и из-за низкой симметрии кристаллов. Генерация терагерцовых импульсов с помощью фсОВ в молекулярных кристаллах была впервые продемонстрирована с использованием DAST в 1992 г. [66], что положило начало серии работ сначала только с DAST [11; 67–69], а затем и с другими органическими кристаллами, такими как DSTMS [70–72], OH1 [12], HMQ-TMS [73; 74], BNA [19; 75] и многими другими (несколько ссылок только за последнее время [44; 76–80]).

Стандартные Ti:Sapphire лазеры излучают на длине волны около 800 нм и могут быть использованы эффективно только для желтых молекулярных кристаллов, которые могут обеспечивать фазовое согласование на этой длине волны, таких как BNA [75], COANP [82] и некоторых других недавно полученных

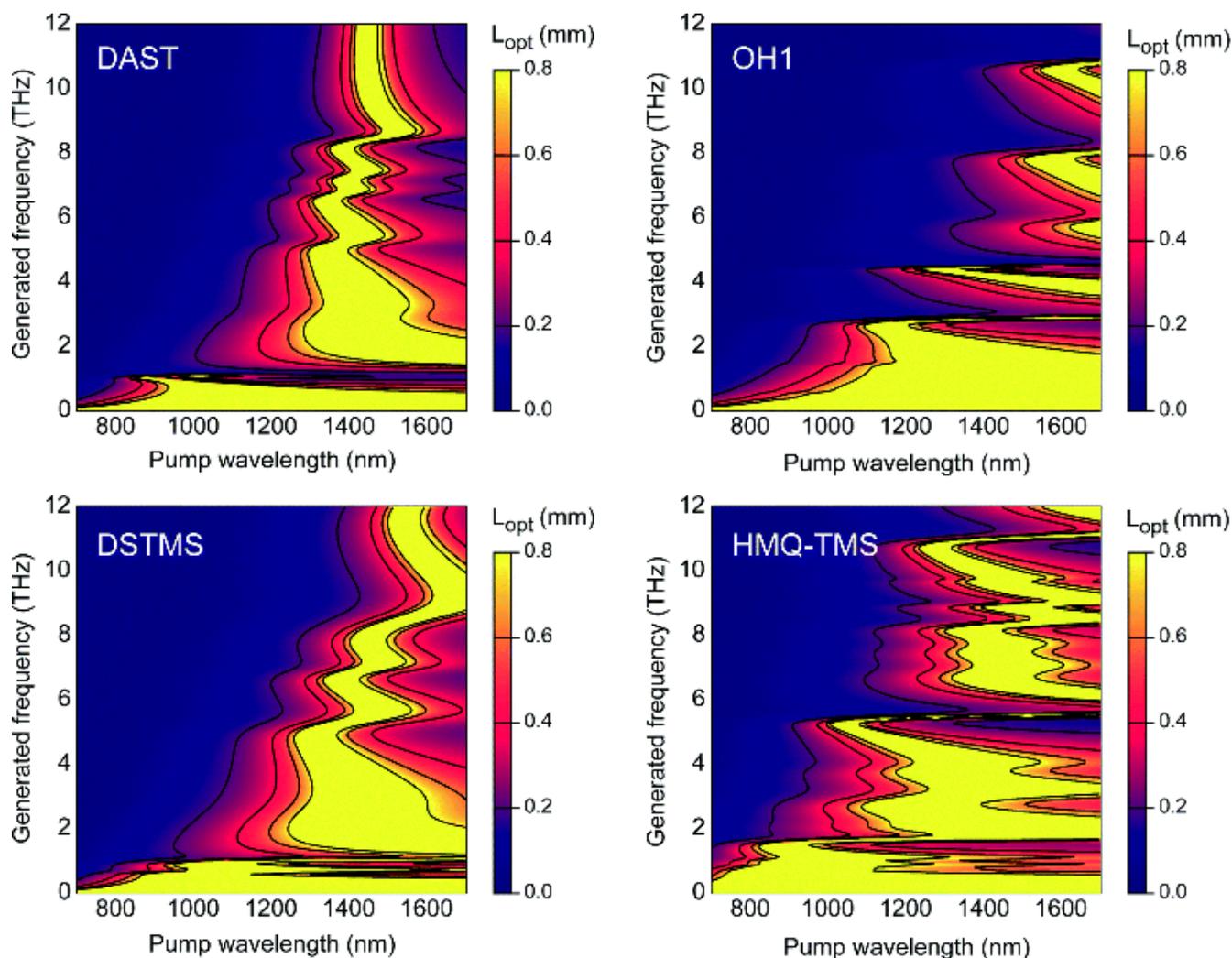


Рисунок 1.1 — Оптимальная длина кристалла $l_{opt}(\nu, \lambda)$ для генерации терагерцовых волн в зависимости от длины волны накачки и частоты терагерцовой волны для DAST, DSTMS, OH1 и HMQ-TMS в случае поляризации накачки и терагерцовой волны вдоль полярной оси соответствующего кристалла [81].

кристаллов [77; 83—85]. Для сильно нелинейных красных и оранжевых молекулярных кристаллов, таких как DAST, DSTMS, оптимальны длины волн выше 1,2 мкм, поэтому для этих источников приходится использовать дополнительный мощный оптический параметрический усилитель. С такой системой накачки на основе Ti:Sapphire напряженность терагерцового электрического поля может превышать 8 ГВ/м [86]. Альтернативой системам накачки на основе Ti:Sapphire является высокоэнергетический Cr:Forsterite лазер с длиной волны 1250 нм, который находится в оптимальном диапазоне длин волн накачки для современных молекулярных нелинейных кристаллов. Используя фемтосекундную накачку из Cr:Forsterite лазера, в кристаллах DAST, DSTMS и OH1 были получены терагерцовые электрические поля с напряженностью выше 10 ГВ/м [87—89].

Существенным недостатком широкополосных терагерцовых источников на основе фсОВ в молекулярных нелинейных кристаллах является модуляция результирующего терагерцового спектра за счет фононных и колебательных мод кристаллической решетки. Наличие пиков в спектре терагерцового поглощения приводит к поглощению генерируемых терагерцовых волн (Рис. 1.1). Поэтому одним из направлений при разработке новых органических нелинейных кристаллов для терагерцовой фотоники является определение возможности подавления этих колебательных мод.

1.1.2 Квазинепрерывная генерация терагерцового излучения

Низкочастотная ГРЧ, как уже было сказано, описывается теми же процессами, что и импульсная генерация терагерцового излучения, которая была описана в предыдущей части. Разница лишь в том, что генерация осуществляется в непрерывном или квазинепрерывном режимах («квазинепрерывный» означает, что можно использовать лазерные импульсы, но с длительностью, много большей периода терагерцовой волны) и обычно с использованием двух лазеров накачки. Для создания нелинейной поляризации, колеблющейся на терагерцовой частоте Ω на основе ГРЧ, взаимодействующие квазимонохроматические электрические поля $E(\omega_1)$ и $E(\omega_2)$ должны колебаться на близких частотах ω_1 и ω_2 , чтобы выполнялся закон сохранения энергии $\omega_3 = \Omega = \omega_1 - \omega_2$. Лазеры накачки для ГРЧ обычно представляют собой наносекундные, пикосекундные или даже непрерывные источники, в отличие от широкополосных фемтосекундных лазеров, используемых в фсОВ.

С учетом приближения бесконечной плоской волны и неистоощаемой накачки эффективность преобразования для терагерцового ГРЧ-процесса определяется выражением, близким к импульсному (1.5), а именно [90]:

$$\eta_{\text{THz}} \propto \frac{\Omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 I_0}{n_1 n_2 n_{\text{THz}} c^3} e^{-\frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{\text{THz}})L} \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) + \sinh^2\left[\frac{(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{\text{THz}})L}{4}\right]}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2 + \left[\frac{(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{\text{THz}})L}{4}\right]^2}, \quad (1.9)$$

где d_{eff} — эффективный нелинейный коэффициент второго порядка, L — длина нелинейной среды, I_0 — интенсивность накачки, α_i и n_i — коэффициенты по-

глощения и показатели преломления на соответствующей частоте. 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: $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}(\Omega) + \mathbf{k}(\omega_2) - \mathbf{k}(\omega_1)$, аналогично фсОВ. В то время как другие ограничения не имеют практических решений, согласование фаз ($\Delta\mathbf{k} = 0$) должно быть первым, что следует учитывать в ГРЧ. Взяв в качестве примера коллинеарную ГРЧ, расстройку фазы можно выразить как:

$$\Delta k = \frac{n_{\text{THz}}\Omega}{c} + \frac{n_2\omega_2}{c} - \frac{n_1\omega_1}{c}. \quad (1.10)$$

Условие фазового согласования часто описывается так называемой длиной когерентности l_c , определяющей максимальную длину нелинейного материала, на которой генерируемое поле увеличивается при распространении. При отсутствии потерь выражение (1.9) меняется с расстоянием L как $\text{sinc}^2(|\Delta\mathbf{k}|L/2)$. Первый нуль этой функции выглядит как $x = 2\pi/|\Delta\mathbf{k}|$ и l_c определяется как половина этой длины:

$$l_c = \frac{\pi}{|\Delta\mathbf{k}|} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_{\text{THz}}}{\lambda_{\text{THz}}} + \frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_1}{\lambda_1} \right)^{-1}. \quad (1.11)$$

Это выражение может быть дополнительно упрощено для сравнительно небольших различий частот двух полей накачки (до нескольких ТГц) и в случае относительно небольшой дисперсии показателя преломления. В этом случае дисперсию в оптическом диапазоне можно рассматривать как $n_2 = n_1 + \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda}\right)(\lambda_2 - \lambda_1)$. Это приводит к следующей длине когерентности для генерации терагерцовых волн:

$$l_c = \frac{\lambda_{\text{THz}}}{2(n_{\text{THz}} - n_g)}, \quad (1.12)$$

где $n_g = n_1 - \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda}\right)\lambda_1$ - групповой коэффициент преломления для волны накачки.

Для эффективной генерации терагерцовых волн через ГРЧ, помимо высокой восприимчивости второго порядка, важнейшим параметром является малое рассогласование показателей преломления $\Delta n = n_{\text{THz}} - n_g$ между генерируемой

терагерцовой волной и оптической волной накачки. В общем случае для большинства кристаллов с нормальной дисперсией $n_{\text{THz}} > n_g$ процесс ГРЧ не является согласованным по фазе. Однако при использовании, например, пучков с разной поляризацией в двулучепреломляющих материалах или в неколлинеарной конфигурации фазовый синхронизм становится возможным.

Для терагерцовой генерации длина когерентности, как правило, достаточно велика. Например, для GaAs она порядка 1 мм, что позволяет генерировать терагерцовое излучение в тонких пластинах, но при этом результирующая мощность сильно ограничена [91]. Для получения синхронной по фазе терагерцовой ГРЧ можно использовать неколлинеарное смешение двух лазерных лучей. Неколлинеарные схемы терагерцовой ГРЧ начинались со схем, основанных на смешении линий CO₂ лазера на длине волны около 10 мкм. Пионерские работы по неколлинеарной ГРЧ были выполнены на рубеже 1960-70-х годов [92–94], когда для генерации терагерцового излучения использовались InSb и GaAs, и была достигнута пиковая мощность 20 мВт на частоте 3 ТГц. Сегодня слоистые халькогенидные полупроводники GaSe и In_xGa_{1-x}Se являются одними из наиболее многообещающих источников для будущих новых оптоэлектронных устройств. Они имеют крайне асимметричную слоистую кристаллическую структуру, что приводит к относительно высоким нелинейно-оптическим коэффициентам второго порядка. Следовательно, терагерцовые волны могут эффективно генерироваться в кристаллах GaSe и In_xGa_{1-x}Se с помощью ГРЧ [95–97]. В двулучепреломляющих материалах, поскольку различные волновые векторы могут быть либо о-, либо е-поляризованными, фазовый синхронизм иногда может быть достигнут путем выбора разных поляризаций волн и направлений распространения. При разработке нелинейных материалов для терагерцовой генерации исследовались высококачественные крупногабаритные кристаллы GaSe и ZnGeP₂ (ZGP) с большими эффективными коэффициентами нелинейности, что значительно повысило эффективность ГРЧ [98–104].

Молекулярные кристаллы, как особый класс нелинейных сред, как уже упоминалось, имеют важное дополнительное преимущество перед стандартными неорганическими нелинейными материалами, такими как LiNbO₃, за счет относительно небольшой дисперсии показателя преломления между оптическим и терагерцовым диапазонами частот. Терагерцовые источники на основе ГРЧ в молекулярных нелинейно-оптических кристаллах характеризуются широким диапазоном перестройки, часто превышающим 20 ТГц, узким одночастотным

выходом с шириной линии, которая может достигать ~ 3 ГГц [105], и высокой энергией импульса терагерцового излучения, превышающей 500 нДж [106].

Наиболее популярным источником накачки является наносекундный (в некоторых случаях пикосекундный) оптический параметрический генератор, который генерирует две близко расположенные длины волны накачки, находящиеся в пределах диапазона фазового синхронизма используемого нелинейного кристалла. Многие опубликованные исследования посвящены DAST в качестве кристалла для генерации терагерцовых волн [105; 107; 108]. Были также исследованы другие молекулярные нелинейные кристаллы, такие как BNA [19; 109], DSTMS [110] и OH1 [106; 111; 112], с различными преимуществами и отличиями, в частности, с точки зрения достигаемой эффективности, ТГц частотного диапазона и оптимальных длин волн накачки двухволнового источника.

Если доступный источник с двумя длинами волн не соответствует условиям фазового синхронизма конкретного кристалла, может использоваться метод квазифазового согласования (КФС). КФС - более гибкий в плане задания параметров метод фазового синхронизма, однако требующий сложного технологического процесса создания структур. Он был предложен еще в 1962 году в фундаментальном труде группы Николаса Бломбергера [113]. Главной особенностью метода КФС является модуляция фазы нелинейной поляризации в структуре кристалла, обычно путем изменения нелинейности $\chi^{(2)}$ каждого последующего слоя кристалла, для поддержания когерентного усиления нелинейного взаимодействия. Таким образом, условие фазового синхронизма можно представить в виде:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}(\Omega) + \mathbf{k}(\omega_2) - \mathbf{k}(\omega_1) + \mathbf{K}_\Lambda = 0, \quad (1.13)$$

где $|\mathbf{K}_\Lambda| = 2\pi/\Lambda$ — волновой вектор периодической структуры, а Λ — период КФС структуры. В коллинеарном приближении это выражение можно преобразовать к следующему виду:

$$\Delta k = \frac{\Omega}{c} (n_{THz} - n_g) + \frac{2\pi}{\Lambda} = 0, \quad (1.14)$$

откуда можно получить выражение требуемого периода КФС структуры для генерации на частоте Ω :

$$\Lambda = \frac{c}{f_{THz} (n_{THz} - n_g)}. \quad (1.15)$$

Член K_{Δ} дает еще одну степень свободы для компенсации несогласованности фаз и может быть преобразован во что угодно. Таким образом, КФС обеспечивает гибкий фазовый синхронизм во всем диапазоне прозрачности материала, что является большим преимуществом по сравнению с двулучепреломляющим и неколлинеарным фазовым синхронизмом. Наибольший коэффициент нелинейности может быть использован при выборе оптимального направления распространения и поляризации взаимодействующих волн, благоприятного с точки зрения выходной мощности и масштабирования эффективности преобразования. Практические методы достижения КФС путем модуляции нелинейной поляризации включают укладку кристаллических пластин с периодическим вращением на 180° [114], периодическую поляризацию слоев [115], эпитаксиальный рост с ориентационным рисунком [116] и т.д.

Первое использование КФС схемы для одночастотной генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах было рассмотрено в [112]. Авторы описали генерацию терагерцового излучения на частоте 9,4 ТГц за счет ГРЧ в органическом кристалле ОН1. Терагерцовый источник был собран путем укладки 4 пластин кристалла ОН1, отполированных вдоль плоскости bc , в различных сочетаниях их ориентации оси c , параллельной/антипараллельной входной поляризации. Каждая пластина имела толщину примерно 50 мкм, что соответствовало длине когерентности. Результирующая мощность терагерцового излучения была увеличена в пять раз по сравнению с одиночным кристаллом ОН1 такой же суммарной толщины.

Обобщая, можно сказать, что относительно легко получить узкополосные терагерцовые волны путем ГРЧ в нелинейных молекулярных кристаллах, которые обычно могут быть согласованы по фазе в определенных диапазонах длин волн накачки без необходимости специальной резки кристалла. Сложнее разработать подходящий двухволновой лазерный источник накачки с желаемой расстройкой линий в терагерцовом диапазоне частот. Эти системы в настоящее время зачастую основаны на мощных оптических параметрических генераторах и поэтому являются громоздкими, чувствительными к окружающей среде и дорогими.

1.1.3 Популярныe кристаллические материалы для генерации терагерцового излучения

Таблица 1 — Свойства некоторых материалов, пригодных для генерации терагерцового излучения методами фсОВ и ГРЧ.

Кристалл	λ (нм)	n_ω	n_g	n_{THz}	r (пм/В)	d_{eff} (пм/В)	FOM (пм/В) ²
ZnTe	800	2,87 ^[117]	3,31	$\sim 3,17$ ^[15]	4,04 ^[57]	68,5	180
GaSe	800	2,85 ^[118]	3,13	$\sim 3,27$ ^[119]	1,7 ^[120]	28	25,9
GaP	800	3,18 ^[121]	3,57	$\sim 3,34$ ^[121]	0,97 ^[122]	24,8	18,2
LiNbO ₃	800	2,159 ^[123]	2,23	$\sim 5,16$ ^[124]	30,9 ^[57]	168	1170
LiTaO ₃	800	2,145 ^[125]	2,22	$\sim 6,42$ ^[124]	30,5 ^[57]	161	882
DAST	1535	2,13 ^[126]	2,26	$\sim 2,4$ ^[18]	47 ^[126]	242	5370
DSTMS	1907	2,06 ^[127]	2,12	$\sim 2,2$ ^[70]	37 ^[127]	167	2970
OH1	1319	2,15 ^[128]	2,32	$\sim 2,3$ ^[112]	52 ^[128]	278	7260
BNA	1064	1,80 ^[129]	1,88	~ 2 ^[76]	45 ^[130]	118	2150

Видно, что как для процессов фсОВ, так и для процессов ГРЧ необходимы нелинейные материалы с почти одинаковыми характеристиками: высокий коэффициент нелинейности, прозрачность как в видимой и ИК, так и в терагерцовой частотных областях, возможность достижения фазового синхронизма. Также наличие фононных линий может снизить эффективность генерации терагерцового излучения, даже если нелинейная восприимчивость возрастает вблизи резонанса. Группа Яноша Хеблинга предложили следующий параметр добротности (FOM) для фсОВ генерации терагерцового излучения в прозрачных кристаллах:

$$\text{FOM} = \frac{(d_{eff})^2}{n_\omega^2 n_{THz}}, \quad (1.16)$$

где нелинейно-оптический коэффициент фсОВ $d_{eff} = \frac{1}{4}n_\omega^4 r$. Если кристалл обладает большим терагерцовым поглощением, выражение (1.16) необходимо умножить на $2/\alpha_{THz}$ (если $\alpha_{THz} \gg 2/L$, где L - длина кристалла). В Таблице 1 приведены соответствующие параметры основных нелинейных материалов (диэлектрические, полупроводниковые, сегнетоэлектрические и молекулярные),

используемых для методов терагерцового фсОВ и ГРЧ. В чем же заключается причина того, что молекулярные кристаллы обладают большими нелинейными коэффициентами и сильным FOM, что делает их привлекательными материалами для терагерцовой генерации?

1.2 Влияние молекулярных гиперполяризуемостей на макроскопическую нелинейность второго порядка

Нелинейно-оптический отклик молекулярной среды зависит от внутренней молекулярной структуры, микроскопической нелинейности составляющих ее молекул, их ориентационного распределения в конкретной макроскопической системе и взаимодействия самих молекул между собой. Для конкретного нелинейно-оптического феномена, такого как, например, генерация терагерцовых волн, существенными являются ориентация молекул относительно взаимодействующих электромагнитных волн и макроскопические размеры.

Свойства нелинейно-оптических молекулярных сред определяются нелинейностью составляющих их молекул. Внешнее электрическое поле \mathbf{E} вызывает перераспределение заряда в молекуле. Это в свою очередь индуцирует дипольный момент \mathbf{p} (в дополнение к постоянному дипольному моменту молекулы μ). Таким образом в молекулярных средах микроскопические оптические свойства определяются поляризуемостью молекул \mathbf{p} , выражение для которого можно записать в следующем виде:

$$p_i = \mu_{g,i} + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \dots, \quad (1.17)$$

где также выполняется правило суммирования Эйнштейна и где μ_g — дипольный момент основного состояния, α_{ij} — линейная поляризуемость, β_{ijk} — поляризуемость второго порядка или гиперполяризуемость первого порядка, а γ_{ijkl} — поляризуемость третьего порядка или гиперполяризуемость второго порядка.

Фундаментальными величинами, описывающими нелинейные оптические и электрооптические эффекты второго порядка, являются тензоры $\chi_{ijk}^{(2)}$ и β_{ijk} . Это тензоры третьего ранга, из которых макроскопическая $\chi_{ijk}^{(2)}$ с одной стороны в электродипольном приближении содержит отличные от нуля элементы только

для нецентросимметричных кристаллических структур [131], а микроскопическая β_{ijk} с другой стороны отвечает за асимметричный отклик на внешнее поле и возможна только в асимметричных молекулах.

Принято считать, что достижение наиболее высоких значений первой гиперполяризуемости β_{ijk} возможно в молекулярно-кристаллических системах, дизайн которых основан на делокализованном π -сопряженном мостике с сильными донорными и акцепторными заместителями на концах молекулы для обеспечения сильного асимметричного отклика [132; 133]. Действительно, присоединение функциональных групп с электро-акцепторным и донорным характером на противоположных концах мостика сопряжения приводит к существенно одномерному переносу заряда, особенно усиливая нелинейность второго порядка. На Рис. 1.2 показан простой физический механизм, ответственный за нелинейно-оптический отклик асимметричной молекулы ($\beta_{ijk} \neq 0$) на внешнее электрическое поле: акцептор А доминирует и стягивает на себя электронное облако от донора D. Как следствие, амплитуда индуцированного дипольного момента зависит от полярности приложенного электрического поля.

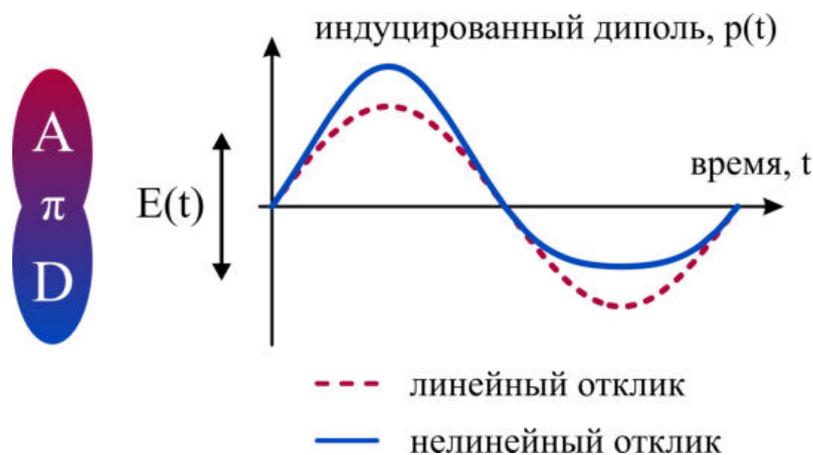


Рисунок 1.2 — Индуцированный дипольный момент $p(t)$ донорно(D)-акцепторной(A) π -сопряженной нелинейно-оптической молекулы (хромофора) при приложении внешнего синусоидального электрического поля $E(t)$.

Многие из современных нелинейно-оптических молекул имеют только одну доминирующую компоненту тензора β_{ijk} вдоль главной оси переноса заряда, обычно обозначаемой z , — β_{zzz} , в то время как все остальные компоненты близки к нулю. Такое рассмотрение принято называть одномерным нелинейно-оптическим хромофорным приближением (1D-NLO-chromophore approximation) [134]. В этом случае всеми остальными элементами тензора можно пренебречь. Обратите внимание, что другие подходы к молекулярному дизайну,

такие как октуполярный подход, при котором в молекуле выстраивается от двух и более донорно-акцепторной пары на одном π -сопряженном ядре, также изучаются, так что в общем случае необходимо учитывать полную тензорную природу первой гиперполяризуемости β_{ijk} .

Точное определение поляризуемости молекул дается квантовой механикой через нестационарную теорию возмущений [135]. Эти выражения обычно даются в терминах сумм элементов матрицы перехода по знаменателям энергии, включающим полную электронную структуру молекулы. Хотя эти выражения точны, они дают мало физического понимания методов оптимизации молекулярно-нелинейного оптического отклика. Большое разнообразие свойств молекулярных (органических и полуорганических) соединений обусловлено прежде всего непревзойденной способностью атома углерода образовывать разнообразные устойчивые связи как с самим собой, так и со многими другими элементами. Эта связь бывает преимущественно двух типов, существенно различающихся по локализации плотности электронного заряда [136]. Двухэлектронная ковалентная σ С-С связь пространственно ограничена вдоль межъядерной оси связи С-С. В отличие от σ -связей, π -связи представляют собой области делокализованного распределения электронного заряда выше и ниже межатомной оси. Электронная плотность π -связи намного более подвижна, чем у σ -связей. Это распределение электронов также может быть искажено заместителями. Степень перераспределения измеряется дипольным моментом, а легкость перераспределения в ответ на внешнее электрическое поле измеряется за счет (гипер)поляризуемости. Если возмущение молекулярного электронного распределения, вызванное интенсивным оптическим полем, асимметрично, возникает квадратичная нелинейность [137]. Практически все важные нелинейные оптические органические молекулы демонстрируют образование π -связи между различными ядрами.

Поляризуемость второго порядка β в первую очередь определяется сильными низкоэнергетическими электронными возбуждениями с переносом заряда. Когда это состояние с переносом заряда доминирует в выражении возмущения для β , можно прийти к двухуровневому приближению между высшей занятой и низшей незанятой молекулярными орбиталями [138; 139]. Результирующее β является функцией разницы энергий между двумя состояниями, силой осциллятора перехода с переносом заряда, дипольного момента, связанного с этим переходом и основной энергией лазерного фотона. Разница энергий между двумя состояниями напрямую связан с частотой спектров поглощения молекулы

в УФ-видимой области, а сила осциллятора связана с коэффициентом экстинкции поглощения [140]. В свое время была разработана еще более упрощенная модель (модель эквивалентного внутреннего поля) свободного электронного газа, описывающая делокализованную электронную плотность π -сопряженной системы длины L [141; 142]. В этом приближении $\beta \sim L^3$, что показывает сильную нелинейную зависимость гиперполяризуемости от длины сопряжения π -системы. Эти две модели заложили основу рациональной стратегии создания кристаллов на базе высокополяризуемых нелинейных оптических хромофоров.

Таким образом, можно ожидать, что оптимизированный нелинейный оптический хромофор будет иметь удлиненную сопряженную систему (большой L), низкоэнергетический переход (длинноволновое поглощение) с высоким коэффициентом экстинкции и большой дипольный момент между электронной конфигурацией возбужденного и основного состояния (зарядовая асимметрия). Зарядовая асимметрия может управляться путем замещения в молекулах разных функциональных групп. Функциональные группы делятся на две категории в зависимости от их способности принимать (акцепторные) или отдавать (донорные) электроны в π -сопряженную систему. Добавление соответствующей функциональности на концах π -сопряженной системы может усилить асимметричное электронное распределение в конфигурациях либо в основном, либо в возбужденном состоянии. Также оптическая нелинейность второго порядка молекул может быть увеличена путем добавления сопряженных связей (увеличение L) (Рис. 1.3а).

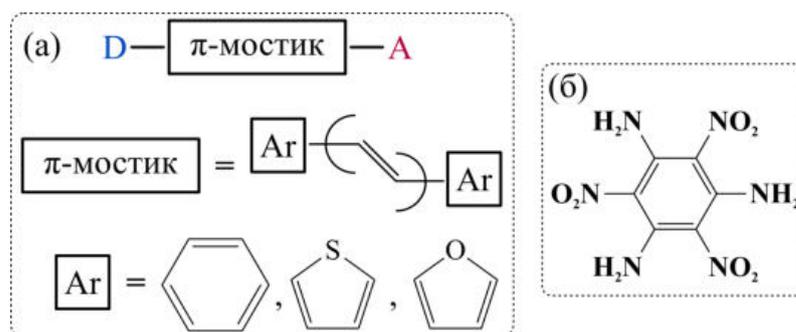


Рисунок 1.3 — (а) Типичные органические молекулы для нелинейной оптики второго порядка, состоящие из донорно (D) – акцепторных (A) двузамещенных π -сопряженных систем (больше вариаций компонентов молекул, например, в [81; 143]). (б) Пример октуполярной молекулы. Эта молекула нецентросимметрична, хотя и не имеет полярной оси.

Простая физическая картина эффективности присоединения функциональных групп с акцепторным и донорным характером на противоположных концах

мостика сопряжения, ведущего к сильно поляризуемым молекулам с переносом заряда, может быть представлена в терминах резонансных структур Малликена основного и возбужденного состояний (см. Рис. 1.2 и [144]). При воздействии осциллирующего электрического поля на π -электроны двузамещенной донорно-акцепторной молекулы (- молекула или функциональная группа, в которой два атома водорода заменены другим атомом (атомами) или группой (группами)) поток заряда усиливается в сторону акцептора, тогда как движение в другом направлении (к донору) крайне невыгодно: молекулы с переносом заряда имеют очень асимметричный отклик на приложенное электрическое поле. Однако наличие сопряженных донорных и акцепторных групп обычно приводит к нежелательному эффекту, так называемому компромиссу эффективности прозрачности. Усиление сопряжения связей донорных и акцепторных заместителей приводит к смещению края поглощения в длинноволновую сторону. Поэтому в целом можно сказать, что чем выше нелинейность таких материалов, тем больше край поглощения испытывает красное смещение.

Кроме так называемых одномерных хромофоров развитие также получили множественные донорно-акцепторные хромофоры [145; 146]. Эти хромофоры относятся к тем молекулам, которые содержат более одной донорно-акцепторной пары, присоединенной к π -сопряженному ядру. Октуполярная молекула 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола является одним из примеров подобного типа хромофоров (Рис. 1.3б) [146]. В отличие от удлиненных дипольных хромофоров октуполярные молекулы не обладают постоянным дипольным моментом, а векторные компоненты молекулярной гиперполяризуемости β_μ равны нулю.

Основываясь на гиперполяризуемости связей в неорганических материалах, микроскопические и макроскопические нелинейные оптические свойства были впервые связаны Бергманом и Крэйном [147]. Позже Зьюс и Оудар применили свою модель к органическим кристаллам [134]. В их так называемой модели ориентированного газа пренебрегают всеми межмолекулярными взаимодействиями, вносящими вклад в оптическую нелинейность, за исключением учета полевых поправок. Поэтому учитываются только внутримолекулярные взаимодействия. Это приводит к простой зависимости нелинейно-оптических восприимчивостей от структурных параметров и молекулярных гиперполяризуемостей:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \frac{1}{n^{(g)}} f_{local} \sum_s^{n^{(g)}} \sum_{mnp}^3 \cos(\theta_{im}^s) \cos(\theta_{jn}^s) \cos(\theta_{kp}^s) \beta_{mnp} = N f_{local} \beta_{mnp}^{eff}, \quad (1.18)$$

где θ_{im}^s — углы между диэлектрическими (i,j,k) осями кристалла и молекулярными осями (m,n,p) , N — число молекул в единице объема, $n(g)$ — количество эквивалентных позиций, в которых находятся n молекул в элементарной ячейке, определяемых точечной группой симметрии g кристалла, s — позиция в элементарной ячейке, f_{local} — локальные полевые поправки на разных частотах и β_{mnp} — молекулярная гиперполяризуемость. Выражение (1.18) можно представить в упрощенной виде для случая одномерных хромофоров:

$$\chi_{kkk}^{(2)} = N \frac{1}{n(g)} f_{local} \sum_s^{n(g)} \sum_{zzz}^3 \cos^3(\theta_{kz}^s) \beta_{zzz}. \quad (1.19)$$

Для кристаллических материалов угол θ_{kz}^s представляет собой угол между основной осью переноса заряда z хромофоров и полярной осью k кристалла, как показано на Рис. 1.4. Заметим, что для простоты и практической значимости мы определяем здесь полярную ось k вдоль эффективного направления переноса заряда кристалла, которое может быть в низкосимметричных кристаллах (моноклинных и триклинных) немного отклоненным (для сильно нелинейных кристаллов не более несколько градусов).

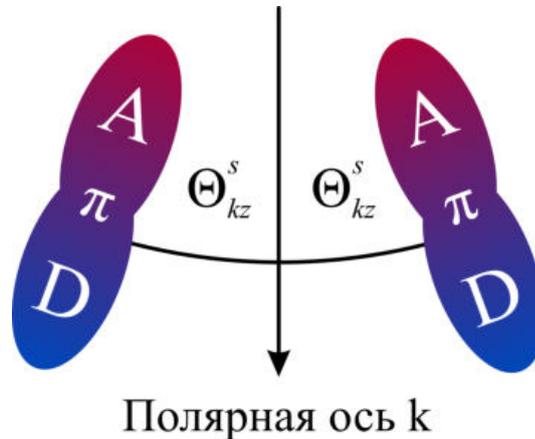


Рисунок 1.4 — Нелинейно-оптические молекулы в простой модели ориентированного газа. Угол молекулярного упорядочения θ_{kz}^s — это угол между осью переноса заряда z молекулы и полярной осью k кристалла.

Для идеально параллельного выравнивания хромофора вдоль оси k в одномерном приближении диагональная составляющая вдоль полярной оси максимальна $\beta_{kkk}^{eff} = \beta_{zzz}$, а все остальные тензорные компоненты β_{ijk}^{eff} равны нулю. Для ориентации с $0^\circ < \theta_{kz}^s < 90^\circ$ для одномерного хромофора максимальная диагональная эффективная первая компонента гиперполяризуемости равна

$\beta_{kkk}^{eff} = \beta_{zzz} \cos^3(\theta_{kz}^s)$, а максимальная недиагональная эффективная первая компонента гиперполяризуемости равна $\beta_{kkk}^{eff} = \beta_{zzz} \cos(\theta_{kz}^s) \sin^2(\theta_{kz}^s)$. В случае, если хромофоры дополнительно распределены в азимутальном угле вокруг полярной оси, необходимо учитывать другую проекцию для различных недиагональных эффективных первых компонентов гиперполяризуемости [134]. Для максимизации диагональной нелинейно-оптической восприимчивости $\chi_{kkk}^{(2)}$ вдоль полярной оси k углы проекции θ_{kz}^s должны быть близки к нулю, т. е. оси переноса заряда молекул должны быть близки к параллельным. Для максимизации недиагональных элементов восприимчивости $\chi_{ikk}^{(2)}$ молекулы должны составлять угол около $54,7^\circ$ по отношению к полярной оси [134]. Для электрооптических и терагерцовых приложений фотоники в большинстве случаев желателен большой диагональный нелинейно-оптический коэффициент, и поэтому оптимальной считается молекулярная ориентация с малым или нулевым θ_{kz}^s .

Обобщая влияние микроскопического строения молекулярной структуры на нелинейно-оптические свойства молекулярных кристаллов, можно выделить следующие тезисы. Наибольшее значение нелинейности второго порядка в кристаллической среде можно достичь за счет увеличения первой гиперполяризуемости молекул, обладающих намного большей способностью к разделению заряда под внешним воздействием в сравнении с ионными кристаллами. При дизайне молекулярных кристаллов первую гиперполяризуемость можно увеличивать за счет подбора функциональных групп, связанных в π -сопряженных молекулах, а также путем удлинения этих связей. Однако, здесь вступают в игру конкурирующие процессы, связанные с уменьшением границы электронной запрещенной зоны среды, что означает красное смещение длины волны отсечки начала поглощения. Данный фактор является значительным при рассмотрении условий фазового согласования и приводит к тому, что большинство нелинейно-оптических молекулярных кристаллов рабочей длиной волны накачки попадают в телекоммуникационный спектр ($>1,2$ мкм). Кроме того, как уже упоминалось выше, для терагерцовых источников подобного типа немаловажную роль играют и фононные резонансы, попадающие в терагерцовая область частот из-за громоздкости молекул и, как следствие, малых скоростей колебания решетки. Оказывается, что последний фактор не всегда может быть негативным для процесса генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах, что и будет показано в данной работе.

1.3 Фононно-резонансные нелинейно-оптические процессы в молекулярных кристаллах как механизм генерации узкополосного терагерцового излучения

В последнее время описание нелинейных процессов осуществляется практически при условии, что взаимодействующие волны рассматриваются вдали от резонансных откликов среды, что позволяет предположить независимость нелинейной восприимчивости от частоты. Однако 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, приводящем, в частности, к увеличению спектрально выделенной околорезонансной генерации терагерцового излучения.

Первоначальное феноменологическое описание линейного взаимодействия света с ионной решеткой было выполнено в начале 1950-х годов Конгом Хуангом [148]. Он рассматривал только двухатомные ионные кристаллы с оптической изотропией, для которых были выведены макроскопические уравнения, описывающие поведение решетки при полярных колебаниях, и, таким образом, линейную теорию дисперсии в ионных кристаллах. Дэвид Клейнман в 1962 году [149] инициировал обсуждение возможных типов физических механизмов, связанных с эффектами нелинейной диэлектрической поляризации в обобщенной среде, включая рассмотрение возможного эффекта движения ионов. Обобщая формализм Хуанга, он предположил существование четырех механизмов, которые могут вызывать поляризацию второго порядка: частотно-зависимый ангармонизм, момент второго порядка, комбинационное рассеяние решетки и частотно-независимые электронные процессы. Связь нелинейной восприимчивости второго порядка с резонансным линейным откликом была впервые рассмотрена Блумбергом и его коллегами [113] путем адаптации модели Лоренца оптического отклика диэлектриков к нелинейной оптике, а затем обобщена Робертом Миллером в 1964 г. [150]. Миллер установил для генерации второй гармоники в основном эмпирическое макроскопическое соотношение $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega) \propto \chi_{ii}^{(1)}(2\omega)\chi_{jj}^{(1)}(\omega)\chi_{kk}^{(1)}(\omega)$, определяющее корреляцию между резонансами как в фундаментальном, так и в результирующем линейном и нелинейном отклике. Модель Миллера вызвала большой интерес, приведший

к появлению ряда работ по ее совершенствованию и применению в реальных условиях [151—154].

Для генерации терагерцового излучения особенно важно, что либо основная, либо результирующая частоты могут попасть в резонанс, что в свою очередь может привести к увеличению нелинейности. Действительно, волна накачки обычно лежит в БИК-частотах, граничащих с электронной запрещенной зоной, а дальняя ИК или терагерцовая волна попадает в область большого скопления фоновых резонансов. В 1992 году [20] группа Си-Чен Чжана сообщила о прямом наблюдении субпикосекундного ОВ в GaAs, где амплитуда терагерцового сигнала резко менялась, а знак выпрямленного поля менялся на противоположный, когда энергия фотона накачки перестраивалась выше границы полосы пропускания. Такое поведение объяснялось дисперсией нелинейной восприимчивости при оптическом возбуждении вблизи резонанса. Такой же эффект наблюдался в InP и CdTe [21; 155]. Группа Арунаса Кроткуса [156] исследовала генерацию терагерцового излучения в InAs, InSb, InN и GaAs с использованием импульсов с центральной длиной волны 640–2600 нм и добилась усиления нелинейного эффекта вблизи края электронной запрещенной зоны. Позже они наблюдали подобное увеличение ширины запрещенной зоны в GaSe [157]. Недавно группа Жана-Луи Кутаза [22] сообщила о генерации терагерцовых волн путем фсОВ в ZnTe фемтосекундных лазерных импульсов, энергия фотонов которых настраивалась вокруг энергии границы запрещенной зоны ZnTe. Ярко выраженный пик наблюдался в терагерцовом сигнале, когда энергия фотона накачки была порядка границы запрещенной зоны ZnTe, что, вероятно, было связано с резонансом нелинейной восприимчивости ZnTe вблизи ширины запрещенной зоны. Та же группа наблюдала также в КТР усиление генерируемого терагерцового сигнала, когда кристалл накачивался на половину ширины запрещенной зоны, что, безусловно, можно объяснить процессом двухфотонного поглощения [158]. Тем не менее настройка длины волны накачки в область электронной запрещенной зоны невыгодна даже при усилении нелинейного отклика материала по следующим причинам. Во-первых, многие нелинейные среды имеют большую ширину запрещенной зоны, что в таком случае требует использования источника с длиной волны в УФ- и вакуумном УФ-диапазоне. Только дорогие фемтосекундные ОПУ с накачкой лазерными системами с усилением дают такое УФ-излучение. Кроме того, многие эффективные нелинейные материалы, в частности органические, легко разрушаются под воздействием УФ-излучения. Наконец, и, возможно, это

самое важное, при накачке кристалла вблизи его запрещенной зоны пучок накачки сильно поглощается, и, таким образом, фазовый синхронизм не может происходить на большом расстоянии, а образующиеся таким образом свободные носители сильно поглощают генерируемый терагерцовый сигнал. Оба эффекта сильно ограничивают эффективность терагерцовой генерации.

В то же время, резонансный отклик среды в терагерцовом диапазоне частот позволяет управлять как усилением нелинейного отклика, так и его спектральной перестройкой. Резонансный отклик среды в дальнем ИК и терагерцовом диапазонах может иметь комбинационную и/или ИК природу в зависимости от симметрии кристалла. Генерация когерентных фононов (обычно с частотами в терагерцовом диапазоне) с помощью субпикосекундного оптического возбуждения является хорошо зарекомендовавшим себя методом [159; 160], особенно для комбинационно-активных мод, в основном в обычных полупроводниках и полуметаллах [161], но и в более сложных кристаллах [162]. Однако, исследований излучения фононами гораздо меньше [163—165].

В 1966 году группа Чарльза Гарретта [151] предложила феноменологическую модель, расширяющую работу Миллера [150] для рассмотрения как электронных, так и ионных вкладов в нелинейную восприимчивость. За этой работой последовала работа группы Гэри Бойда [166], в которой исследовалась микроволновая нелинейная восприимчивость ионного происхождения в ряде ацентричных сегнетоэлектрических и полупроводниковых кристаллов типа BaTiO_3 , LiNbO_3 , CdSe , GaAs и др. В то же время в 1966 г. [23; 167] У. Фауст и К. Генри наблюдали разностное смещение частот видимого лазерного излучения ω_p в GaP с рядом частот ИК-лазеров Ω вблизи резонансной зоны *reststrahl*. Эта работа внесла ясность в описание отдельных вкладов в электрооптическое смешивание, возникающих из-за зависимости нелинейной восприимчивости от смещения решетки (эффект комбинационного рассеяния) и электрического поля (чисто электронный эффект). Нелинейное взаимодействие видимого света с резонансной средой связано как с откликом решетки, так и с терагерцовым электромагнитным полем. Таким образом, нелинейный тензор, который связывает фононы и видимый свет, состоит из двух частей: тензор комбинационного рассеяния $\frac{\partial \chi}{\partial Q} = \chi^R$, который связывает видимый свет с фононной модой с амплитудой ионного смещения Q , и электронная нелинейная восприимчивость второго порядка $\frac{\partial \chi}{\partial E} = \chi^e$. С учетом обоих вкладов полная нелинейная поляризация равна:

$$P_i^{\text{NL}}(\omega_d = \omega_p - \Omega) = \chi_{ijk}^e(\Omega) E_j(\Omega) E_k(\omega_p) + \chi_{ijk}^R(\Omega) Q_j(\Omega) E_k(\omega_p) \\ = \tilde{d}_{ijk}(\Omega) E_j(\Omega) E_k(\omega_p), \quad (1.20)$$

где ω_d — частота генерируемого света. С помощью классического уравнения движения решетки $M(\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma)Q(\Omega) = q^*E(\Omega)$ (q^* — эффективный заряд, а M — приведенная масса моды решетки) могут быть учтены электронный и ионный комбинационные вклады в эффективной нелинейной восприимчивости \tilde{d}_{ijk} , каждый тензорный элемент которой имеет вид:

$$\tilde{d}(\Omega) = \chi^e \left[1 + \frac{C\Omega_0^2}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma} \right], \quad (1.21)$$

где коэффициент Фауста-Генри $C = \chi^R(\chi^e)^{-1}q^*M^{-1}(\Omega_0)^{-2}$ дает отношение вклада комбинационного рассеяния (часто называемого ионным) к электронному.

Также было показано, что на терагерцевых частотах правило Миллера может точно описать нелинейный отклик $3m$ кристаллов (например, LiNbO_3 и LiTaO_3), но не может смоделировать отклик $\bar{4}3m$ кристаллов (например, ZnTe , GaAs , GaP). В этих $\bar{4}3m$ кристаллах эта особенность связана с тем, что ионное смещение и управляющее электрическое поле не совпадают по фазе на частотах ниже резонанса решетки и находятся в фазе выше его, так что поведение дисперсии $\tilde{d}(\Omega)$ в общем случае не совпадает с поведением дисперсии линейной восприимчивости. Это утверждение преодолевает ограничение правила Миллера, т.к. оно не делает никаких неявных предположений, касающихся дисперсии $\tilde{d}(\Omega)$ и дисперсии линейной восприимчивости. Вместо этого дисперсия $\tilde{d}(\Omega)$ описывается независимым от частоты членом и осцилляторным членом Лоренца, параметры которых выбираются теоретическими расчетами или подгоняются к экспериментальным измерениям. Более сложный формализм, основанный на модели Фауста-Генри, реализован, например, в [168—171].

Формализм генерации терагерцевых волн с помощью оптических параметрических процессов, основанных на рассеянии лазерного излучения на поляритонной моде нелинейных кристаллов, был предложен и смоделирован в конце 60-х годов Генри и Гарреттом [172], и затем экспериментально продемонстрирован группой Пантелла и Путхоффа [173—175]. Подход основан на рассеянии лазерного излучения в длинноволновой области мягкой моды A_1 в кристалле LiNbO_3 . Входной фотон (накачки) в БИК-области частот вынужденно возбуждал стоксов БИК фотон (холостой) на разностной частоте между фотоном накачки

и колебательной модой. В то же время терагерцовая волна (сигнал) генерировалась параметрическим процессом благодаря нелинейности, возникающей как из-за электронного, так и из-за колебательного вклада материала. Несмотря на высокую эффективность взаимодействия, следует отметить, что большая часть генерируемых терагерцовых волн поглощалась или полностью отражалась внутри кристалла из-за большого коэффициента поглощения, а также высокого показателя преломления в терагерцовом диапазоне.

Когда интенсивные лазерные лучи возбуждают нелинейно-оптический кристалл, поперечные поля фотонной и фононной волн связываются и формируют смешанное фонон-фотонное состояние, называемое поляритоном. Терагерцовое излучение может быть получено за счет эффективного параметрического рассеяния лазерного излучения на поляритонах. Этот эффект представляет собой так называемое вынужденное поляритонное рассеяние (ВПР), которое возникает при достаточно сильном возбуждении полярных кристаллов, таких как LiNbO_3 , LiTaO_3 и GaP , с ИК- и КР-активными поперечными оптическими фононными модами. Между волнами накачки, холостого хода и поляритонными (терагерцовыми) волнами происходит сильное взаимодействие. Принцип перестраиваемой генерации терагерцовых волн заключается в следующем. Поляритоны проявляют фононоподобное поведение в области резонансных частот (вблизи частоты TO -фонона ω_{TO}). Однако они ведут себя как фотоны в нерезонансной области низких частот (Рис. 1.5), где сигнальный фотон на терагерцовой частоте (ω_T) и холостой фотон БИК спектральной области (ω_i) создаются параметрически из фотона БИК накачки (ω_p) согласно закону сохранения энергии $\omega_p = \omega_T + \omega_i$. В процессе вынужденного рассеяния также выполняется закон сохранения импульса $\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_T + \mathbf{k}_i$ (условие неколлинеарного согласования, см. вставки к Рис. 1.5). Это приводит к определенной угловой дисперсии холостых и терагерцовых волн. Таким образом, когерентная терагерцовая волна эффективно генерируется за счет использования оптического резонатора для холостой волны, а непрерывная и широкая настройка достигается простым изменением угла между падающим лучом накачки и осью резонатора.

В ВПР взаимодействуют четыре поля: накачка E_p , холостое E_i и терагерцовое поле E_T и волна колебаний ионов Q_0 . В процессе рассеяния участвуют нелинейные эффекты как второго, так и третьего порядка. Согласно простой классической картине, полярный кристалл рассматривается как ансамбль отдельных молекулярных систем, где каждая молекула состоит из ядер, связанных друг

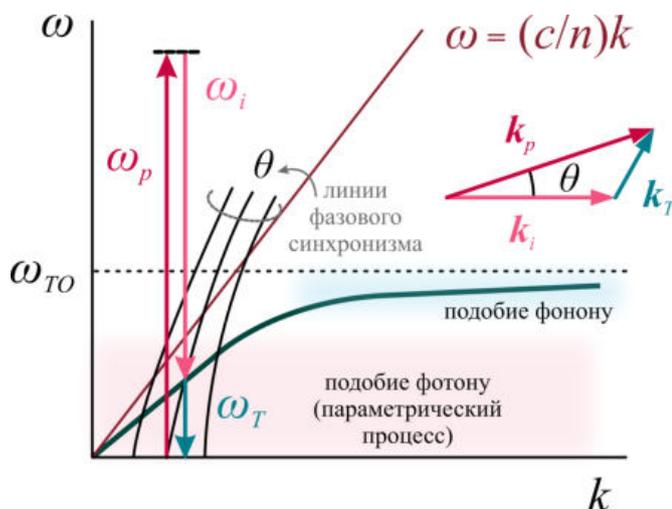


Рисунок 1.5 — Закон дисперсии поляритона. На вставке изображено условие неколлинеарного синхронизма.

с другом и окруженных электронным облаком. При облучении кристалла лазером накачки относительно легкое электронное облако поглощает энергию накачки и следует за падающим полем, а дипольный момент электрона возникает за счет смещения электронного зарядового облака относительно ядер. Это является источником нелинейности второго порядка, выражаемой коэффициентом χ^e . Затем часть энергии, поглощенной электронами, передается ядрам, которые начинают колебаться (т.е. создаются фононы), так как фононные моды ИК-активны. Это явление приводит к ионному дипольному моменту или нелинейности третьего порядка, выражаемой рамановской восприимчивостью χ^R (стоксовский процесс). Наконец, ионное колебание модулирует электронное колебание и взаимодействие электрона с ионом. Таким образом, в процессе трехфотонного параметрического рассеяния с участием волн накачки, стоксовых (холостых) и терагерцовых (поляритонных) волн присутствуют нелинейности как второго, так и третьего порядка. Данный формализм во многом аналогичен теории Фауста-Генри.

Для повышения эффективности параметрического процесса в современных схемах резонатор обычно подстраивают под резонанс с холостой волной, что можно описать как процесс терагерцовых параметрических осцилляций (ТПО). Также возможна терагерцовая параметрическая генерация (ТПГ), особенно когда вводится «затравка» для холостой волны без резонатора, аналогично оптической параметрической генерации (ОПГ). Обладая аналогичными преимуществами широкой перестраиваемости и высокой спектральной яркости, ТПО и ТПГ демонстрируют хорошие потенциальные применения в спектроскопии высокого разрешения и мультиспектральной визуализации [176]. Сегодня ТПГ на

основе LiNbO_3 являются мощными источниками терагерцового излучения, по яркости конкурирующими с лазерами на свободных электронах [177]. Помимо LiNbO_3 , параметрическая генерация была успешно зарегистрирована в КТР [178; 179], КТА [180] и так далее. Однако, насколько известно, ТПО или ТПГ не были реализованы с помощью молекулярных кристаллов.

Узкополосная генерация терагерцового излучения методом фсОВ в простых кристаллах на основе резонансного фононного отклика в дальнем ИК-диапазоне является относительно новым методом генерации с заданными спектральными параметрами излучения, определяемыми самой кристаллической средой. В таких источниках, учитывая зачастую низкую симметрию кристалла и чувствительность фононов к температуре, можно тонко настроить спектральную полосу генерации, задав внешние условия для источника. Есть несколько работ, начиная с начала 2010-х, которые описывают такие источники. В [30] исследуется терагерцовое излучение в кристаллах LiInSe_2 , LiGaSe_2 , LiInS_2 и LiGaS_2 , облучаемых фемтосекундным лазером накачки с длиной волны 1560 нм. Все кристаллы демонстрировали генерацию однопериодного излучения терагерцовой волны, которая изначально была связана с обычным фсОВ, но, кроме того, отклики когерентных фононов кристаллов LiInSe_2 и LiGaSe_2 наблюдались в виде многопериодных терагерцовых импульсов на частотах 2,87 и 3,45 ТГц соответственно и с временем затухания 7,5 и 19 пс соответственно. Было высказано предположение, что излучение этих когерентных фононов основано на «импульсном вынужденном комбинационном рассеянии». В распространенном понимании термин «вынужденное комбинационное рассеяние» (ВКР) включает в себя набор оптических методов, которые объединяют взаимодействие света с веществом, при котором два световых поля индуцируют комбинационно-активный переход в среде. Импульсная ВКР (ИВКР) является модификацией этого метода с использованием широкополосных фемтосекундных импульсов и изначально имеет нелинейность третьего порядка. С учетом модели Фауста-Генри, в которой нелинейность второго порядка включает как электронный, так и ионный комбинационный вклады, использование этого термина в некоторых статьях можно считать оправданным.

Кристалл ZnTe [25] также способен возбуждаться фемтосекундными лазерными импульсами с последующей сильной когерентной генерацией фонон-поляритонов. Терагерцовые импульсы с длинными затухающими хвостами генерировались путем фсОВ длительностью в десятки пс по сравнению с традиционной фсОВ генерацией терагерцового излучения в ZnTe с длительностью

импульсов в пару пс. Группа Хироши Окамото [181] сообщила о терагерцовом излучении, индуцированном процессом фсОВ в нецентросимметричном кристалле $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при комнатной температуре. Излучаемый терагерцовый импульс состоял в основном из временной составляющей колебаний с частотой 2,01 ТГц, что объяснялось увеличением эффективной длины генерации терагерцового излучения примерно до 2 мм на частоте 2,01 ТГц. Таким образом, процесс ВКР как источник наблюдаемой узкополосной терагерцовой волны был исключен, а фазовый синхронизм в узком диапазоне частот, возникающий из-за резкой дисперсии n_{THz} , связанной с ИК-активной фононной модой, был выбран в качестве основного фактора генерации многопериодных терагерцовых импульсов.

В [31] та же группа сообщила о наблюдении терагерцового излучения в нецентросимметричном кристалле парателлурита ($\alpha\text{-TeO}_2$). В излучаемой терагерцовой волне наблюдалась временная составляющая колебаний с частотой $\sim 3,71$ ТГц, которая хорошо согласовывалась с центральной частотой КР-активной ЛО Е-моды. На основе всесторонних поляризационных оптических и КР спектроскопических исследований механизм генерации временной компоненты колебаний был объяснен в терминах когерентной генерации фононов посредством ИВКР.

Кристалл β -бората бария ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), обычно используемый для генерации второй гармоники, также был изучен [26] с точки зрения генерации терагерцовых многопериодных импульсов. Узкополосное терагерцовое излучение с добротностью $Q = \frac{\Omega}{\Delta\Omega} = \frac{10,6 \text{ THz}}{0,85 \text{ THz}} \approx 12,5$ было объяснено большой дисперсией, вызванной оптическими фононами вблизи энергии излучения, где фазовый синхронизм возникал в небольшом частотном диапазоне. В [33] классический нелинейный кристалл LiNbO_3 показали тот же эффект фононной генерации терагерцового излучения. Многопериодное узкополосное терагерцовое излучение на частоте 14,6 ТГц возникало благодаря наличию узкополосного фазового синхронизма, естественно удовлетворяемого между двумя фононными резонансными частотами. Наблюдались как эффекты узкополосного фазового синхронизма, так и усиление нелинейной восприимчивости второго порядка.

Группа Абдулхакема Элеззаби в [32; 182] также описывали экспериментально исследованное фсОВ в двухосном кристалле BaGa_4Se_7 с учетом различных комбинаций поляризации возбуждения в БИК области длин волн и ориентаций кристалла. Плотное распределение фононных мод кристалла BaGa_4Se_7 привело к узким полосам пропускания в терагерцовом диапазоне частот с повышенными

значениями нелинейной восприимчивости, что позволило генерировать сильное узкополосное терагерцовое излучение на частотах 1,97 и 2,34 ТГц. По сравнению с терагерцовым излучением кристалла ZnTe узкополосное терагерцовое излучение кристалла BaGa_4Se_7 было в 4,5 раза эффективнее на частоте 1,97 ТГц и на 63% на частоте 2,34 ТГц.

В 2018 году группа Хирочи Окамото [24] показали, что эффективная генерация терагерцового излучения по механизму ИВКР возможна в органическом молекулярном сегнетоэлектрике 5,6-дихлор-2-метилбензимидазоле (DCMVI). Излучаемая терагерцовая волна состояла из трех колебательных компонент, частоты которых согласовывались с частотами комбинационно- и инфракрасно-активных фононных мод. Это говорит о том, что терагерцовое излучение связано с модуляцией поляризации ИК-активными фононами, возбуждаемыми в результате процессов импульсного вынужденного комбинационного рассеяния. В результате наблюдалось одновременное увеличение нелинейно-оптических коэффициентов и длины когерентности в спектральной области колебательных мод.

1.4 Выводы по результатам главы 1

В данной главе был рассмотрен процесс генерации терагерцового излучения как результат различных процессов нелинейно-оптического преобразования лазерного излучения в кристаллических средах, среди которых были выделены фсОВ и ГРЧ. В частности рассмотрены в качестве источников терагерцового излучения молекулярные кристаллы как хорошо изученные (DAST, DSTMS, OH1), так и новые (DCMVI) с уникальными генерационными свойствами.

Рассмотрены механизмы генерации узкополосного терагерцового излучения, в основе которых лежит резонансный фононный отклик в молекулярном кристалле, возникающий на базе ИК- и КР-активных добротных молекулярных колебаний. На основе данного литературного обзора можно выработать некоторые критерии выбора молекулярных кристаллов для генерации узкополосного терагерцового излучения, по которым и был выбран ряд кристаллов, исследованных в данной работе.

Простые молекулярные кристаллы благодаря своим конструкционным особенностям обладают рекордными по сравнению с ионными кристаллами па-

раметрами нелинейности второго порядка. Кроме того, они являются также и перспективными источниками узкополосного терагерцового излучения, так как из-за большого количества межмолекулярных, в частности водородных, связей в спектрах КР- и ИК- поглощения таких кристаллов имеется много добротных резонансов в терагерцовой области частот. Таким образом, используя широкие возможности конструирования полуорганических и органических молекулярных монокристаллов, можно управлять свойствами потенциальных узкополосных терагерцовых источников. Такой подход служит альтернативой как различным схемам ГРЧ и КФС генерации терагерцового излучения в кристаллических источниках, так и полупроводниковым источникам типа квантово-каскадных лазеров.

Глава 2. Экспериментальные установки для исследования оптико-фононного отклика в молекулярных кристаллах

2.1 Терагерцовый спектрометр с временным разрешением и спектрометр комбинационного рассеяния с возможностью управления температурой исследуемого объекта

Для анализа линейных и нелинейных оптических свойств исследуемых кристаллических образцов в работе используется ряд методик, оптимизированных под определение конкретных параметров среды. Во-первых, для исследования терагерцовых диэлектрических свойств, в том числе в анизотропных низкосимметричных средах, используется схема терагерцового спектрометра с временным разрешением на базе метода электрооптического детектирования терагерцового поля. Во-вторых, для изучения параметров генерации терагерцового излучения в кристаллических средах применяется модификация терагерцового спектрометра с заменой сканирующего широкополосного излучателя на исследуемый источник. В-третьих, для всестороннего исследования характера резонансного отклика кристаллической решетки используется спектрометр комбинационного рассеяния света с возможностью поляризационной селекции, необходимой при работе с анизотропными средами. Применяемые в работе методики будут описаны далее.

Для исследования диэлектрических свойств кристалла GUNP в терагерцовом диапазоне частот использовался импульсный спектрометр с временным разрешением, оптическая схема которого представлена на Рис. 2.1. Спектральный диапазон составляет 0,1-2,5 ТГц, частотное разрешение достигает ~ 3 ГГц, а динамический диапазон - 30 дБ.

Источником фемтосекундного лазерного излучения является регенеративный усилитель на титан-сапфире SpitfirePro (© Spectra Physics). Он создает последовательность импульсов длительностью 120 фс с центральной длиной волны 797 нм, частотой повторения 1 кГц и энергией до 2,2 мДж в импульсе.

На выходе из источника лазерный пучок делится на зеркале M1 на два канала в соотношении 98/2, причем меньшая составляющая в дальнейшем используется для детектирования терагерцового излучения. Линия задержки во втором

канале распространения служит для совмещения по времени детектирующего лазерного импульса и регистрируемого в первом канале терагерцового импульса. Вторая составляющая пучка предназначена для генерации второй гармоники и ее дальнейшего смещения с фундаментальной частотой с целью генерации терагерцового излучения методом двухцветной лазерной плазмы. В качестве источника второй гармоники используется кристалл β -BBO I-типа синхронизма толщиной 100 мкм. Мощность широкополосного терагерцового излучения, генерируемого в лазерной, достигает 10 мкВт.

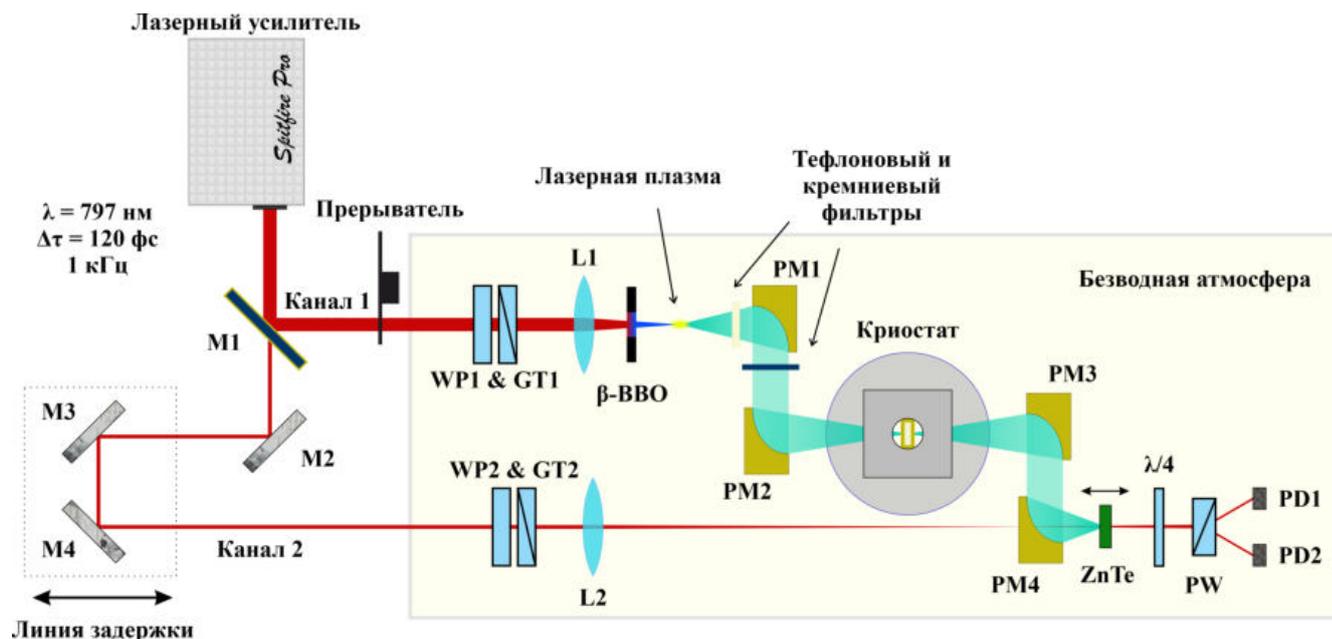


Рисунок 2.1 — Схема импульсного терагерцового спектрометра с временным разрешением.

Далее оптическое излучение отделяется от терагерцового при помощи двух фильтров: тефлоновая пластинка толщиной 5 мм, эффективно рассеивающая излучение накачки и второй гармоники; пластинка высокоомного кремния с интерференционным покрытием, толщина которого соответствует эффективному подавлению пропускания излучения с длиной волны 800 нм. С помощью внеосевого параболического зеркала PM1 с фокусным расстоянием 76,2 мм и диаметром апертуры 50,8 мм терагерцовое излучение коллимируется. Далее при помощи внеосевого параболического зеркала PM2 с фокусным расстоянием 101,6 мм и диаметром апертуры 50,8 мм терагерцовое излучение фокусируется на исследуемый образец.

Объект исследования размещается в цельнометаллической медной оправе. Оправа крепится на холодный палец криостата замкнутого цикла с холодной головой RDK-408D2 (© SHI Cryogenics Group), способного охлаждать его до

криогенных температур. Криостат состоит из холодной головы, двух ступеней охлаждения, никелированного отражательного экрана и внешнего колпака. В экране и колпаке присутствуют отверстия-окна для заведения излучения внутрь криостата. Чертежи холодной головы представлены на Рис. 2.2.

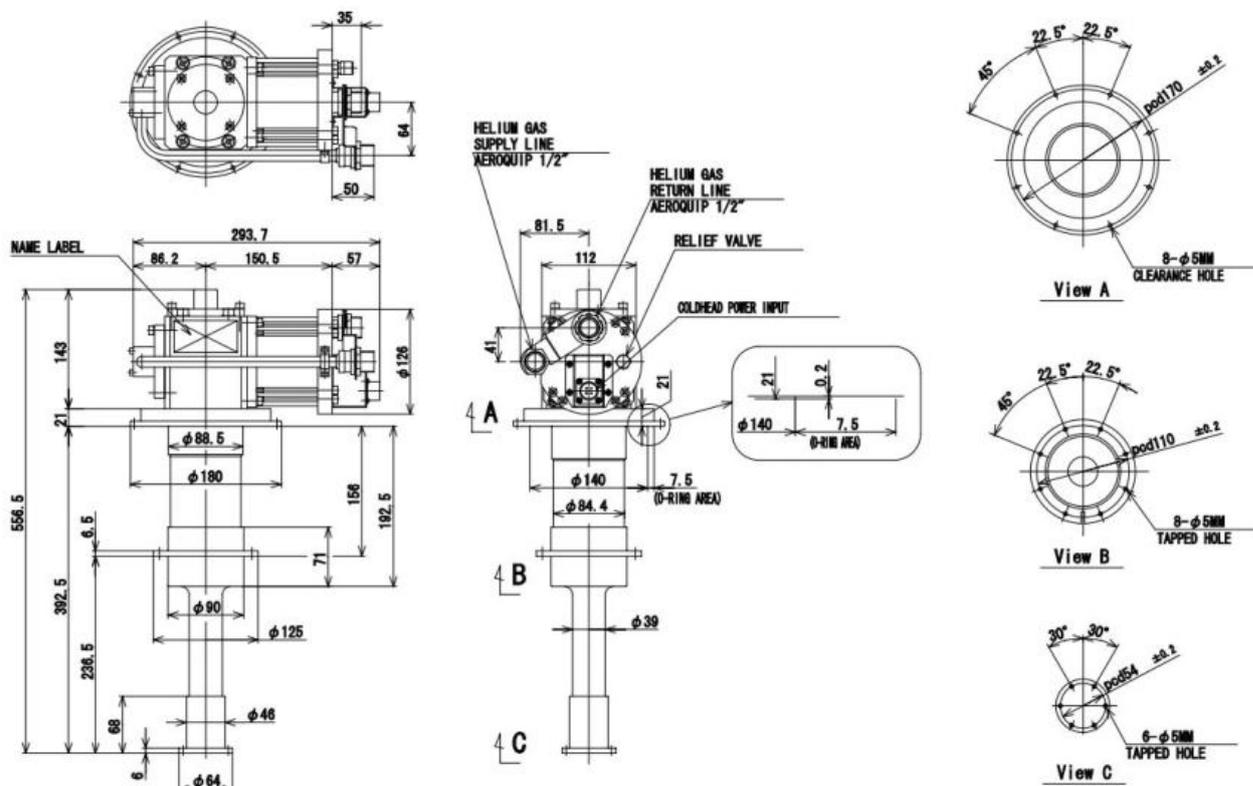


Рисунок 2.2 — Чертежи холодной головы криостата замкнутого цикла с холодной головой RDK-408D2 (© SHI Cryogenics Group).

Для контроля температуры образца к оправе и медному постаменту прикрепляются кремниевые диодные датчики температуры (© Lake Shore Cryotronics). На оправу помещается откалиброванный датчик модели DT-670-CU, а на постамент – модели DT-670-SD, отличающиеся формой и способом крепления. Заявленный диапазон измеряемых температур для обеих моделей составляет 1,4-500K, а точность 22мК в заданном диапазоне температур. Для достижения лучшего теплового контакта между головой, постаментом и оправой была помещена индиевая прокладка. Внутри медного постамента помещен резистивный нагреватель, управляемый системным блоком, считывающим данные с температурных датчиков. Для установления температуры образца мощность нагревателя варьируется PID регулятором при фиксированной мощности охладителя. Температура устанавливается со стабильностью 0,2K отклонения от заданного на системном блоке значения.

В результате экспериментальных наблюдений было выявлено, что при охлаждении головы с комнатной до криогенной температуры высота медных ступеней уменьшается \sim на 2 мм, что можно связать с температурной деформацией металла. Смещение компенсируется с помощью вертикальной трансляции криостата. Контроль положения криостата осуществляется с помощью вспомогательных диодных лазеров, фокусирующихся на метке-мишени на корпусе медной оправы.

В ходе исследований на предельно достигаемую температуру были рассмотрены три конфигурации:

1. все окна экрана и колпака закрыты металлическим скотчем так, чтобы излучение не попадало на внутренние объекты;
2. открыты три из четырех окон экрана и колпака: два для заведения излучения на образец и выведения его из криостата, а третье для контроля высоты медных ступеней, изменяющейся из-за температурного сжатия;
3. отсутствие внутреннего экрана и открытие трех окон на колпаке.

Первый случай:

- предельная температура на оправе достигает 3К;
- время остывания 1 час 10 минут;
- время достижения 280К в режиме без дополнительного нагрева \sim 20 часов 30 минут.

Второй случай:

- предельная температура на оправе достигает 6К;
- время остывания 1 час 20 минут;
- время достижения 280К в режиме без дополнительного нагрева \sim 19 часов 30 минут.

Третий случай:

- предельная температура на оправе достигает 11,78К;
- время остывания 1 час 25 минут;
- время достижения 280К в режиме без дополнительного нагрева \sim 16 часов 30 минут.

В работе с терагерцовым спектрометром используется вторая конфигурация для достижения максимально возможного в данной схеме охлаждения: на пути распространения терагерцового импульса устанавливается два полипропиленовых окна толщиной 2 мм каждое, а также боковое стеклянное окно для контроля температурного смещения положения оправы. Установленная система фильтров

эффективно блокирует распространение видимого излучения без существенных потерь для терагерцового излучения.

После прохождения терагерцового излучения через образец, помещенный в криостат замкнутого цикла, оно с помощью внеосевого параболического зеркала РМ3 с фокусным расстоянием 101,6 мм и диаметром апертуры 50,8 мм коллимируется. Для детектирования терагерцового импульса излучение фокусируется при помощи внеосевого параболического зеркала РМ4 с фокусным расстоянием 50,8 мм и диаметром апертуры 50,8 мм соосно с пучком детектирующего оптического импульса второго канала. Детектирующий импульс проходит предварительно через линию задержки и фокусируется при помощи линзы L2 через отверстие в параболическом зеркале РМ4. В качестве детектора терагерцовых импульсов используется электрооптический кристалл $\langle 110 \rangle$ ZnTe толщиной 1 мм, позволяющий детектировать терагерцовое излучение в диапазоне от 0,1 до 2,5 ТГц [183], более высокие частоты остаются недоступными ввиду невыполнения условия фазового синхронизма. Детектирование происходит в нелинейном кристалле ZnTe в результате проявления электрооптического эффекта: линейная поляризация пучка изменяется пропорционально величине терагерцового электрического поля в кристалле в момент прихода детектирующего импульса. Поворот поляризации детектирующего пучка регистрируется при помощи схемы с измерением отношения интенсивностей ортогонально-поляризованных компонент (см Рис. 2.1). Поляризация излучения сначала трансформируется в эллиптическую при помощи пластинки $\lambda/4$, а затем при помощи призмы Волластона РВ две ортогональные компоненты поляризации направляются на два фотодиода, включенных в балансную схему. В отсутствие терагерцового излучения разность токов на диодах выставляется равной нулю. В случае прихода терагерцового импульса поляризация детектирующего излучения меняется, что приводит к нарушению баланса токов на двух фотодиодах. Разность этих токов оказывается пропорциональной величине терагерцового поля [184]. Движение линии задержки детектирующего импульса во втором канале относительно терагерцового в первом канале позволяет регистрировать величину поля терагерцового импульса в последовательные моменты времени. Таким образом происходит поточечное восстановление временного профиля терагерцового импульса.

Для уменьшения поглощения терагерцового излучения водяными парами, путь терагерцового луча был проложен в камере, заполненной газообразным азотом или сухим воздухом.

Для изучения свойств генерируемого в исследуемых образцах терагерцового излучения представленная выше конфигурация терагерцового спектрометра с временным разрешением требует модификации 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 усилитель SpitfirePro (© Spectra Physics). Он также используется в качестве источника излучения для возбуждения среды кристаллических образцов. Модифицированная схема экспериментальной установки представлены на Рис. 2.3.

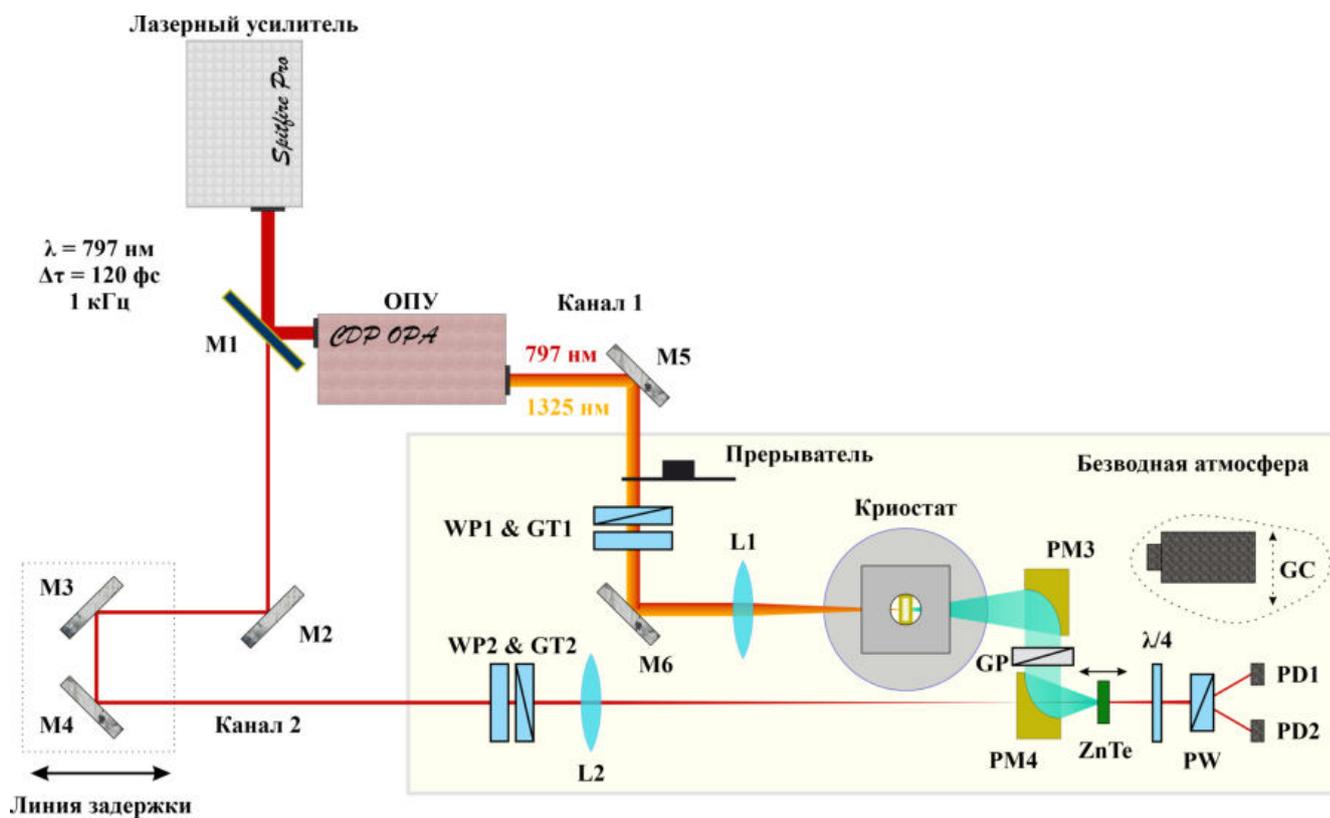


Рисунок 2.3 — Схема импульсного терагерцового спектрометра с временным разрешением с модификацией для исследования генерации терагерцового излучения в кристаллических источниках.

Для заведения излучения накачки в криостат, в который помещается объект исследования, входное окно заменяется с полипропиленового на стеклянное.

Для контроля поляризации возбуждающего излучения в первый канал помещается призма Глана-Тейлора GT1 и пластинка $\lambda/2$ WP1. Для контроля поляризации терагерцового излучения в первый канал между внеосевыми параболическими зеркалами PM3 и PM4 помещается сетчатый полиэтиленовый терагерцовый поляризатор GP.

Альтернативным методом детектирования терагерцового излучения с целью определения его мощностных характеристик является помещение в качестве приемника терагерцовых импульсов акустооптической ячейки Голея GC, которая чувствительна к излучению в терагерцовом и ИК диапазоне.

В экспериментах по исследованию спектральных свойств пропускания в терагерцовом диапазоне частот кристаллов бифталатов также использовался терагерцовый спектрометр TeraSmart (© MenloSystems). Отличительной особенностью данного спектрометра является использование полупроводниковых антенн с волоконной лазерной накачкой. По техническому паспорту в данной установке спектральный диапазон составляет >6 ТГц, динамический диапазон >100 дБ, частотное разрешение $<1,2$ ТГц. Из-за особенностей оптического отклика полупроводниковой подложки антенн на частоте ~ 4 ТГц присутствует провал в спектре терагерцового импульса, из-за чего реальный спектральный диапазон было принято считать в пределах $0,2-3,6$ ТГц.

Исследование комбинационного рассеяния в кристаллических образцах проводится на спектрометре TriVista777 (© Teledyne Princeton Instruments) в трехрешеточном режиме с геометрией детектирования под нормальным углом к исходному направлению возбуждающего излучения. Комбинационное рассеяние возбуждается излучением твердотельного лазера с длиной волны $532,1$ нм, паразитный фон которого подавлялся монохроматором [185; 186]. Мощность возбуждающего излучения составляет 100 мВт. Образец помещается в гелиевый криостат замкнутого цикла для проведения экспериментов при температурах 293K и 80K . Входная щель составляет 100 мкм для измерений при комнатной температуре (2 см^{-1} спектрального разрешения по полувысоте) и 50 мкм для измерений при температуре 80K (1 см^{-1} спектрального разрешения по полувысоте). Калибровка спектрометра по длине волны проводится по спектру излучения неоновой газоразрядной лампы. Пластинка $\lambda/2$ используется для управления поляризацией возбуждающего излучения, и анализатор используется для выделения рассеянного излучения по поляризации. Спектр комбинационного рассеяния регистрируется для частотного диапазона от 10 до 500 см^{-1} .

Все экспериментальные данные спектров комбинационного рассеяния анализируются и аппроксимируются мультипиковой моделью Лоренцевых осцилляторов. Все данные спектров комбинационного рассеяния анализируются с использованием программного обеспечения Spectragryph [187].

Для исследования спектральных характеристик пропускания выращенных кристаллов в УФ-видимом-БИК диапазоне используется автоматический спектрофотометр Shimadzu UV-Vis-NIR UV-3600, позволяющий регистрировать спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн 185–3300 нм.

2.2 Приборная и программная базы методов рентгеноструктурного анализа и DFT-компьютерного моделирования динамики структуры молекулярных кристаллов

Для получения кристаллографической структурной картины исследуемого кристалла применяется метод рентгеноструктурного анализа. Данные об интенсивности рентгеновского излучения для монокристаллов размером не более 0,5 мм собираются при комнатной температуре и при 80К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system с гибридным пиксельным матричным детектором HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction, Абингдон, Оксфорд, Великобритания) (излучение MoK α). Интегрирование пиков, коррекция LP и коррекция поглощения формы образца выполняются с помощью программы, входящей в математический пакет CrysAlis CCD дифрактометров [188]. Все остальные кристаллографические расчеты (введение поправок на аномальное рассеяние и усреднение симметрично-эквивалентных отражений) выполняется с использованием программы Jana2006. Модель атомной кристаллической структуры получается методом Charge flipping с использованием программы SUPERFLIP из пакета программ Jana2006 [189]. Структурные параметры уточняются методом наименьших квадратов в полноматричной версии.

Компьютерное DFT-моделирование для твердого тела проводится с использованием программного пакета CRYSTAL17 [190] (DFT - теория функционала плотности). Используется гибридный функционал PBESOL0 [191] (с 25% обменного смещения Хартри-Фока) и базисный набор полностью электронной трех- ζ -валентной поляризации [192]. Используются общий порог сходимости

энергии 10^{-11} отн.ед. и критерии усечения для биэлектронных интегралов 10, 10, 10, 10 и 20. В расчетах использовано 494123 точки сетки. Используется обрезанная сетка (75, 974), имеющая 75 радиальных точек и максимальное количество 974 угловых точки на поверхности Лебедева в областях, имеющих отношение к химическим связям. Каждая атомная сетка разделена на пять оболочек с разными угловыми сетками. Схема Монкхорста-Пака [193] с сеткой из k -точек $8 \times 8 \times 8$ используется для покрытия зоны Бриллюэна. Лондонские дисперсионные силы учитываются с использованием поправки Грима DFT-D3 [194], демпфированием Бекке-Джонсона [195] ($s_6=1,000$, $a_1=0,4466$, $s_8=2,9491$, $a_2=6,1742$) и трехкомпонентной Аксилдор-Теллер-Муто дисперсионной поправкой. Чтобы исправить ошибку суперпозиции базисного набора, присутствующую в расчетах, используется поправка геометрического противовеса с автоматической настройкой параметров [196].

При оптимизации геометрии параметры решетки сохраняются на экспериментальных значениях при 80К и 293К, и элементы кристаллографической симметрии сохраняются. Координаты всех атомов оптимизируются с использованием следующих критериев: среднеквадратичное значение градиента 10^{-6} отн.ед.; среднеквадратичное значение расчетных перемещений $5 \cdot 10^{-6}$ отн.ед.; порог изменения энергии между шагами оптимизации 10^{-11} отн.ед.

Расчеты зонной структуры и плотности состояний (DOS) выполняются после оптимизации геометрии. Правильное предсказание ширины запрещенной зоны является предметом дискуссий в DFT. Здесь рассматривается запрещенная зона в рамках формализма Кона-Шэма как разница между верхом валентных зон и низом зон проводимости. Поскольку полулокальный функционал занижает ширину запрещенной зоны, использование гибридных функционалов, разработанных для твердых тел, таких как PBESOL0, может уменьшить ошибку [197]. Расчет частот колебаний в точке Γ выполняется в рамках гармонического приближения путем численной оценки элементов матрицы Гессе как первых производных градиентов атомной энергии с использованием формулы центральных разностей со смещением каждого атома по декартовой шкале координат на 0,001 Å в двух направлениях [198]. КР- и ИК-интенсивности рассчитываются с помощью метода связанных возмущений Хартри-Фока/Кона-Шэма [199—201].

2.3 Выводы по результатам главы 2

Таким образом в ходе работы была разработана и создана экспериментальная база для предметного исследования оптико-фононного отклика в молекулярных кристаллах. Созданный комплекс экспериментального оборудования состоит из следующих компонентов:

- Импульсные терагерцовые спектрометры с максимальным спектральным диапазоном от 0,1 до 3,6 ТГц и с возможностью контроля температуры исследуемого образца от $\sim 6\text{K}$ до 500 K;
- Модификация терагерцового спектрометра с исследуемым образцом, возбуждаемый лазерным излучением видимого и БИК спектрального диапазона, в качестве источника терагерцового излучения;
- Спектрометр комбинационного рассеяния с возможностью поляризационно селективного сканирования с частотным диапазоном до минимального значения в 10 см^{-1} , что соответствует низкочастотному терагерцовому диапазону и позволяет сопоставлять результаты поляризационно разрешенных методов ИК- и КР- спектроскопии;
- 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.

Применяемые методы позволяют проводить комплексные исследования резонансных свойств молекулярных кристаллов с особым вниманием к аспектам температурной динамики и излучательных свойств кристаллических сред.

Глава 3. Фононный резонансный отклик молекулярного кристалла GUNP

3.1 Кристаллографические параметры структуры кристалла GUNP при разной температуре молекулярной решетки

Сегодня направление разработки узкополосных источников терагерцового излучения на базе молекулярных кристаллов в качестве альтернативы полупроводниковым квантово-каскадным лазерам и лазерам на свободных электронах является актуальным и перспективным. Кристаллы низкой симметрии (триклинные и моноклинные классы) часто проявляют большинство комплексных свойств, таких как наличие резонансного отклика в терагерцовой области частот и большие показатели нелинейности второго порядка, которые необходимы для формирования условий для генерации многопериодных терагерцовых импульсов. Например, один из резонансных пиков поглощения моноклинного кристалла серафинита [202] имеет добротность $Q \sim 8$, что относительно высоко, как будет показано ниже. Распространенный молекулярный терагерцовый кристалл DAST также показывает множество особенностей резонансного поглощения в терагерцовой области частот, но подавляющее большинство из них обладает большой шириной линии, что делает диссипативные механизмы доминирующими. Не так давно в неорганическом кристалле BaGa_4Se_7 [32; 182; 203] была продемонстрирована возможность генерировать узкополосное терагерцовое излучение, но не была показана какая-либо вариативность спектральной перестройки в низкочастотном терагерцовом спектральном диапазоне (0,2–5 ТГц), наиболее интересном из-за своего промежуточного положения на границе современной быстро перестраиваемой оптоэлектроники. Немного ранее в молекулярном кристалле DCMBI [24] также удалось осуществить генерацию многопериодного терагерцового излучения, механизмом которой было названо фемтосекундное вынужденное комбинационное рассеяние. Имеются и другие работы [30; 31], описывающие генерацию узкополосного терагерцового излучения при возбуждении когерентных фононов, что показывает актуальность и интерес этой темы. Таким образом, полуорганический кристалл, такой как недавно выращенный кристалл гидрофосфита гуанилмочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUNP) [34], является перспективным источником терагерцового излучения благодаря совме-

щению свойств неорганических кристаллов, такого как высокий порог лазерного разрушения, и молекулярных кристаллов, такого как большая нелинейность. Кристалл GUNP имеет широкое окно прозрачности в видимой и БИК областях спектра и узкие полосы поглощения в терагерцовом диапазоне частот, что можно объяснить фононным откликом на терагерцовых частотах [39; 204]. Более того, этот кристалл уже зарекомендовал себя как эффективный нелинейно-оптический источник для генерации второй гармоники [35; 39].

Для осуществления комплексного анализа природы отклика молекулярного кристалла GUNP на оптическое возбуждение проводилось исследование кристаллографической структуры GUNP. Рентгеноструктурный анализ для монокристалла GUNP проводился при температурах 293К и 80К (с лучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных рефлексов). Основные кристаллографические характеристики и параметры измельчения структуры исследуемого монокристалла GUNP при 293К и 80К приведены в Таблице 2, а основные межатомные расстояния приведены в Таблице 3 [204].

Элементарная ячейка моноклинной модификации монокристалла GUNP содержит 11 кристаллографически независимых неводородных атомов: один атом фосфора, два атома углерода, четыре атома азота, четыре атома кислорода и девять атомов водорода. Уточнение структурных параметров монокристалла GUNP при 293К и 80К выполнено в рамках 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 [34; 39]. Следует отметить, что с понижением температуры объем элементарной ячейки монокристалла GUNP уменьшается (Таблица 2).

Структура GUNP (Рис. 3.1) состоит из катионов гуанилмочевины (1+) и анионов фосфита водорода (1-), которые образуют разветвленную систему водородных связей в структуре GUNP (Таблица 3). Внутри катиона гуанилмочевины (1+) образуется одна водородная связь между кислородом (акцептор) и одним из атомов водорода азота (донор) (Таблица 3); в результате атомная группа становится плоской. Аналогичная водородная связь образуется между двумя молекулами гуанилмочевины (1+): одной молекулой кислорода (акцептор) и одним атомом водорода от азота другой молекулы. Наличие неподеленной электронной пары у иона P^{+3} объясняет образование связи P1_N8 с длиной 1,258(14) Å при ком-

Таблица 2 — Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента, и параметры для восстановления структуры GUNP

Химическая формула	$(NH_2)_2CNHCO(NH_2)H_2PO_3$ (GUNP)	
Пространственная группа (точечная группа, №), Z	Cc (m , №9), 4	
Температура (К)	293	80
a, b, c (Å)	6,6982(1), 6,8343(1), 16,3436(2)	6,6828(1), 6,7535(1), 16,2433(1)
β (°)	96,5060(11)	96,5183(8)
V (Å ³)	743,351(18)	728,358(12)
D_x (г/см ³)	1,645	1,679
Излучение; λ (Å)	MoK α ; 0,71069	
μ (мм ⁻¹)	0,355	
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R, DW system, HyPix-Arc 150 Hybrid Pixel Array Detector	
Режим сканирования	ω	
T_{min}, T_{max}	0,906, 1,000	0,956, 1,000
θ_{max} (°)	72,96	73,03
Диапазоны индексов h, k, l	$-17 \leq h \leq 17$; $-18 \leq k \leq 15$; $-21 \leq l \leq 30$	$-17 \leq h \leq 17$; $-18 \leq k \leq 15$; $-29 \leq l \leq 21$
Кол-во рефлексов: измеренных/ уникальных, R_{av} / $c I > 3\sigma(I)$	20921/ 6093, 0,0094/ 4865	20570/ 5992, 0,0095/ 5879
R/wR	0,0224/0,0270	0,0136/0,0176
S	1,51	1,26
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e/Å ³)	-0,17/0,25	-0,14/0,19
Программное обеспечения	CrysAlis, Jana2006	

натной температуре и $1,304(8)$ Å при 80К. В структуре GUNP это самая короткая связь для атома P1, так как связи с кислородом у атома P1 более длинные (около $1,5$ Å) (Таблица 3). А для атома H8 это единственная связь, так как атом H8 не участвует в образовании каких-либо водородных связей в структуре GUNP. Атом H9, для которого атом O2_P1 является донором, образует водородную связь с атомом O3_P1 соседнего иона H_2PO^{-3} . С атомами азота иона гуанилмочевины (1+) атомы кислорода гидрофосфит-иона образуют достаточно слабые связи длиной от $2,77$ до $3,07$ Å (Таблица 3). Таким образом, гидрофосфит-ион в структуре GUNP вполне самостоятелен.

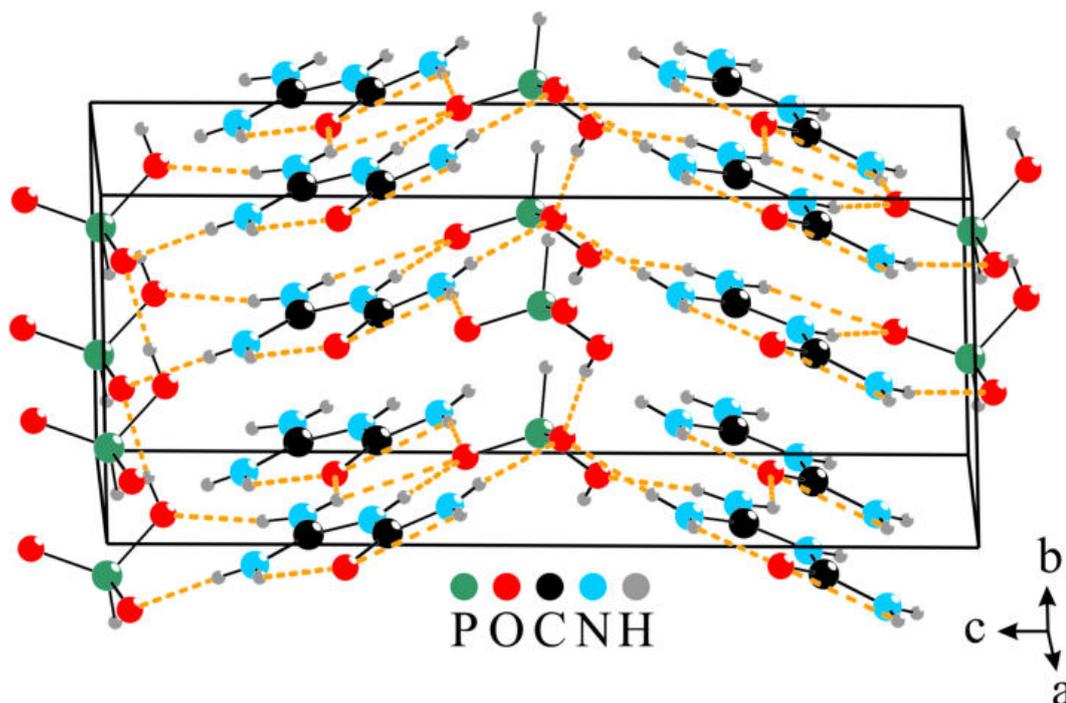


Рисунок 3.1 — Молекулярная структура кристалла GUNP. Черные сплошные линии обозначают ковалентные связи. Оранжевыми пунктирными линиями обозначены водородные связи. На диаграмме можно выделить две отдельные группы: органическую группу гуанилмочевины (скопления атомов азота, углерода и кислорода) и неорганическую фосфитную группу (атомы фосфора и кислорода).

Недостаток прочности таких 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. Такое взаимодействие основано на сочетании

Таблица 3 — Межатомные расстояния в структуре монокристалла GUNP при 293К и 80К.

Химическая связь	293К		80К	
	Расстояние (Å)			
P1 -O1_P1	1,4939(6)		1,4985(3)	
-O2_P1	1,5777(6)		1,5868(3)	
-O3_P1	1,5060(5)		1,5134(2)	
-H8	1,258(14)		1,304(8)	
C1 -O1	1,2275(7)		1,2357(3)	
-N1	1,3333(9)		1,3363(4)	
-N2	1,3930(6)		1,3945(3)	
C2 -N2	1,3546(8)		1,3587(4)	
-N3	1,3168(7)		1,3224(4)	
-N4	1,3197(6)		1,3237(3)	
Водородная связь				
D-H...A	T (K)	D-H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)
O2_P1-H9...O3_P1	293	0,817(17)	1,783(16)	2,5872(8)
	80	0,810(10)	1,767(9)	2,5736(3)
N1-H5_N1...O1_P1	293	0,905(14)	2,126(14)	3,0286(7)
	80	0,848(12)	2,172(11)	3,0063(3)
N1-H6_N1...O3_P1	293	0,763(15)	2,319(16)	3,0743(7)
	80	0,842(9)	2,201(9)	3,0348(3)
N2-H7_N2...O1_P1	293	0,843(11)	1,944(11)	2,7710(6)
	80	0,893(9)	1,885(9)	2,7701(3)
N3-H3_N3...O1	293	0,811(12)	2,042(13)	2,6409(8)
	80	0,904(9)	1,940(10)	2,6399(4)
N3-H4_N3...O3_P1	293	0,810(15)	2,133(15)	2,9378(8)
	80	0,939(10)	2,002(10)	2,9409(4)
N4-H1_N4...O1	293	0,796(15)	2,252(16)	2,7080(6)
	80	0,804(8)	2,128(8)	2,6938(3)
N4-H2_N4...O2_P1	293	0,856(16)	2,099(16)	2,9453(10)
	80	0,786(11)	2,146(11)	2,9215(5)

Ван-дер-Ваальсовой связи между неполяризованными частями плоских молекул и электростатического притяжения между двумя (или несколькими) атомами, входящими в их состав [205]. В случае GUNP слои молекул дополнительно связаны между собой водородными связями O-H...O между гидрофосфит-ионами (1-) (Рис. 3.1), что увеличивает прочность решетки. В результате на основе развитой системы слабых связей формируется достаточно прочная кристаллическая решетка.

Следует отметить, что с понижением температуры уменьшается объем элементарной ячейки монокристалла GUNP, уменьшаются значения параметров тепловых смещений всех атомов, существенных изменений геометрических параметров молекулы гуанилмочевины (1+) не наблюдается, но присутствует перераспределение электронной плотности в гидрофосфит-ионе. Полученная информация об исследованных структурах размещена в Кембриджской базе структурных данных (№ CCDC 2055448, 2055458) [206].

3.2 Спектральные свойства пропускания молекулярного кристалла GUNP в терагерцовом и БИК диапазоне частот

Пропускание кристаллов GUNP в видимом и БИК диапазонах длин волн в неполяризованном свете исследовалось при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-Vis-NIR UV-3600, позволяющего регистрировать спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн 185–3300 нм. В результате эксперимента было обнаружено, что кристалл GUNP обладает широким окном прозрачности в видимой и БИК области спектра (Рис. 3.2). Пропускание в коротковолновой области видимого диапазона потенциально является преимуществом перед стандартными терагерцовыми молекулярными кристаллами, такими как красные DAST, DSTMS, OH1 и желтый BNA. Кристалл GUNP обладает особенностью в спектре пропускания на длине волны ~ 1530 нм, которая может иметь вибронную природу.

Как уже было сказано, кристалл GUNP принадлежит к моноклинной сингонии. Таким образом, из-за низкой симметрии решетки он имеет три характерных выделенных направления. Особенностью же именно моноклинной сингонии по сравнению с, например, триклинной является то, что у подобных кристаллов од-

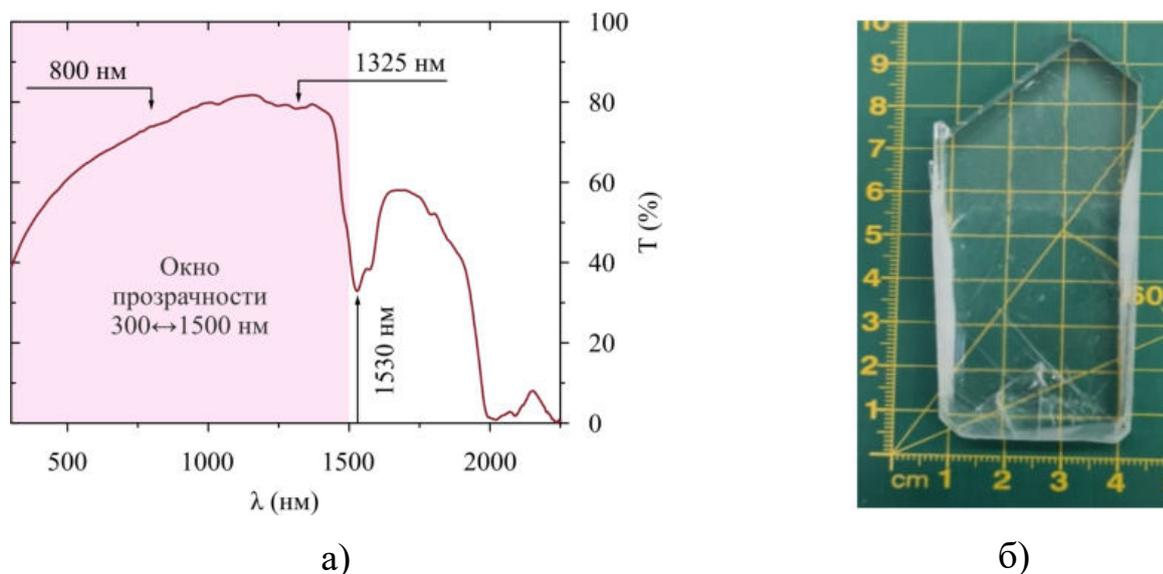


Рисунок 3.2 — а) Спектр пропускания кристалла GUNP толщиной 500 мкм в видимом и БИК диапазоне длин волн; б) Характерный внешний вид кристалла GUNP на размерной шкале.

на диэлектрическая ось Y совпадает с кристаллографической осью b , тогда как оси X и Z лежат в плоскости кристаллографических осей a и c и в общем случае не совпадают с ними. Для характеристики диэлектрических свойств кристалла GUNP в плоскости (010) выбирается образец b -среза толщиной 0,5 мм. В исследуемом диапазоне длин волн, как было показано ранее, кристалл GUNP прозрачен (коэффициент поглощения $\alpha < 0,1 \text{ см}^{-1}$ в среднем в окне прозрачности). Для определения ориентации выделенных диэлектрических направлений относительно кристаллографических осей используется схема с двумя скрещенными поляризаторами, между которыми помещается исследуемый образец перпендикулярно распространению излучения. Кристалл GUNP не показывает дисперсию вращения диэлектрических осей, что было подтверждено измерениями, выполненными на четырех разных длинах волн, а именно 430, 520, 632,8 и 797 нм. В результате определено, что в видимом диапазоне длин волн 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 (Рис. 3.3б).

Методом импульсной терагерцовой спектроскопии с временным разрешением исследовались спектры коэффициента поглощения и показателя преломления монокристалла GUNP в диапазоне частот 0,2-2 ТГц (Рис. 3.3а - 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 проводится с использованием Лоренцевой модели осцилляторов. Соответствующая добротность осциллятора $Q = \nu/\Delta\nu$ составляет $Q_x > 7,25$, $Q_z = 18 \pm 0,4$ и $Q_y = 26,0 \pm 0,4$, что значительно превышает известный пик поглощения оси a кристалла DAST на частоте 1,1 ТГц: $Q_{a-DAST} = 2,8$ [18]. Данные особенности в спектрах пропускания в терагерцовом диапазоне частот предварительно объясняются наличием фоновых резонансов молекулярно-кристаллической решетки кристалла GUNP.

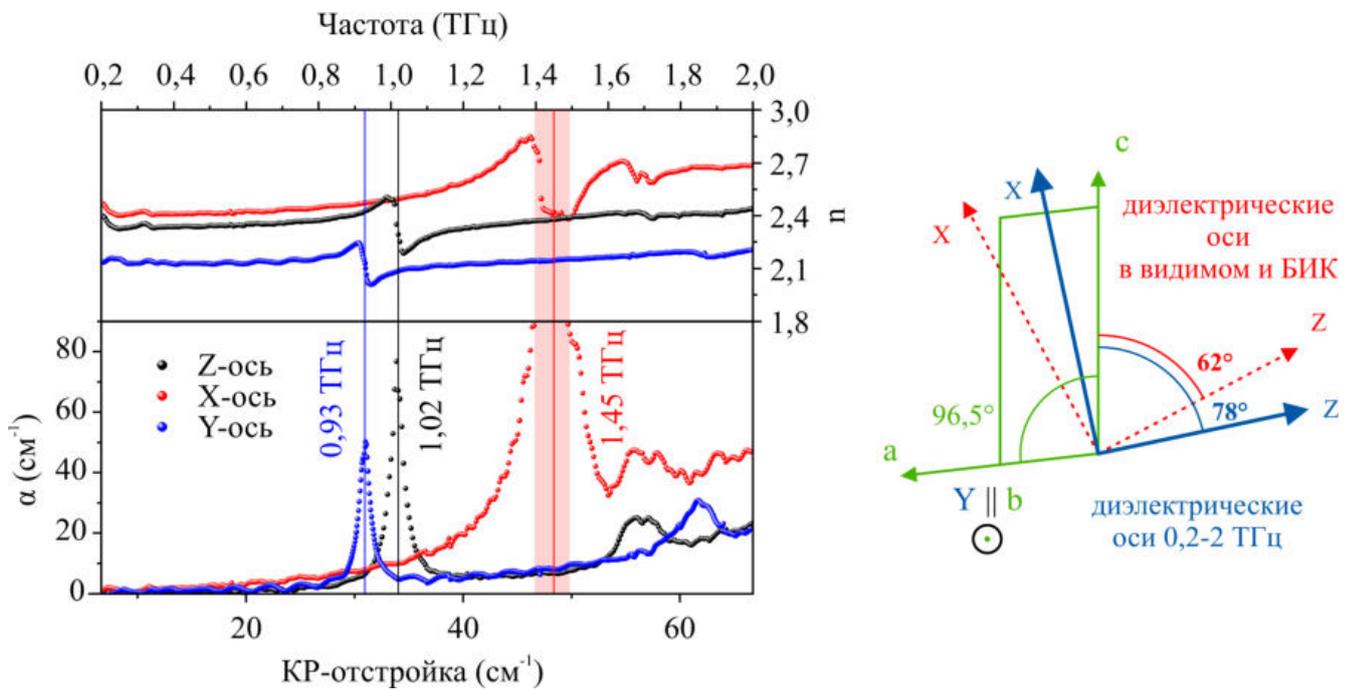


Рисунок 3.3 — (а) Спектры коэффициентов преломления и поглощения кристалла GUNP вдоль трех главных диэлектрических осей. Коэффициент поглощения представлен исходя из пропускания поля терагерцовой волны. (б) Ориентация кристаллографической и диэлектрической осей в плоскости b -среза кристалла GUNP. Кристаллографические оси показаны зеленым, диэлектрические оси в видимом диапазоне – красным, а в терагерцовом диапазоне – синим.

Для более детального изучения природы ИК-активных фоновых мод кристалла GUNP были проведены исследования с помощью метода комбинационной спектроскопии при температуре 293К. Более комплексное представление об особенностях комбинационного рассеяния в кристалле GUNP будет представлено в следующем параграфе. Комбинационное рассеяние света измерялось по схеме

90° (см. вставку на Рис. 3.4). Спектр комбинационного рассеяния для образца Z -среза с кристаллографической осью b (сонаправленной с диэлектрической осью Y) в плоскости рассеяния показан для горизонтальной (H) поляризации падающего света и вертикальной (V) поляризации рассеянного света (горизонтальный или вертикальный по отношению к плоскости рассеяния) - спектр HV . Кроме того, спектр VV для образца Y -среза с кристаллографической осью c в плоскости рассеяния и спектр HH для образца Y -среза с осью a^* в плоскости рассеяния представлены на Рис. 3.4, где ось a^* представляет собой проекцию кристаллографической оси a на направление, ортогональное плоскости bc . В результате эксперимента было получено, что ИК-активные Z - и X -резонансы одновременно являются КР-активными с высокой добротностью пиков. В то же время Y -мода слабо возбуждается и наблюдается только в случае скрещенных анализатора и поляризатора и когда кристаллографическая ось b лежит в плоскости рассеяния.

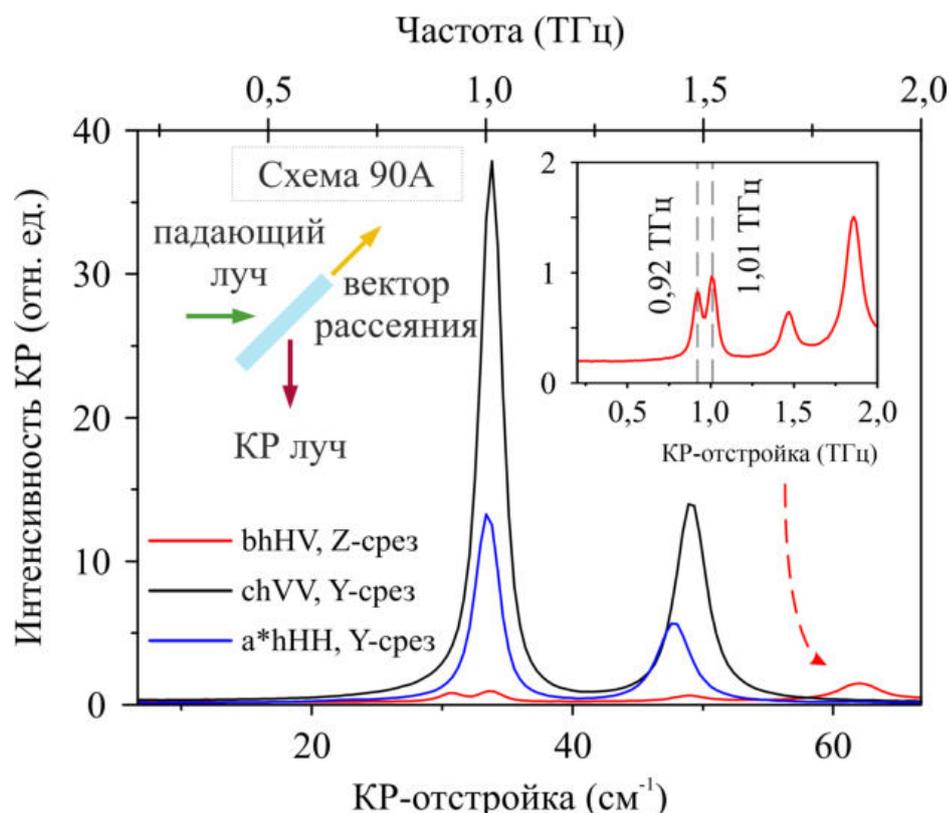


Рисунок 3.4 — Спектры комбинационного рассеяния кристалла GUNP для трех конфигураций поляризации при температуре 293К. На левой вставке представлена схематическая диаграмма эксперимента. Правая вставка изображает увеличенный КР-спектр конфигурации bhHV.

Полученный добротный резонансный отклик кристаллической структуры делает молекулярный кристалл GUNP потенциальным кандидатом на роль источ-

ника терагерцового излучения с уникальными спектральными характеристиками, обусловленными колебательным откликом решетки. Он обладает широким окном прозрачности в видимой-БИК области спектра, что обеспечивает хорошую эффективность преобразования излучения с частотой из этого диапазона в терагерцовое излучение.

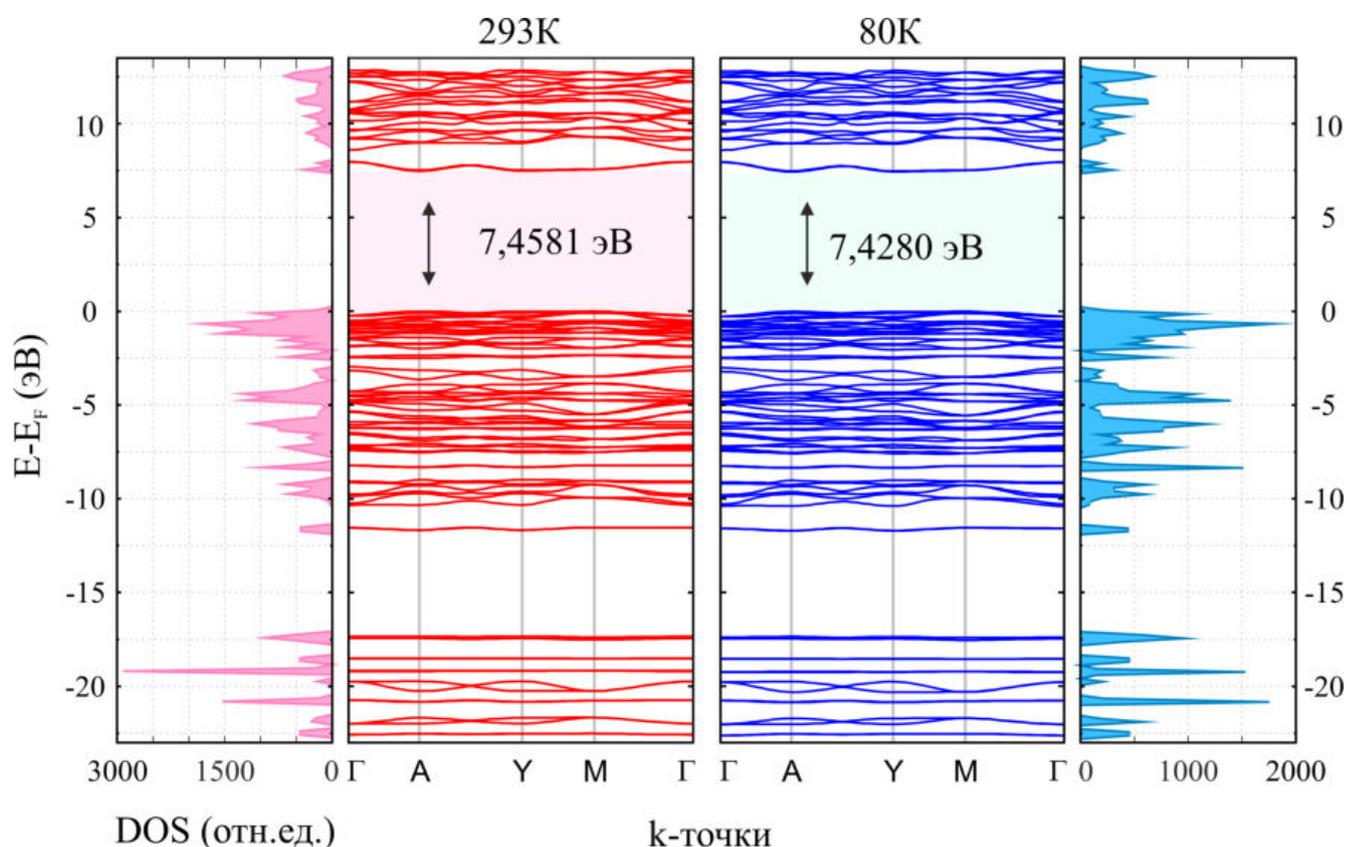


Рисунок 3.5 — Смоделированная электронная зонная структура и плотность состояний (DOS) для GUNP. Энергия запрещенной зоны для обеих температур соответствует длине волны вакуумной УФ области спектра, которая составляет 166,24 нм (293К) и 166,91 нм (80К).

Для всестороннего исследования диэлектрических свойств кристалла GUNP была смоделирована зонная структура электронной подсистемы. Расчетные значения ширины непрямой запрещенной зоны составляют 7,4581 эВ ($E_F = -7,7291$ эВ) и 7,4280 эВ ($E_F = -7,6886$ эВ), что было получено на базе экспериментально определенных параметров решетки при 293К и 80К соответственно. Полученные зонные структуры показаны на Рис. 3.5. Можно сделать вывод, что для эффективного возбуждения электронной подсистемы кристалла требуется как минимум излучение вакуумного УФ. Это приводит к тому, 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. Использование излучения на длинах волн вакуумного ультрафиолета затрудняется крайней неустойчивостью к УФ излучению решетки GUNP, представляющей собой органическую молекулярную структуру, насыщенную большим количеством водородных связей.

С целью детального изучения температурной динамики фононов в кристалле GUNP и последующего моделирования процесса генерации терагерцового излучения были исследованы спектральные свойства пропускания образца при криогенных температурах. Эксперименты проводились на образце b -среза толщиной 0,5 мм. Для характеристики влияния температуры на диэлектрические свойства кристалла GUNP были получены спектры поглощения и преломления для диэлектрической оси Z (Рис. 3.6). В связи с тем, что широкая электронная запрещенная зона кристалла GUNP практически не допускает появления свободных носителей заряда в объеме кристалла, экспериментальные результаты моделировались с использованием стандартной модели диэлектрической проницаемости в структурно-резонансных средах. Резонансы поглощения диэлектрических фононов аппроксимировались выражениями модели Лоренца для комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\tilde{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\nu_{ph}^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})}{\nu_{ph}^2 - \nu^2 - i\nu\hat{\gamma}_{ph}} = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu), \quad (3.1)$$

где в уравнении (3.1) ν – частота терагерцового излучения, ε_{∞} и ε_0 – диэлектрические проницаемости в высокочастотном и низкочастотном пределах соответственно; ν_{ph} – центральная резонансная частота, $\hat{\gamma}_{ph} = \frac{\gamma_{ph}}{2\pi}$ – приведенный параметр затухания колебаний решетки. Тогда действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости и их связь с показателями поглощения и преломления выражаются в следующем виде:

$$\tilde{\varepsilon}(\nu) = \tilde{n}(\nu)^2 = (n(\nu) + i\kappa(\nu))^2, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon'(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\nu_{ph}^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) (\nu_{ph}^2 - \nu^2)}{(\nu_{ph}^2 - \nu^2)^2 + (\nu\hat{\gamma}_{ph})^2} = n(\nu)^2 - \kappa(\nu)^2, \quad (3.3)$$

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{\nu_{ph}^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \nu\hat{\gamma}_{ph}}{(\nu_{ph}^2 - \nu^2)^2 + (\nu\hat{\gamma}_{ph})^2} = 2n(\nu)\kappa(\nu), \quad (3.4)$$

где n – показатель преломления; c – скорость света в вакууме; $\kappa(\nu) = \frac{c\alpha(\nu)}{2\pi\nu}$ – коэффициент экстинкции, а $\alpha(\nu)$ – коэффициент поглощения по полю.

Поскольку комплексный показатель преломления получен экспериментально, необходимо выразить его составляющие. Также необходимо учитывать фоновую часть экспериментальных данных, используя дополнительный член, аналогичный применяемому в уравнении Селлмейера с параметрами a_i и b_j .

$$n(\nu) = \sqrt{\frac{1}{2}\varepsilon'(\nu) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''(\nu)}{\varepsilon'(\nu)}\right)^2} + 1 \right]} + a_1 + \frac{a_2}{1 - a_3\nu^2/c^2}, \quad (3.5)$$

$$\alpha(\nu) = \frac{2\pi\nu}{c} \sqrt{\frac{1}{2}\varepsilon'(\nu) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''(\nu)}{\varepsilon'(\nu)}\right)^2} - 1 \right]} + b_1 + \frac{b_2}{1 - b_3\nu^2/c^2}. \quad (3.6)$$

В результате эксперимента были определены спектральные зависимости коэффициентов поглощения и преломления кристалла GUNP в терагерцовом диапазоне частот вдоль выделенного направления Z при различных температурах: от комнатной до криогенной. Диэлектрические свойства кристалла GUNP были получены из этих зависимостей на основе классической модели затухающего гармонического осциллятора для фононно-резонансной структуры [207]. Используя определенные таким образом параметры среды, появляется возможность предсказания свойств терагерцового излучения, генерируемого в исследуемом кристалле нелинейно-оптическими методами, о чем будет рассказываться в следующей главе. На Рис. 3.6 показаны спектры преломления и поглощения кристалла GUNP в случае, когда поляризация терагерцовой волны ориентирована вдоль направления Z .

В результате аппроксимации экспериментальных данных формулами резонансной модели Лоренца были определены диэлектрические параметры кристалла GUNP на температуре 293К для спектрального диапазона 0,2-2 ТГц для 3 основных выделенных направлений. При постоянном электрическом поле и температуре 293К диэлектрические постоянные и показатели преломления соответствуют следующим значениям: $\varepsilon_{0y} = 4,54$ и $n_y(0) = 2,13$ для оси Y , $\varepsilon_{0z} = 5,33$ и $n_z(0) = 2,31$ для оси Z , $\varepsilon_{0x} = 5,79$ и $n_x(0) = 2,41$ для оси X . Исследованы зависимости положения и полуширины пика поглощения Z от температуры.

Оба этих параметра сначала линейно изменяются при охлаждении кристаллической решетки, начиная с температуры 293К. При приближении к криогенным температурам, эти параметры начинают обретать характер, который подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна. Суммарный сдвиг положения пика поглощения при изменении температуры от 293К до 10К составляет 79 ГГц. При этом ширина пика уменьшается до $\Delta\nu_z = 15$ ГГц, и температурная динамика приводит к гиперболическому увеличению силы осциллятора до $Q_z(10\text{К}) = 72$ (напомню, что при 293К этот параметр равнялся $Q_z(293\text{К}) = 18$). Такое изменение спектральных характеристик кристалла GUNP в терагерцовом диапазоне частот приводит к обострению спектральной области фазового синхронизма для нелинейно-оптического процесса генерации терагерцового излучения. Мы также прогнозируем повышение эффективности нелинейно-оптического преобразования за счет ослабления процессов затухания в кристаллической решетке при низких температурах.

Для визуализации и сопоставления экспериментальных данных с теоретическим описанием динамики молекулярной решетки кристалла GUNP проводится моделирование с помощью DFT на базе кристаллографических данных рентгеноструктурного анализа. Таким образом были идентифицированы низкочастотные колебательные моды и их интенсивности в терагерцовом диапазоне. Они представлены в Таблице 4 так же, как и экспериментальные результаты для линий терагерцового поглощения и комбинационного рассеяния света.

Как видно из спектров поглощения (Рис. 3.6б), смоделированные колебания согласуются с экспериментальными данными. В спектрах коэффициента поглощения отчетливо виден синий сдвиг соответствующих резонансов при охлаждении кристалла. В эксперименте, когда кристалл GUNP охлаждали от комнатной температуры до $T=77\text{К}$, пик поглощения для оси Z сдвигался на 59 ГГц, в то время как модель предсказывает сдвиг на 36 ГГц ($T=80\text{К}$). Эта типичная картина поведения пиков поглощения указывает на то, что терагерцовые фононы в кристалле GUNP зависят от температуры, что согласуется с современными теоретическими представлениями [27]. При рассмотрении Таблицы 4 видно, что при охлаждении кристаллической структуры GUNP длина внутримолекулярных ковалентных связей увеличивается, а длина водородных связей (точнее, расстояния между донорами и акцепторами, участвующими в водородных связях) в среднем уменьшаются. Таким образом, на основании экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа и терагерцовой спектроскопии можно выдвинуть утверждение о природе фононных резонансов в кристалле GUNP. Можно

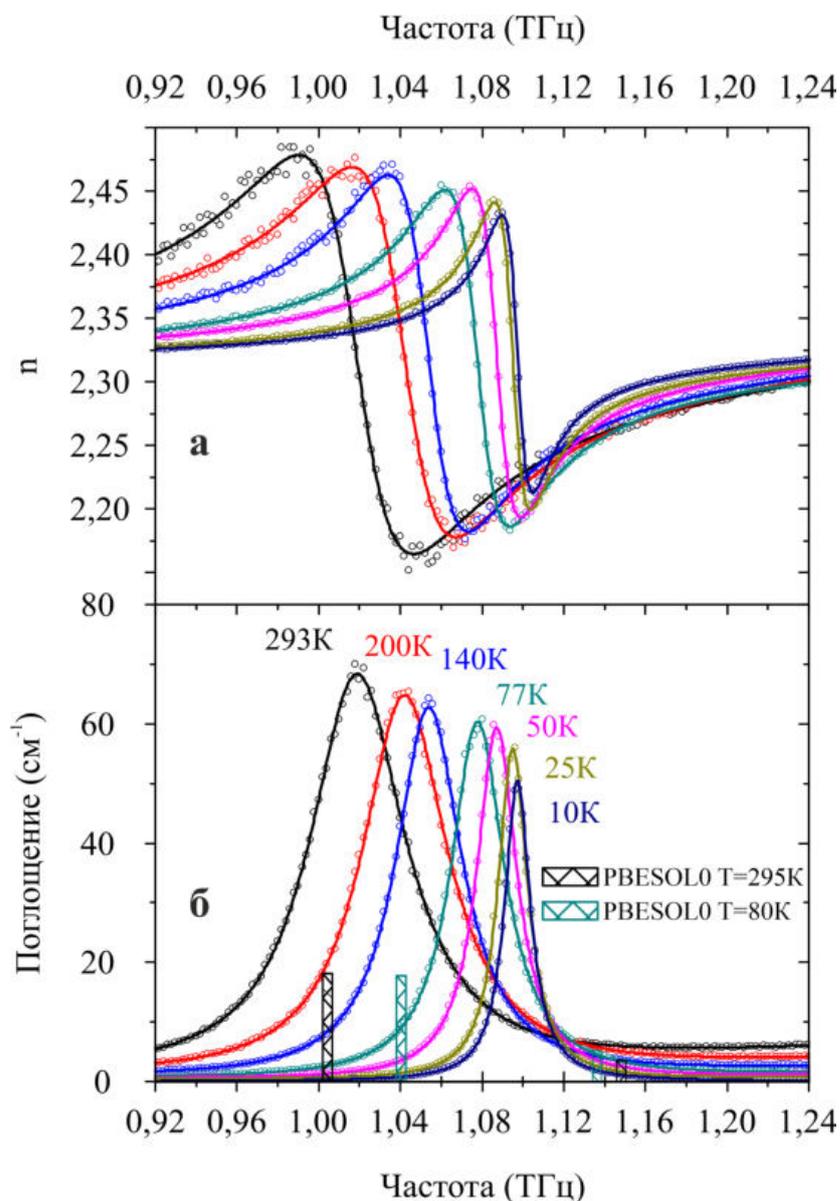


Рисунок 3.6 — Терагерцовые спектры коэффициентов поглощения и преломления для выделенного направления Z при различных температурах. Точки обозначают экспериментальные данные. Сплошные кривые показывают результаты аппроксимации. Столбцы соответствуют результатам моделирования DFT для температур 293K и 80K.

констатировать, что, поскольку при охлаждении кристалла наблюдается сдвиг пиков поглощения в высокочастотную область, связи, ответственные за колебания, частота которых попадает в низкочастотный терагерцовый диапазон, должны укорачиваться при охлаждении. Из чего следует, что именно водородные связи ответственны за терагерцовое поглощение в кристалле GUNP.

На Рис. 3.7 показаны колебательные моды с симметрией A' в объеме элементарной ячейки кристалла GUNP в двух проекциях перпендикулярно оси a (слева) и оси b (справа), полученные из экспериментально определенных па-

Таблица 4 — Низкочастотные колебательные моды элементарной ячейки кристалла GUNP при $T=80\text{K}$ и $T=293\text{K}$.

T=293K				Неприводимые представления
F (ТГц)			Расчетная ИК Интенсивность	
Расчет	Эксперимент	KP		
-	0,928	0,92	-	Межслойная
1,004	1,019	1,01	0,78	A'
1,149	-	-	0,15	A''
1,484	1,45	1,45	2,78	A'
T=80K				Неприводимые представления
F (ТГц)			Расчетная ИК Интенсивность	
Расчет	Эксперимент	KP		
-	не исслед.	не исслед.	-	Межслойная
1,040	1,078	не исслед.	0,76	A'
1,136	-	-	0,22	A''
1,549	не исслед.	не исслед.	3,47	A'

раметров решетки при $T=80\text{K}$ (Таблица 4). Эти колебательные моды можно охарактеризовать как поступательные и либрационно-вращательные движения целых молекулярных фрагментов в элементарной ячейке в разных направлениях. Колебания конструкции при $T=293\text{K}$ идентичны.

Особенностью сопоставления экспериментальных и модельных данных является следующий факт. Было определено, что данные, полученные в результате компьютерной симуляции в рамках выбранного DFT-моделирования, не содержат резонанса, соответствующего пику поглощения вдоль выделенного направления Y (0,93 ТГц при 293К). Выдвигается гипотеза, что это может быть связано с ограничениями выбранной модели, не учитывающей ярко выраженную «квази-слоистую» структуру кристалла GUNP. Она не является «классической» 2D-структурой, построенной из атомных слоев, однако в ней хорошо видны квазидвумерные слои, образованные полуорганическими молекулами гуанилфосфитмочевины, выстраивающиеся в форму «елочки» (Рис. 3.7). Особенностью слоистых кристаллов является появление так называемых межслойных дышащих и сдвиговых фононных мод, которые связаны со сложным относительным движением цельных слоев. В литературе описаны многочисленные примеры таких структур (графит и графен [208; 209]; MoS_2 и WSe_2 [210]). Однако для сложных

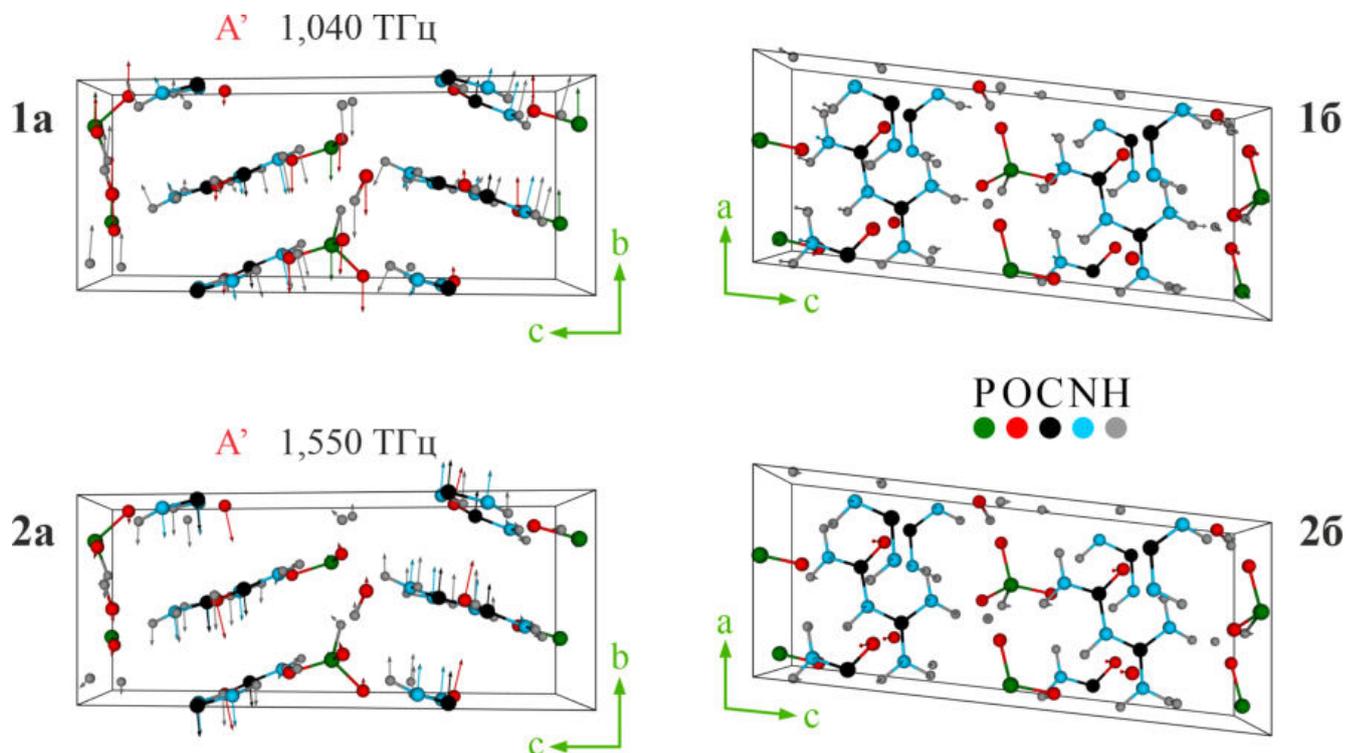


Рисунок 3.7 — Визуализация низкочастотных колебательных мод с симметрией A' кристалла GUHP при температуре 80К. Зеленым обозначены кристаллографические оси abc . 1а, 1б представляют режим на частоте 1,040 ТГц для плоскостей кристалла среза a и b соответственно. 2а, 2б представляют режим на частоте 1,550 ТГц для плоскостей кристалла среза a и b соответственно.

молекулярных кристаллов такие режимы пока не наблюдались. Мы предполагаем, что КР- и ИК-активные моды на 0,93 ТГц соответствуют межслоевым фоннным колебаниям, которые выражаются в коллективном движении слоев навстречу друг к другу (дыхание) или параллельно друг другу (сдвиг) и также определяются межмолекулярными связями.

3.3 Поляризационное-разрешенное комбинационное рассеяние света в молекулярном кристалле GUHP

Для более детального понимания природы ИК-активных фоннных мод кристалла GUHP колебательные моды исследуются с помощью поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния при температурах 293К и 80К. Для эффективного подавления засветки в низкочастотной области комбинационного смещения была выбрана схема с детектированием под прямым углом относи-

тельно направления распространения возбуждающего излучения. Эксперименты проводились на системе TriVista777 Raman с лазером возбуждения на длине волны 532,1 нм, спектрально очищенном на предмонохроматоре [185].

В качестве объектов исследования выбираются три прямоугольных образца, две стороны которых ортогональны кристаллографическим осям b и c , а одна сторона почти ортогональна оси a (кристалл обладает моноклинной сингонией, поэтому кристаллографическая система не является ортогональной). Типичный размер составляет $12 \times 8 \times 5$ мм³, при соответствующем обозначении $a^* \times b \times c$. Здесь ось a^* ортогональна осям c и b , так как ось a образует с осью c угол $96,5^\circ$ (Рис. 3.3). Результатами измерения поляризованного комбинационного рассеяния в кристалле GUNP являются данные спектров, обозначаемые в соответствии с номенклатурой Порто [211]. Например, спектр $a(bc)d$ означает: направление распространения падающего света (k_i) вдоль оси a^* , направление поляризации падающего света (E_i) вдоль оси b , направление поляризации рассеянного света (E_s) — по оси c , направление распространения рассеянного света (k_s) — по оси d . Двенадцать конфигураций измерялись при двух температурах (293К и 80К): $c(ac)b$, $c(aa)b$, $c(ba)b$, $c(bc)b$, $a(ca)b$, $a(cc)b$, $a(bc)b$, $a(ba)b$, $a(ba)c$, $a(bb)c$, $a(cb)c$, $a(ca)c$.

Соотнесение фононов первого порядка в центре зоны Бриллюэна, в точке Γ , выполняется с помощью факторно-группового анализа на основе приведенных выше кристаллографических данных. Неприводимые представления классифицируют [212] моды колебаний этой системы в следующем 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 комбинационно- и инфракрасно-активными. Данное свойство играет существенную роль в возможности генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP, обусловленной именно описываемыми фононными резонансами.

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 . Их тензоры комбинационного рассеяния должны удовлетворять следующему виду [213]:

$$A'(a^*, c) = \begin{pmatrix} p & 0 & q \\ 0 & l & 0 \\ q & 0 & m \end{pmatrix} \quad A''(b) = \begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Типы фононов (A' или A'') этих мод определяются независимо и идентичны для результатов как расчетов, так и экспериментов.

С помощью данных поляризованного комбинационного рассеяния света можно получить тензоры комбинационного рассеяния для соответствующих мод и, таким образом, определить типы фононов. Благодаря особенностям симметрии комбинационный тензор также определяет возможную поляризацию возбужденного фонона [211]. В связи с этим необходимо учитывать закон сохранения импульса в процессе комбинационного рассеяния (закон сохранения энергии априори учитывается при анализе спектров комбинационного рассеяния):

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{q}_{ph}, \quad (3.8)$$

где \mathbf{k}_i - волновой вектор падающей волны, \mathbf{k}_s - волновой вектор рассеянной волны, а \mathbf{q}_{ph} - волновой вектор фонона. На Рис. 3.8 представлен закон сохранения импульса для двенадцати выбранных конфигураций.

Таким образом, большинство мод A' и A'' являются смешанными продольными (ЛО) и поперечными (ТО), тогда как моды A'' для конфигураций $a(ba)c$ и $a(cb)c$ являются чистыми ТО-фононными модами. Как хорошо видно на Рис. 3.9 из сравнения спектров КР при комнатной температуре, соответствующих элементу f тензора КР $A''(b)$, имеются два количественно (по числу пиков) близких спектра $c(ba)b$ и $a(ba)b$ и отличающийся спектр $a(ba)c$. Для конфигураций $c(ba)b$ и $a(ba)b$ методом Лоренцевой аппроксимации найдено 18 пиков, тогда как для $a(ba)c$ — только 14: линии на $\sim 87, 119, 175$ и 436 см^{-1} исчезают. Полученные результаты означают, что остальные комбинационные моды, не входящие в эту группу, строго связаны с поляризацией ТО-фононных мод с поляризацией вдоль оси b .

Для тензорного элемента e можно выделить некоторую особенность спектра конфигурации $a(cb)c$ по отношению к геометриям $c(bc)b$ и $a(bc)b$. Количественно $a(cb)c$ имеет некоторые отличия от $c(bc)b$ и $a(bc)b$: значительно изменяется соотношение между модами 120 и 128 см^{-1} ; моды 141 и 446 см^{-1} исчезают; мода 106 см^{-1} перемещается на 113 см^{-1} (Рис. 3.9).

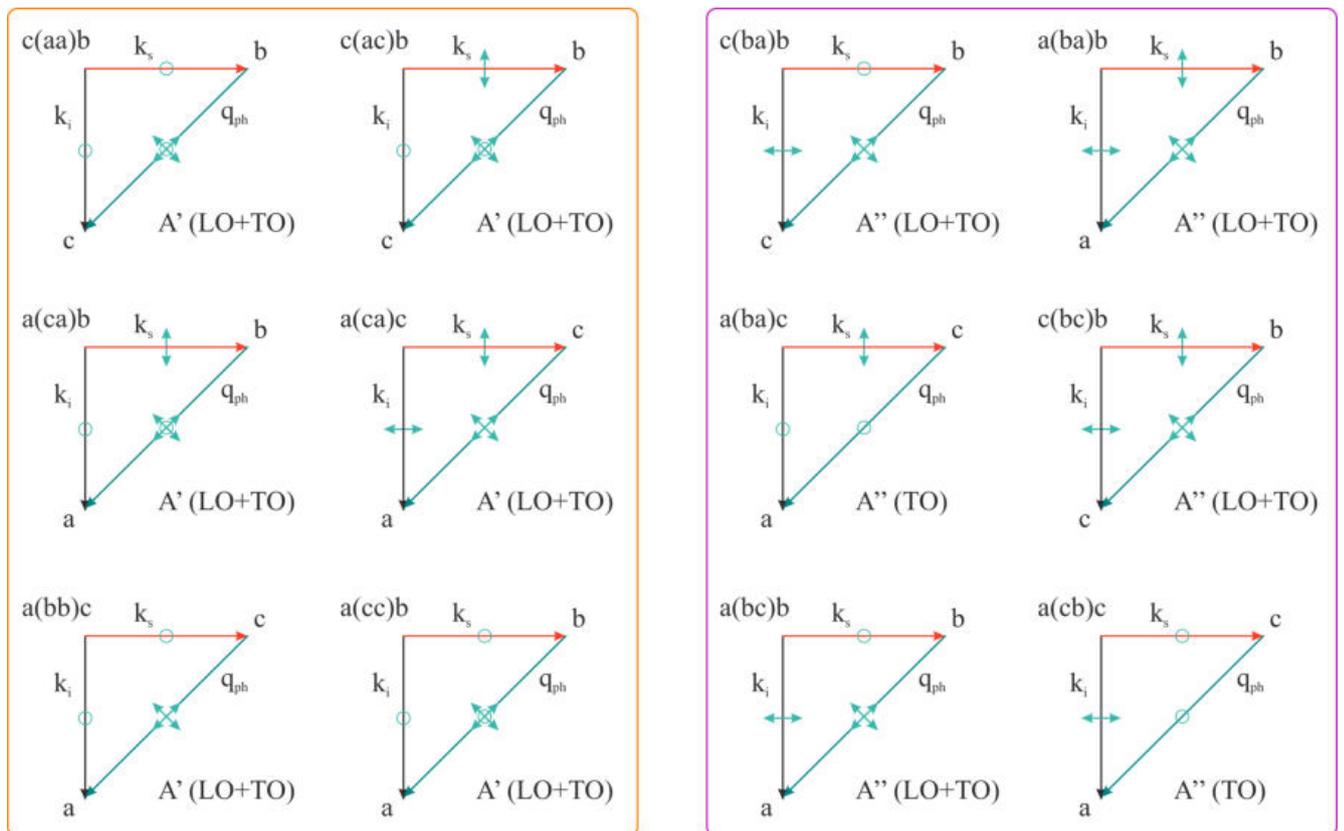


Рисунок 3.8 — Закон сохранения импульса для двенадцати выбранных конфигураций экспериментов по поляризованному комбинационному рассеянию. Черные стрелки представляют волновой вектор падающей волны, красные – рассеянной, зеленые – фонон. Перекрестные стрелки на стрелках волнового вектора фонона представляют собой пространственную компоненту фононной поляризации.

Для моды A' все спектры КР представляют собой суперпозицию LO- и ТО-фононных мод (иногда отсутствует поляризация поперечной составляющей вдоль оси b - $a(ca)c$, $a(bb)c$). Интерес представляют три спектра, изображенные на Рис. 3.10, соответствующие элементу q тензора комбинационного рассеяния (с учетом симметрии тензора): $c(ac)b$, $a(ca)b$, $a(ca)c$. Несмотря на участие одного и того же элемента тензора, спектры количественно различаются из-за разного направления распространения фононов. Разный импульс фонона определяет разный вклад одних и тех же колебательных мод в его проекцию. Соответственно относительная интенсивность пиков различается для этих трех геометрий. Интересно, что количество характерных интенсивных мод не меняется, но меняется относительная интенсивность. Например, присутствует явная разница в спектральной области $400\text{-}500\text{ см}^{-1}$.

Для изучения температурной динамики комбинационного отклика те же конфигурации исследуются при 80 К с использованием криостата замкнутого цик-

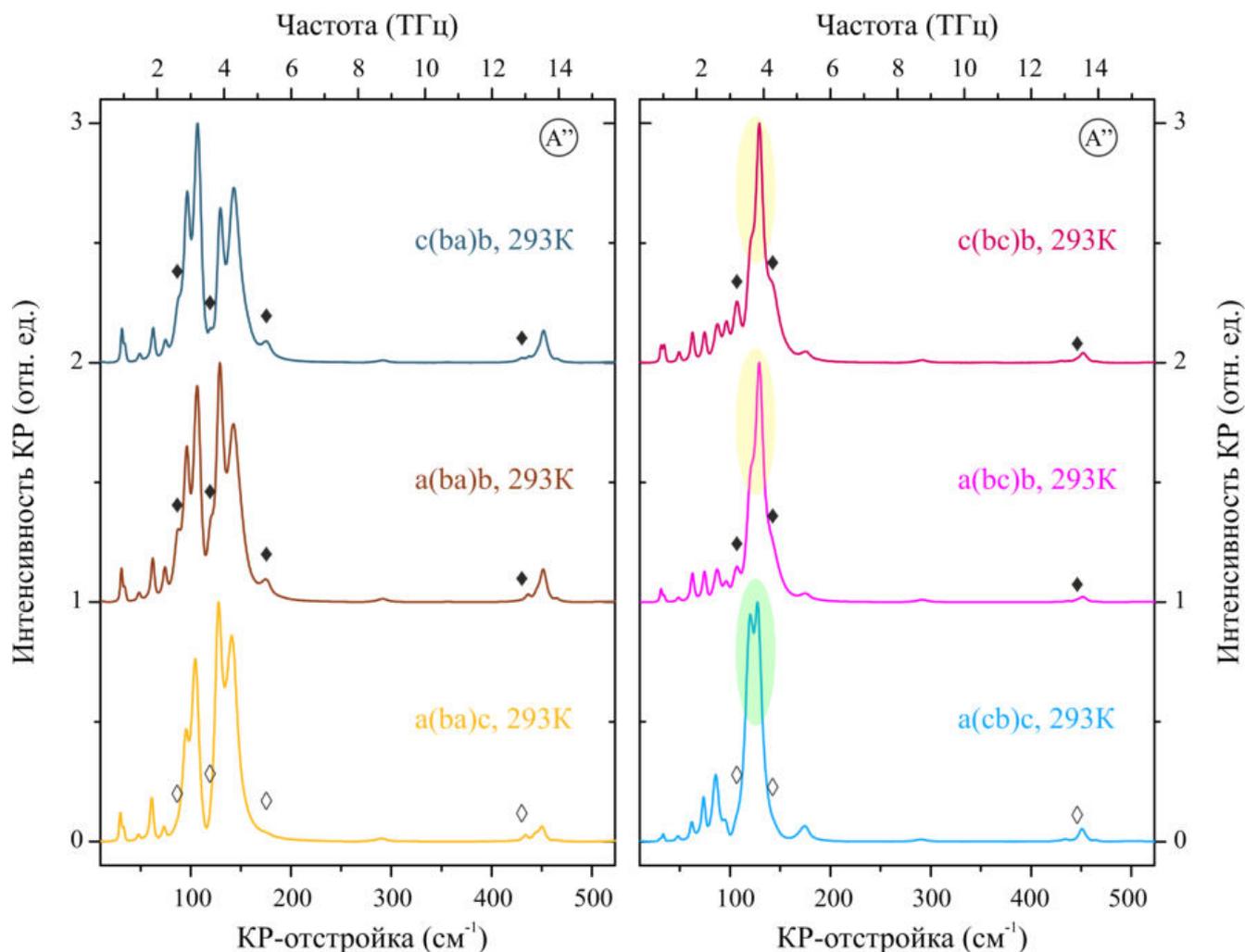


Рисунок 3.9 — Поляризованные спектры комбинационного рассеяния образца GUNP. Ромбами отмечены моды, представленные для тензорного элемента f только в $c(ba)b$ и $a(ba)b$ и отсутствующие в $a(ba)c$, а для тензорного элемента e только в $c(bc)b$ и $a(bc)b$ и отсутствующие в $a(cb)c$. Заштрихованная область подчеркивает изменение соотношения пиков на 120 и 128 см^{-1} для элемента тензора e .

ла. Основные особенности спектров при комнатной температуре сохраняются при 80K , но проявляются и очевидные различия. Большинство идентифицированных пиков в низкочастотной области претерпевают синее смещение в область больших частот (особенно для моды A'' , антисимметричной относительно плоскости симметрии σ – плоскость (010)). Это можно объяснить на основе знаний о температурной динамике кристаллической структуры GUNP [204]. При охлаждении решетки GUNP длины внутримолекулярных ковалентных связей увеличиваются, а длины водородных связей (точнее, расстояния между донорами и акцепторами, участвующими в водородных связях) уменьшаются. Как мы дальше увидим из моделирования DFT, низкочастотная область спектров КР в кристалле GUNP ниже $\sim 500\text{ см}^{-1}$ определяется межмолекулярными и частично внутримолекулярными

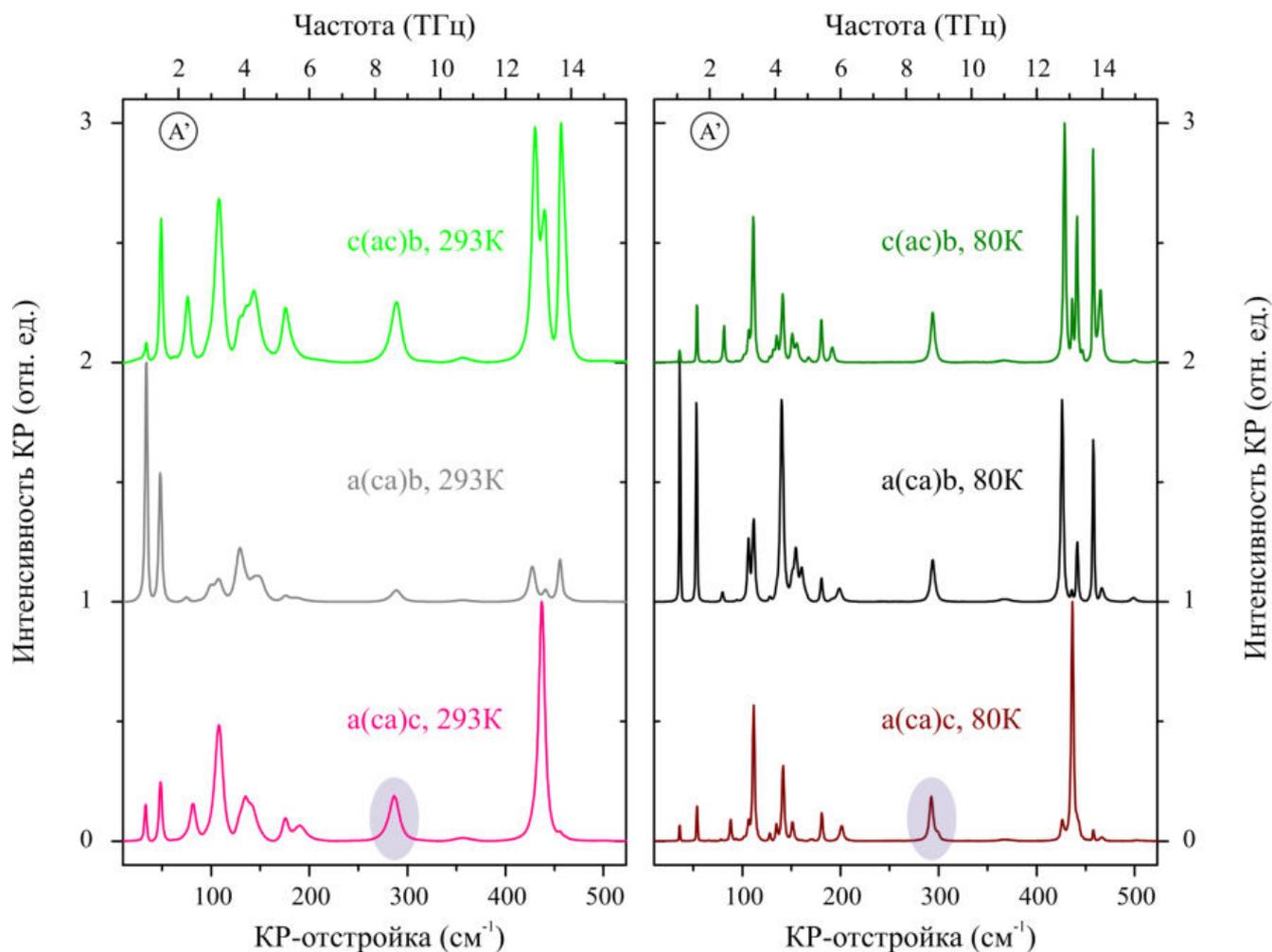


Рисунок 3.10 — Спектры поляризованного комбинационного рассеяния образца GUNP в конфигурациях $c(ac)b$, $a(ca)b$ и $a(ca)c$ при двух температурах. Заштрихованная область подчеркивает расщепление моды на $\sim 290 \text{ см}^{-1}$ в конфигурации $a(ca)c$ при охлаждении до 80К.

либрационными и деформационными колебаниями молекул решетки, которые, в свою очередь, почти полностью определяются водородными связями. Таким образом, можно предположить, что большинство высокочастотно-смещенных фононных пиков в низкочастотной терагерцовой области спектра определяется преобладающим вкладом водородных связей.

В конфигурации $a(ca)c$ при охлаждении до 80К расщепляется мода $\sim 290 \text{ см}^{-1}$. В общем случае количество пиков и соотношение их амплитуд определяется тензором комбинационного рассеяния для каждой поляризационной конфигурации эксперимента, что дает разные интенсивности для разных колебательных линий. Тем не менее, подводя итоги сравнения спектров КР как для разных ориентаций, так и для разных температур, можно сделать вывод, что на результат влияют и факторы реализации эксперимента. Количество мод

в некоторых конфигурациях увеличилось, что частично можно объяснить, с одной стороны, обнаружением малоинтенсивных и низкодобротных колебаний, неразрешаемых при комнатной температуре из-за теплового фона, а с другой стороны, некорректной схемой эксперимента, приводящей к видимости вклада других конфигураций.

Таблица 5 — Экспериментальные и модельные данные резонансов комбинационного рассеяния в кристалле GUNP.

№	Эксп. F , см^{-1} $c(aa)b$, $c(ac)b$, $a(ca)b$ $a(ca)c$, $a(bb)c$, $a(cc)b$		Средн. эксп. F , см^{-1}		Расчет. F , см^{-1}		Мода
	293К	80К	293К	80К	293К	80К	
4	33,7, 33,6, 33,4 33,1, 33,2, 33,5	36,0, 36,1, 36,2 36,1, 36,3, 36,2	$33,42 \pm 0,23$	$36,10 \pm 0,20$	33,41	34,50	A'
6	48,9, 48,9, 47,8 48,4, 48,3, 47,8	53,7, 53,7, 53,2 53,8, 53,9, 53,2	$48,35 \pm 0,50$	$53,60 \pm 0,30$	49,51	51,80	
23	175,7, 176,5, 175,1 175,7, Nd, 175,4	180,4, 180,6, 180,7 181,0, Nb, 180,7	$175,7 \pm 0,6$	$180,5 \pm 0,3$	177,6	179,2	
29	288,5, 288,5, 288,2 286,5, 288,4, 288,3	294,0, 294,1, 294,1 292,7/299,2, 295,0, 294,1	$288,1 \pm 0,8$	$294,5 \pm 0,8$	310,0	310,5	
33	440,6, 440,4, 440,5 437,0, 439,4, 440,8	441,1, 441,2, 441,5 441,0, 441,0, 441,5	$439,8 \pm 1,5$	$441,2 \pm 0,3$	440,0	441,5	
36	456,5, 456,6, 455,3 455,9, 454,7, 455,3	457,7, 457,7, 457,8 457,9, 457,9, 457,8	$455,7 \pm 0,8$	$457,8 \pm 0,1$	462,0	462,4	
37	460,1, 460,3, Nd Nd, 461,9, Nd	465,0, 465,1, 467,0 466,4, 467,4, 467,1	$461,0 \pm 1,0$	$466,0 \pm 1,0$	464,1	466,6	
№	Эксп. F , см^{-1} $c(ba)b$, $a(ba)b$, $a(ba)c$ $c(bc)b$, $a(bc)b$, $a(cb)c$		Средн. эксп. F , см^{-1}		Расчет. F , см^{-1}		Мода
	293К	80К	293К	80К	293К	80К	
5	31,5, 30,5, 29,8 31,5, 30,9, 30,3	31,1, 31,3, 31,3 31,1, 31,3, 31,2	$30,8 \pm 0,7$	$31,2 \pm 0,1$	38,1	38,0	A''
	34,4, 33,1, 32,3 34,4, 34,1, 33,4	36,2, 36,4, 36,3 36,2, 36,3, 36,2	$33,6 \pm 0,9$	$36,3 \pm 0,1$			
	49,1, 48,2, 48,1 49,2, 48,2, 48,1	53,7, 53,4, 53,8 53,8, 53,4, 53,7	$48,5 \pm 0,6$	$53,6 \pm 0,2$			
7	62,5, 61,8, 61,1 62,6, 62,2, 61,9	65,5, 65,6, 65,7 65,6, 65,6, 65,6	$62,0 \pm 0,6$	$65,6 \pm 0,1$	66,6	68,6	
8	75,0, 74,0, 73,3 74,5, 74,2, 73,6	78,2, 78,2, 78,4 78,2, 78,2, 78,2	$74,1 \pm 0,7$	$78,2 \pm 0,1$	77,4	79,5	

Продолжение таблицы 5

№	293К	80К	293К	80К	293К	80К
10	87,6, 86,3, Nd	94,2, 94,2, 94,1	86,7±0,8	94,1±0,2	94,5	97,4
	87,3, 86,7, 85,8	94,2, 94,1, 93,8				
	96,4, 95,7, 95,3 96,3, 95,7, 94,6	101,6, 101,6, 101,9 101,8, 101,7, 101,3	95,7±0,7	101,6±0,3		
11	106,8, 106,2, 104,7	110,6, 110,6, 110,1	106,0±0,9	110,4±0,3	107,0	109,9
	106,6, 105,7, Nd	110,6, 110,6, 110,1				
13	120,0, 119,2, Nd	127,9, 127,8, 128,3	119,9±0,5	128,0±0,2	115,1	117,8
	120,5, 120,1, 119,6	127,9, 127,8, 128,0				
15	129,6, 128,6, 127,8	135,0, 135,1, 135,0	128,7±0,8	135,0±0,1	135,4	136,8
	129,3, 128,8, 127,8	135,1, 135,1, 134,9				
30	291,5, 290,9, 290,0	296,6, 296,7, 296,6	290,9±0,6	296,5±0,3	314,6	315,0
	291,4, 291,1, 290,4	296,5, 296,7, 296,0				
34	446,3, 446,0, 444,2	446,5, 446,5, 445,8	445,8±0,9	446,3±0,3	443,2	444,9
	446,2, 446,1, Nd	446,4, 446,5, Nd				
35	452,0, 451,3, 450,4	453,3, 453,3, 453,3	451,4±0,7	453,3±0,1	458,8	460,0
	452,1, 451,7, 450,9	453,3, 453,4, 453,2				
38	465,7, 465,0, 464,4	468,2, 468,4, 468,2	465,0±0,4	468,2±0,1	467,6	469,3
	465,4, 464,8, 464,7	468,1, 468,3, 468,2				

Для полного описания колебательных мод GUNP их колебательные свойства были смоделированы в рамках DFT и сопоставлены с экспериментальными данными. Волновые числа экспериментальной и теоретической комбинационных мод хорошо согласуются, хотя прямое сравнение их интенсивностей может проводиться только качественно из-за экспериментальных особенностей в каждом конкретном измерении. Сравнивая теоретические и экспериментальные моды КР, их можно сопоставить. Эти результаты представлены в Таблице 5. Стоит уточнить, что в Таблицу 5 включены пики, которые нашли совпадение в модельных данных. В действительности существуют устойчивые пики, которые не проявляются при моделировании (например, пики на $\sim 360 \text{ см}^{-1}$ могут являться обертоном моды № 23).

Наиболее необычной является низкочастотная область мод симметрии A'' . Линии ~ 50 и 34 см^{-1} предположительно могут быть следствием просачивания соответствующих мод симметрии A' или разностными тонами между двумя высокочастотными модами. Ранее самой низкочастотной Y -моды на 31 см^{-1} мной была приписана природа т.н. дышащей и сдвиговой межслойных мод из-за квазислоистой «елочной» структуры кристалла GUNP [204]. Если обратить внимание на

терагерцовый спектр поглощения, представленный на Рис. 3.11, то именно этой частоте соответствует пик поглощения Y .

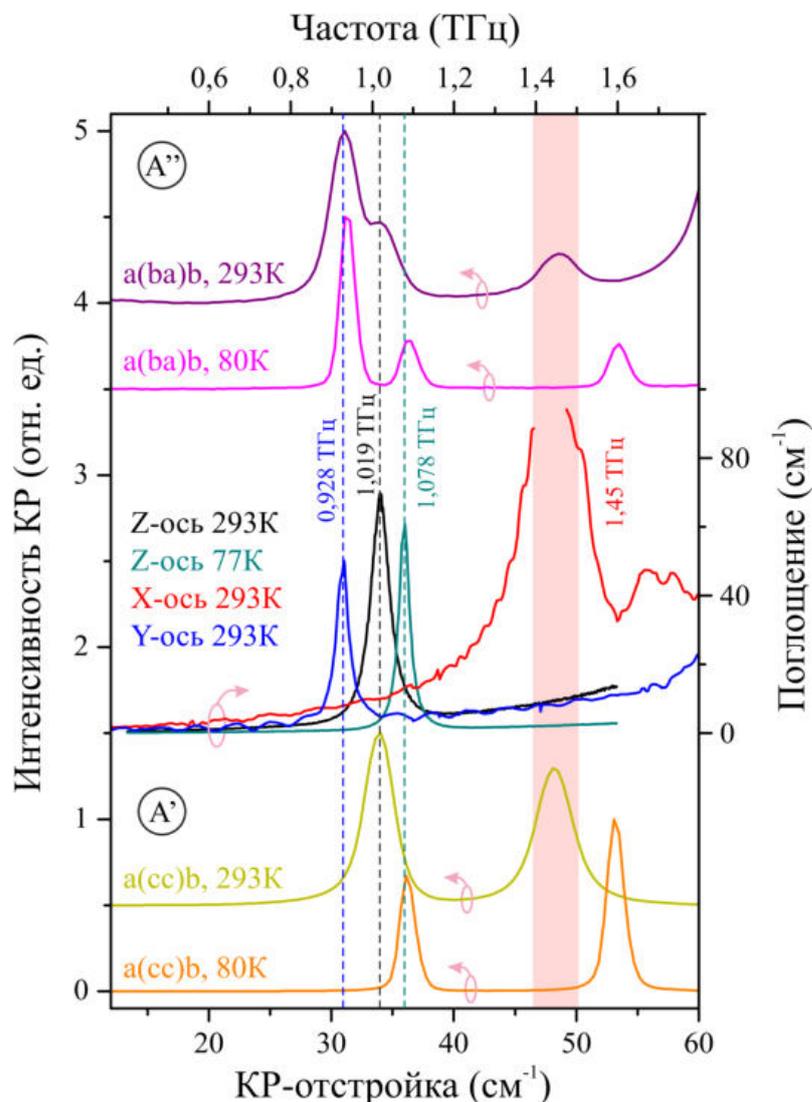


Рисунок 3.11 — Спектры поглощения и комбинационного рассеяния для двух температур в разных конфигурациях. Результаты для двух температур (293К и 77/80К) представлены только для спектра КР и спектра поглощения по оси Z . Для оси X и оси Y представлены спектры поглощения при комнатной температуре.

Моделирование динамики колебаний кристаллической решетки позволило сделать следующие качественные выводы. До $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ все колебания в кристалле GUNP являются либрационно-поступательными (Рис. 3.12) - молекула либо изгибается, либо вращается на водородных связях. Выше 500 см^{-1} начинаются внутримолекулярные либрационные колебания, в которых только часть молекулы колеблется вокруг определенного локального центра равновесия. Выше $\sim 1800 \text{ см}^{-1}$ уже начинаются деформационные колебания между атомами на ковалентных внутримолекулярных связях. И, наконец, выше $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ преобла-

дают валентные колебания. Это также хорошо видно на характере температурного сдвига пика: резонансы, соответствующие колебаниям на водородных связях, испытывают синее частотное смещение, в то время как высокочастотные колебания, за которые преимущественно ответственны внутримолекулярные связи, испытывают красный сдвиг (см. Приложение А). На Рис. 3.12 представлены две моды молекулярных смещений для примера визуализации внешнемолекулярных колебаний.

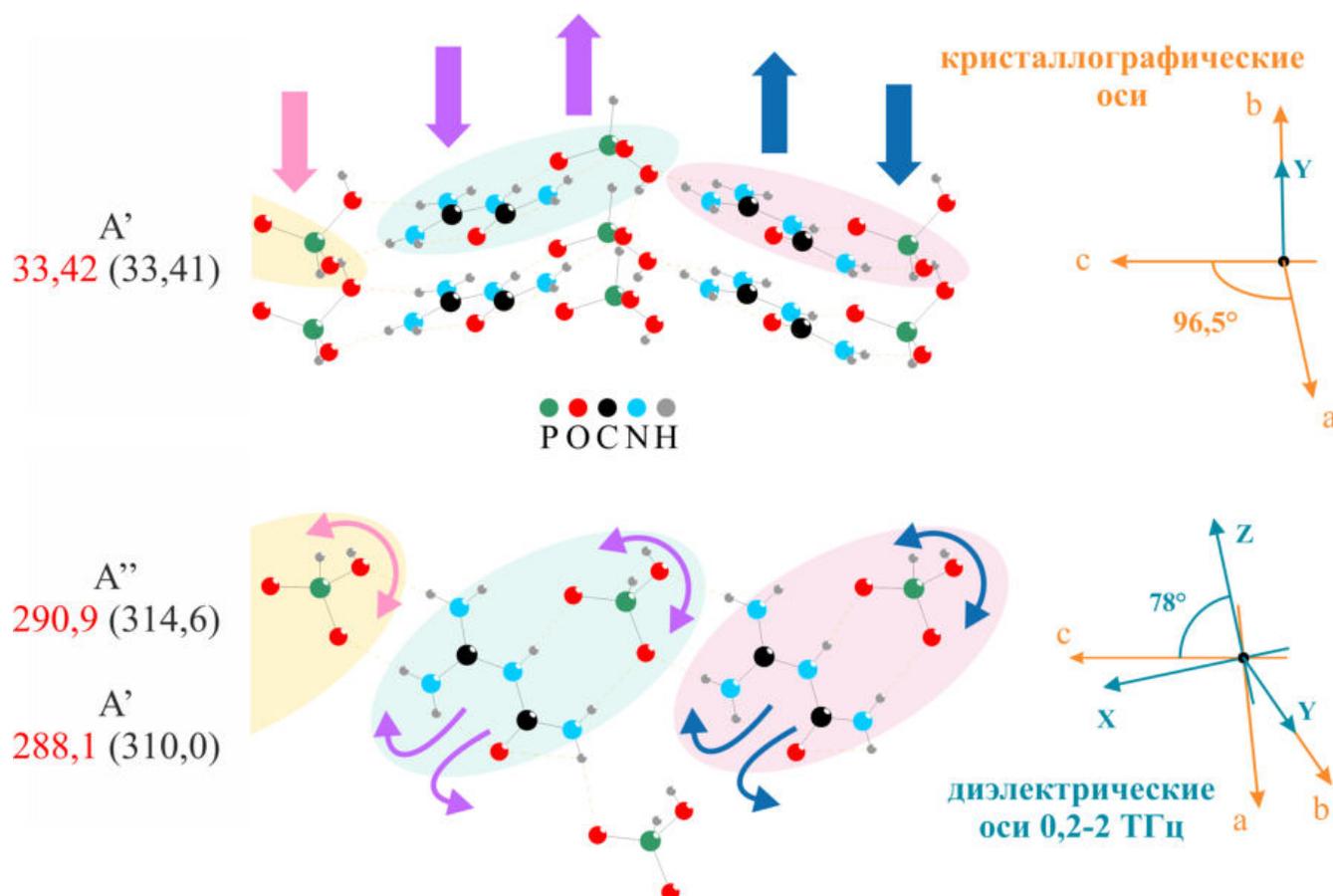


Рисунок 3.12 — Визуализация трех внешних мод молекулярных колебаний в кристалле GUHP. Верхняя представляет собой поступательные молекулярные колебания вдоль направления оси b . А нижняя представляет собой молекулярные либрации в проекции плоскости ac . Оси справа показывают кристаллографические (abc) и диэлектрические оси (XYZ). Цифры слева — экспериментально измеренные (красным цветом) и рассчитанные (черным цветом) значения энергий фононов (см^{-1}) при температуре 293К.

На Рис. 3.13 показаны расчетные дисперсионные кривые фононной подсистемы вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна и фононная плотность состояний (PDOS) для GUHP до 523 см^{-1} . Расширенные характеристики фононной зонной структуры до $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ можно найти в Приложении А.

Распределение плотности состояний хорошо согласуется с экспериментально полученными спектрами КР: большая заселенность наблюдается на частотах от 20 до 220 см^{-1} , а также от 400 до 500 см^{-1} , при этом между этими областями также имеется особенность, аналогичная таковой в отклике КР при $\sim 300 \text{ см}^{-1}$.

Полная Таблица данных, экспериментальные и смоделированные спектры КР находится в Приложении А.

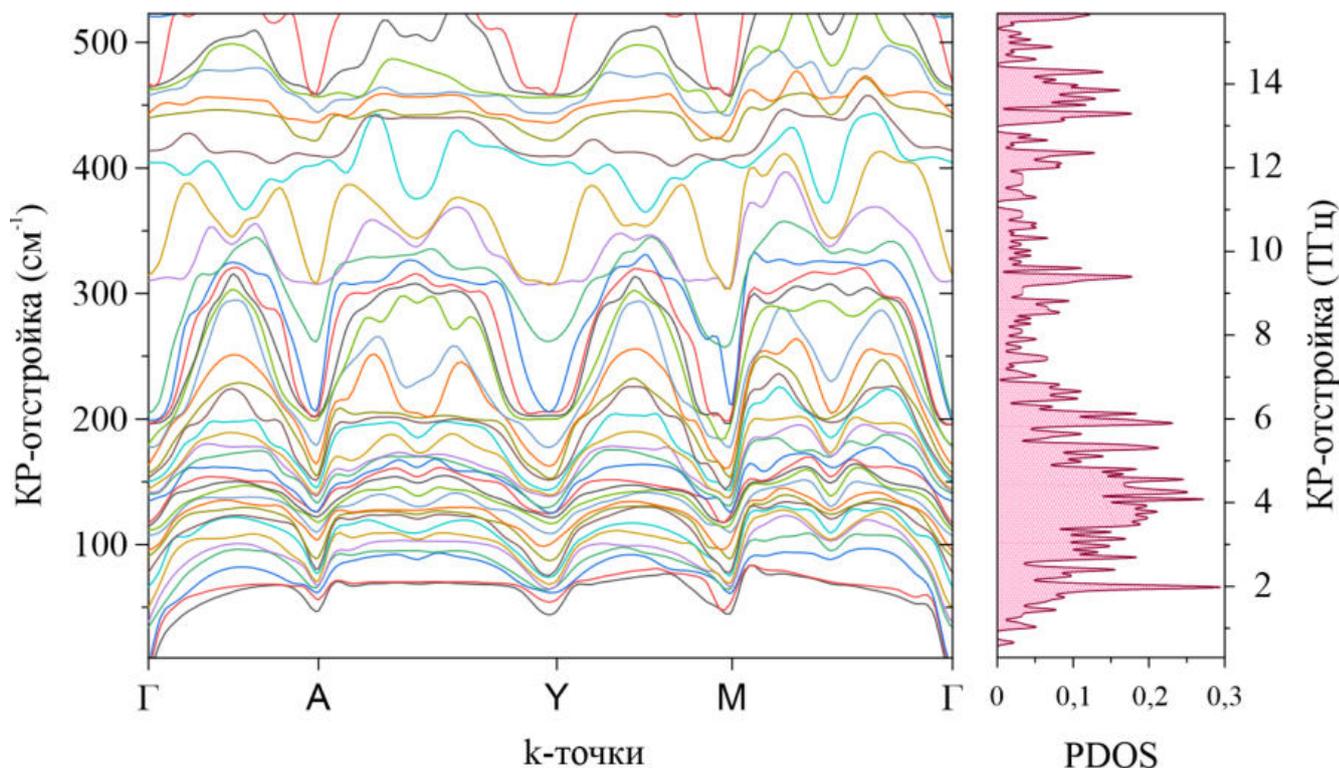


Рисунок 3.13 — Рассчитанные фоновые дисперсионные кривые вдоль высоко-симметричных направлений зоны Бриллюэна и фоновая плотность состояний (PDOS) для GUNP при комнатной температуре.

3.4 Выводы по результатам главы 3

В терагерцовом диапазоне частот кристалл GUNP демонстрирует резонансный характер пропускания, выражающийся в наличии сильно добротных пиков поглощения, частота и ширина которых селективна и определяется ориентацией кристалла. Природа такого резонансного отклика является фоновой и, исходя из данных рентгеноструктурного анализа решетки монокристалла и моделирования методом DFT, определяется динамикой колебаний решетки на межмолекулярных

водородных и Ван-дер-Ваальсовых связях. Это также было подтверждено исследованием температурной динамики данных резонансов, которая выражалась в смещении пиков поглощения в высокие частоты при охлаждении: именно водородные связи при понижении температуры кристалла уменьшались в длине в отличие от ковалентных внутримолекулярных связей, а значит увеличивали свою нормальную частоту колебаний. По правилам отбора для пространственной группы Cc в кристалле GUNP все колебательные моды являются одновременно ИК- и КР- активными. Этот факт был подтвержден с помощью проведения поляризационно разрешенного КР-спектрального анализа. Было определено, что низкочастотная область спектров до 500 см^{-1} , в которой располагаются КР- и ИК- активные резонансы, характеризуется внешнемолекулярными колебаниями либрационно-поступательного характера. Также по результатам сопоставления смоделированных и экспериментальных данных была выдвинута гипотеза, что резонансный пик для выделенного направления Y относится к межслойным колебаниям решетки типа «дышащих» и «сдвиговых» мод. Подобный характер свойственен для слоистых структур, что вписывается в нашу гипотезу, т.к. в кристалле GUNP молекулярные слои выстраиваются в слоистую «елочную структуру».

Кристалл GUNP обладает широким окном прозрачности в диапазоне длин волн от 300 до 1500 нм, что является существенным преимуществом перед стандартными терагерцовыми молекулярными кристаллами, такими как красные DAST, DSTMS, OH1 и желтый BNA. В результате моделирования DFT было получено, что ширина электронной запрещенной зоны в кристалле GUNP соответствует длине волны ~ 166 нм, что означает значительную вероятность возбуждения динамики только связанных носителей заряда при длинах волн возбуждения из видимого и БИК диапазона. Добротность колебательных мод в кристалле GUNP на терагерцовых частотах составляет порядка 10-20 при температуре 293К, что уже на порядок больше, чем известная мода для кристалла DAST на 1 ТГц. При охлаждении до криогенных температур добротность колебательных мод возрастает до ~ 70 . Все выше сказанное вместе с теоретическим обоснованием, выдвинутым в Главе 1, делает кристалл GUNP потенциально эффективным источником терагерцового излучения, механизм генерации которого сильно обусловлен динамикой колебательной подсистемы молекулярной решетки.

Глава 4. Механизм и спектральные особенности генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP

4.1 Введение

Нелинейно-оптические кристаллы [52] хорошо известны как источники широкополосного терагерцового излучения. При взаимодействии фемтосекундного излучения с такими кристаллами за счет ОБ [11] или, другими словами, ГРЧ [47] на различных спектральных компонентах фемтосекундного лазерного импульса происходит генерация широкополосного терагерцового излучения. Обычно эти процессы вызываются быстрым нелинейно-оптическим откликом связанных электронов [214]. Помимо сказанного, наличие медленных фононных мод всегда считалось негативным фактором, усиливающим пассивное поглощение терагерцового излучения, генерируемого в кристалле [215]. Возможность получения вынужденного излучения в газовой среде впервые была предсказана Николаем Басовым и Александром Прохоровым [216], что в дальнейшем привело к созданию газовых [217] и твердотельных мазеров [218]. Впоследствии аналогичные эффекты изучались в нелинейных средах [219] и в виде сверхизлучения [220]. В этих работах приводились аргументы в пользу возможности получения вынужденного терагерцового излучения в кристаллических средах. В данной главе будут показаны экспериментальные результаты по изучению процессов генерации вынужденного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах, обусловленных возбуждением сильно добротной колебательной подсистемы решетки.

Преимущество молекулярных кристаллов по сравнению с ионными кристаллами заключается в том, что при добавлении или изменении определенной молекулярной группы, которая предсказуемо изменяет частоту колебаний молекулярной решетки (фононные колебания) [37; 221], она может тем самым изменять свойства вынужденного излучения. По сути, ультракороткий лазерный импульс передает свою энергию молекулярным колебаниям, сокращению и растяжению химических связей, из которых состоит молекулярный кристалл. В случае комбинационного рассеяния исходящие фотоны обладают начальной энергией, уменьшенной на энергию колебаний. Сигналы, генерируемые при

вынужденном рассеянии, имеют узкую спектральную ширину и хорошо коллимированы [222]. Если оптические фононные моды одновременно являются комбинационно- и инфракрасно-активными, то это приведет к добавлению к общим каналам релаксации мод еще одного канала, связанного с излучением в виде дипольного излучения. Кроме того, если время действия стимулирующего лазерного импульса τ слишком мало по сравнению с периодом затухания $1/\delta$ колебательной системы, т.е. $1/\delta \gg \tau$, то после окончания действия импульса фононная система кристалла колеблется как свободная с частотой колебаний $\omega^2 = \omega_0^2 - \delta^2$, соответствующей частоте собственных молекулярных колебаний ω_0 , и параметром затухания δ [223].

Итак, в данной главе экспериментально демонстрируется возможность получения такого излучения, критически фононно-связанного, в молекулярных кристаллах. Полученные данные позволили построить модель генерации терагерцового излучения на основе резонансного как КР, так и ИК активного колебательного отклика высокодобротной молекулярно-кристаллической среды. Показано, что стимулированное терагерцовое излучение в молекулярном кристалле может генерироваться поляризационно-селективно, с одной стороны, одновременным возбуждением нелинейных процессов второго и третьего порядка, а с другой стороны, баллистическим возбуждением свободного затухающего дипольного осциллятора.

4.2 Генерация терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP: Фазовое согласование, некритичное к длине волны возбуждающего излучения

Для исследования параметров генерации терагерцового излучения в кристаллических средах использовался терагерцовый спектрометр с временным разрешением, основанный на методе электрооптического детектирования, модифицированном заменой стандартного широкополосного излучателя на исследуемый источник. Были приготовлены образцы b -среза кристалла GUNP. Выбранные длины волн возбуждения 1325 и 797 нм попадают в окно прозрачности. Кристалл возбуждался волной накачки, поляризованной вдоль диэлектрической оси Z или X , терагерцовое излучение поляризационно выделялось с помощью терагерцового сеточного полиэтиленового поляризатора. Для уменьшения поглощения

терагерцового сигнала парами воды путь терагерцового импульса прокладывался в камере, заполненной газообразным азотом или сухим воздухом. Эксперименты по изучению свойств генерации терагерцового излучения в молекулярных кристаллах проводились для разных температур образцов от комнатной до криогенной.

В качестве механизма возбуждения процесса генерации терагерцовых многопериодных импульсов в высокочастотной молекулярной системе кристалла GUNP предлагается следующее рассмотрение. В правой части Рис. 4.1 показаны терагерцовые импульсы, генерируемые при температуре 10К в кристалле GUNP. Их отличительной особенностью является то, что их длительность составляет порядка нескольких сотен пикосекунд, что на 3 порядка превышает длительность возбуждающего их фемтосекундного лазерного импульса. Таким образом, мы предлагаем разделить процесс генерации на два временных периода, при смене которых механизм генерации терагерцового излучения несколько меняется. На первом этапе (*i*) длительностью в пару пикосекунд, сравнимой с длительностью лазерного импульса, будем описывать его как процесс трехволновой нелинейно-оптической ГРЧ как частный случай фсОВ с усилением в области частот колебательных резонансов. На втором этапе (*ii*), 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. С квантовой точки зрения, благодаря существованию комбинационного пути для возбуждения фононных резонансов в кристалле GUNP, лазерный импульс с высокой энергией фотона по сравнению с колебательным переходом переносит молекулярную систему на возбужденный колебательный уровень. Таким образом, инверсная населенность ударно создается в двухуровневой колебательной системе с разрешенным дипольным переходом, вынужденно релаксирующей с излучением терагерцовой волны. Весь процесс можно назвать Вынужденным терагерцовым излучением как частным случаем фсОВ, резонансный характер которого обусловлен возможностью комбинационного возбуждения дипольной генерации с колебательного уровня.

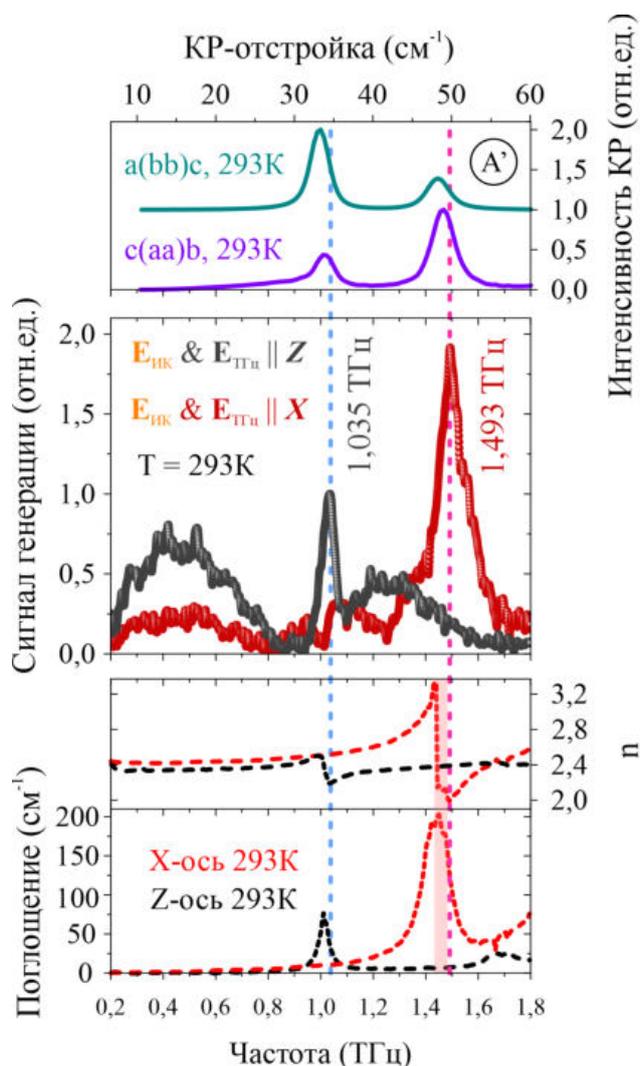


Рисунок 4.1 — Слева: Спектры комбинационного рассеяния, генерации и пропускания поля в терагерцовой области частот для осей Z и X в кристалле GUHP при 293K. Справа: Иллюстрация процессов генерации терагерцового излучения в кристалле GUHP при 10K.

На Рис. 4.1 показаны терагерцовые спектры пропускания и генерации, соответствующие оси Z и X , а также спектры комбинационного рассеяния $a(bb)c$ и $c(aa)b$ 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 GUHP пик на частоте $\sim 1,5 \text{ ТГц}$ соответствует X -линиям поглощения и комбинационного рассеяния так же, как это наблюдается для Z -моды на частоте $\sim 1 \text{ ТГц}$. Это означает, что механизм генерации терагерцового излучения в кристалле GUHP является универсальным, но строго чувствительным к анизотропии среды.

(i) На первом этапе процесса генерации для моделирования спектральных особенностей терагерцового излучения, генерируемого в кристалле GUHP в пер-

вый период времени, используется простой нелинейно-оптический формализм ГРЧ в диссипативной среде [214]. Для простоты введем следующие допущения: 1) все волны бесконечно плоские; 2) пренебрегаем истощением накачки; 3) нелинейная среда является полубесконечной с плоской границей раздела. Волновое уравнение для распространяющихся в нелинейно-оптической среде лучей можно тогда записать в следующем стандартном виде:

$$\begin{cases} \left[\Delta - \frac{\Omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{THz} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}, \Omega) = \frac{4\pi\Omega^2}{c^2} \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \Omega) \\ \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \Omega) = \tilde{\chi}^{(2)}(\Omega) : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_2) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_j) = \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega_j) e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{r} - i\omega_j t}. \end{cases} \quad (4.1)$$

Если мы учитываем поглощение, но не учитываем дифракцию, то в приближении медленно меняющихся амплитуд волновое уравнение можно упростить до:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial}{\partial L} + \alpha_{THz} \right) \mathcal{E}_{THz}(L, \Omega) = \frac{i2\pi\Omega^2}{c^2 k_{THz}} \mathcal{P}^{(2)}(\Omega) e^{i(k_1 - k_2 - k_{THz})L} \\ \mathcal{P}^{(2)}(\Omega) = \tilde{\chi}^{(2)}(\Omega = \omega_1 - \omega_2) : \mathcal{E}(\omega_2) \mathcal{E}^*(\omega_1) \end{cases} \quad (4.2)$$

Тогда мы получаем в качестве решения уравнение для амплитуды терагерцового поля, которое может быть представлено следующим образом:

$$\mathcal{E}_{THz}(L, \Omega) = \frac{i2\pi\Omega^2 \tilde{\chi}^{(2)}(\Omega) \mathcal{E}(\omega_1) \mathcal{E}^*(\omega_2) \left[e^{i(k_1 - k_2 - k_{THz})L} - e^{-\alpha_{THz}L} \right]}{c^2 k_{THz} \left[i(k_1 - k_2 - k_{THz}) + \alpha_{THz} \right]}. \quad (4.3)$$

В формуле (4.3) мы предполагаем, что все волны распространяются в направлении \mathbf{L} ; $\alpha_{THz} = \Omega \kappa_{THz} / c$ (κ_{THz} является коэффициентом экстинкции), где все параметры зависят от частоты $\Omega = 2\pi\nu$. Поскольку кристалл GUNP имеет окно прозрачности в видимой и БИК областях спектра, коэффициенты поглощения волн накачки в модели не учитываются.

Поскольку показатель преломления в терагерцовом диапазоне частот имеет аномальную дисперсию на правом склоне пика поглощения, знаменатель в приведенном выше выражении будет показывать пик эффективности в той же области, что по факту обуславливается фазовым согласованием процесса возбуждения среды фемтосекундным лазерным излучением. Помимо фактора синхронизма, существенную роль в генерации терагерцового излучения может играть усиление нелинейной восприимчивости второго порядка в спектральной области фононного резонанса. Решая совместно трехволновые уравнения для электромагнитных

волн и уравнение механических колебаний среды, выражение для $\tilde{\chi}^{(2)}(\Omega)$ можно представить в виде:

$$\tilde{\chi}^{(2)}(\Omega) = \chi^e \left[1 + \frac{\zeta}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma} \right], \quad (4.4)$$

где коэффициент $\zeta \sim \chi^R/\chi^e$ обозначает отношение вклада процессов комбинационного рассеяния к электронному. В результате амплитуда терагерцового поля может быть представлена следующим образом:

$$\begin{cases} |\mathcal{E}_{THz}(\Omega)| = \frac{2\pi\Omega\chi_{eff}^{(2)}(\Omega)|\mathcal{E}(\omega_1)||\mathcal{E}^*(\omega_2)|\sqrt{1-2\cos(\Delta kL)e^{-\alpha_{THz}L}+e^{-2\alpha_{THz}L}}}{cn_{THz}\sqrt{(k_1-k_2-k_{THz})^2+\alpha_{THz}^2}} \\ \chi_{eff}^{(2)}(\Omega) = |\tilde{\chi}^{(2)}(\Omega)| = \chi^e \frac{\sqrt{(\zeta(\Omega_0^2-\Omega^2)+(\Omega_0^2-\Omega^2)^2+(\Omega\Gamma)^2)^2+(\Omega\Gamma\zeta)^2}}{(\Omega_0^2-\Omega^2)^2+(\Omega\Gamma)^2} \end{cases}. \quad (4.5)$$

На Рис. 4.2а показаны спектры терагерцового излучения в режиме Z -моды (поляризация лазера ИК-накачки и терагерцового электрического поля направлены вдоль оси Z). Все спектры были нормированы по уровню пика Z -моды при комнатной температуре (293К). Из полученных данных видно, что при охлаждении кристалла GUNP спектральные характеристики генерируемого в нем излучения имеют аналогичную температурную динамику, что и спектральные характеристики ИК-пропускания и комбинационного рассеяния на терагерцовых частотах в кристалла GUNP. 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. Поскольку такое значительное увеличение амплитуды частотного пика генерации (в отличие от значительного уменьшения ширины пика) не может быть объяснено изменением спектральных характеристик терагерцового пропускания кристалла GUNP, можно сделать вывод о действительном наличии резонансного усиления нелинейности второго порядка и, соответственно, комбинационного механизма возбуждения процесса генерации терагерцовых импульсов. Следует отметить, что теоретические кривые на Рис. 4.2 построены с использованием выражения (1.7), полученного для нелинейного механизма (i). Несмотря на то, что при низкой температуре длительность генерируемого терагерцового импульса увеличивается на 2 порядка, характер пика терагерцового спектра также определяется резонансной

колебательной динамикой решетки и условиями синхронизма и, таким образом, также может быть описан аналогичной лоренцеподобной функцией.

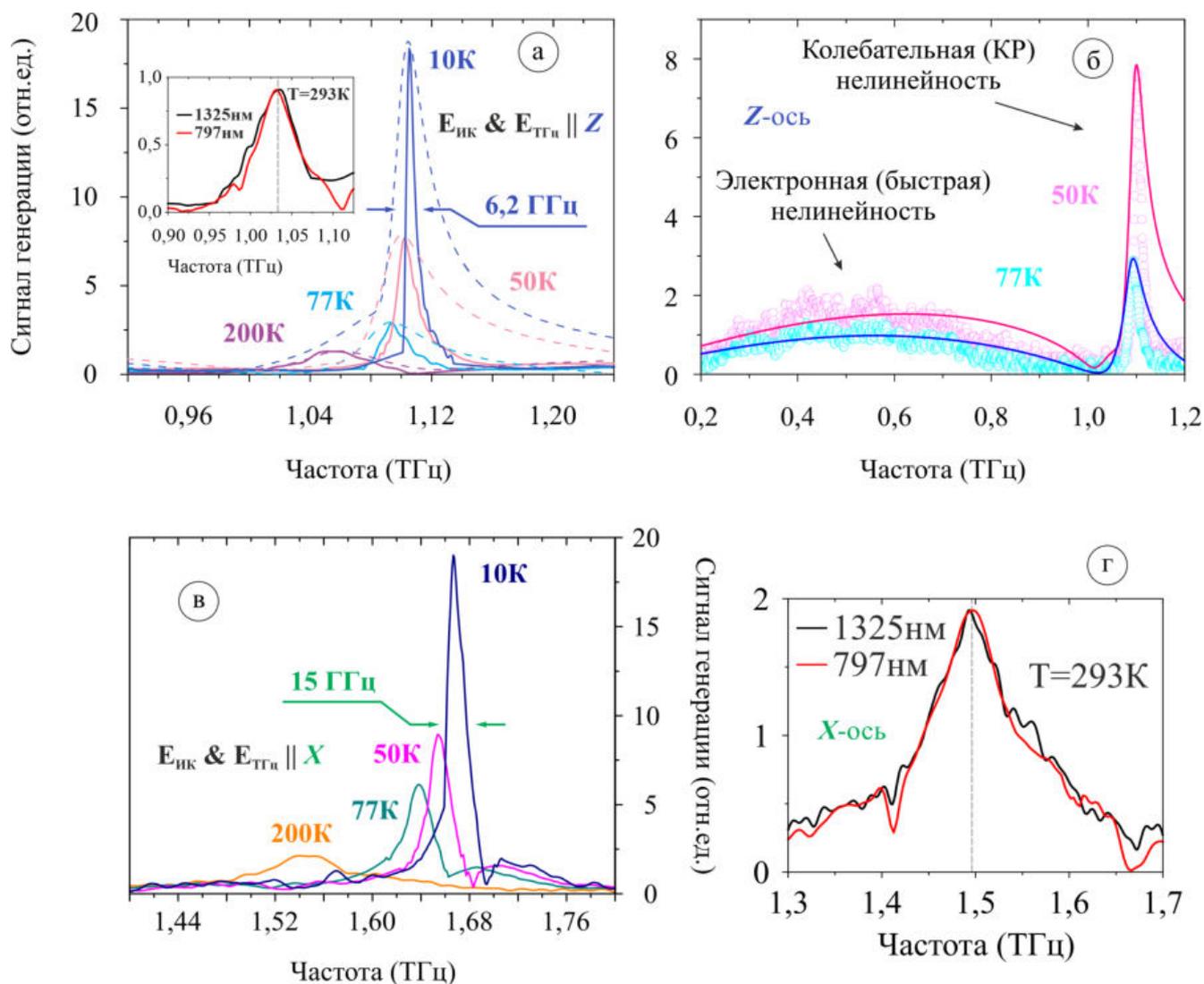


Рисунок 4.2 — (а) Спектры терагерцового поля для Z -моды при разных температурах. Длина волны накачки 1325 нм. Сплошные линии — экспериментальные данные; пунктирные - модельные кривые. На вставке показано сравнение спектров терагерцового излучения, генерируемого при 293К, для двух длин волн лазера накачки: 1325 нм и 797 нм. (б) Спектры терагерцового поля для Z -моды при 77К и 50К. Кружками показаны экспериментальные данные; сплошными линиями показана модельная кривая, построенная на основе выражения (4.5). (в) Спектры терагерцового поля для X -моды при разных температурах. Длина волны накачки 1325 нм. (г) Сравнение спектров терагерцового излучения, генерируемого вдоль оси X при 293К для двух длин волн лазера накачки: 1325 нм и 797 нм.

Также в эксперименте осуществлялась генерация терагерцового излучения вдоль оси X : рождающийся в такой конфигурации импульс обладает другими спектральными свойствами, напрямую определяемыми спектральными свойствами пропускания вдоль оси X . На Рис. 4.2в показаны спектры терагерцового излучения в режиме X -моды (ИК-накачка и терагерцовое электрическое поле поляризованы вдоль оси X).

В результате экспериментов с разными длинами волн источников получено, что из-за резонансного характера терагерцовых диэлектрических свойств, слабого поглощения и слабой дисперсии показателя преломления в видимой и БИК областях спектра (797, 1100-1500 нм) генерация терагерцового излучения в кристалле GUNP не зависит от длины волны возбуждающего лазера (вставка на Рис. 4.2а для направления Z и Рис. 4.2г для направления X), что означает фазовый синхронизм, некритичный к длине волны возбуждающего излучения. Будем называть подобное фазовое согласование «некритическим». Таким образом, характер спектра и временного профиля генерируемого терагерцового излучения практически полностью определяется фононным резонансным откликом и временной динамикой решетки молекулярного кристалла.

Необходимо отметить, что в спектрах генерируемого в кристалле GUNP терагерцового излучения кроме узкополосной составляющей также присутствует и широкополосная компонента. Ранее мы упоминали, что электронная запрещенная зона в кристалле GUNP соответствует ВУФ длинам волн, однако связанные электроны также растягиваются полем на временах порядка длительности короткого возбуждающего лазерного импульса, что создает области разделенных зарядов, которые могут давать отклик в виде излучения классического терагерцового однопериодного импульса, определяемый «быстрой» электронной нелинейностью. На Рис. 4.2б представлены экспериментальные спектры терагерцового излучения, генерируемого вдоль оси Z кристалла GUNP, в более широком частотном диапазоне, чем на Рис. 4.2а. Видно, что выбранная нами модель в выражениях (4.5) также хорошо описывает широкополосную компоненту за счет наличия частотно независимого слагаемого χ^e .

Таким образом, спектральные свойства генерируемого в молекулярном кристалле GUNP терагерцового излучения при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами БИК диапазона длин волн определяются в равной мере нелинейно-оптическим как «быстрым» откликом нелинейности связанных электронов, так и резонансным откликом колебательной (или фононной) системы

молекулярной решетки кристалла. При этом параметры излучения не зависят от длины волны накачки в окне прозрачности, что свидетельствует о так называемом некритическом синхронизме.

4.3 Генерация терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP: Экспериментальное исследование влияния температуры кристалла на зависимость энергии сгенерированного терагерцового излучения от энергии возбуждающего излучения

(*ii*) На втором этапе процесса генерации, как упоминалось ранее, предлагается модель баллистического возбуждения колебательной системы, когда ультракороткий электромагнитный импульс за счет большой величины мгновенного электрического поля придает колебательной системе начальную кинетическую энергию, которая затем выделяется в виде вынужденного терагерцового излучения за счет свободных затухающих колебаний молекулярных диполей решетки. 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 ($\ddot{Q}(t) + 2\Gamma\dot{Q}(t) + \Omega_0^2 Q(t) = 0$). Подобная модель когда-то рассматривалась в работе Кейта Нельсона [224].

Для исследования особенностей генерации терагерцового излучения были получены зависимости энергии терагерцового импульса от энергии импульса накачки. Использовалось излучение описанного ранее регенеративного усилителя с длиной волны 797 нм. Детектирование с помощью ячейки Голя проводилось без выделения по поляризации. Толщина образца составляла 470 мкм. Фокусное расстояние объектива - 280 мм, а образец находится на расстоянии 220 мм от объектива (диаметр лазерного пятна $\sim 1,3$ мм на половине высоты). Линейная зависимость энергии терагерцового импульса от энергии импульса накачки при температуре 10К на Рис. 4.3 как раз представляет «лазероподобный» механизм терагерцовой генерации в GUNP. Эксперименты проводились при разных температурах от комнатной до криогенной, что критически сказалось на результатах, в связи с чем можно предложить несколько возможных объяснений полученным характеристикам.

Для энергетической зависимости при предельно низкой температуре 10К можно выделить следующую ключевую особенность. По сравнению с комнатной температурой зависимость перестает быть близкой к квадратичной, что свидетельствует либо (g) о более выраженном проявлении конкуренции других процессов с процессом генерации терагерцового излучения, либо (gg) о переходе генерации от преобладания процесса трехволнового смешения к доминированию процесса вынужденного излучения баллистически возбуждаемых колеблющихся молекулярных диполей.

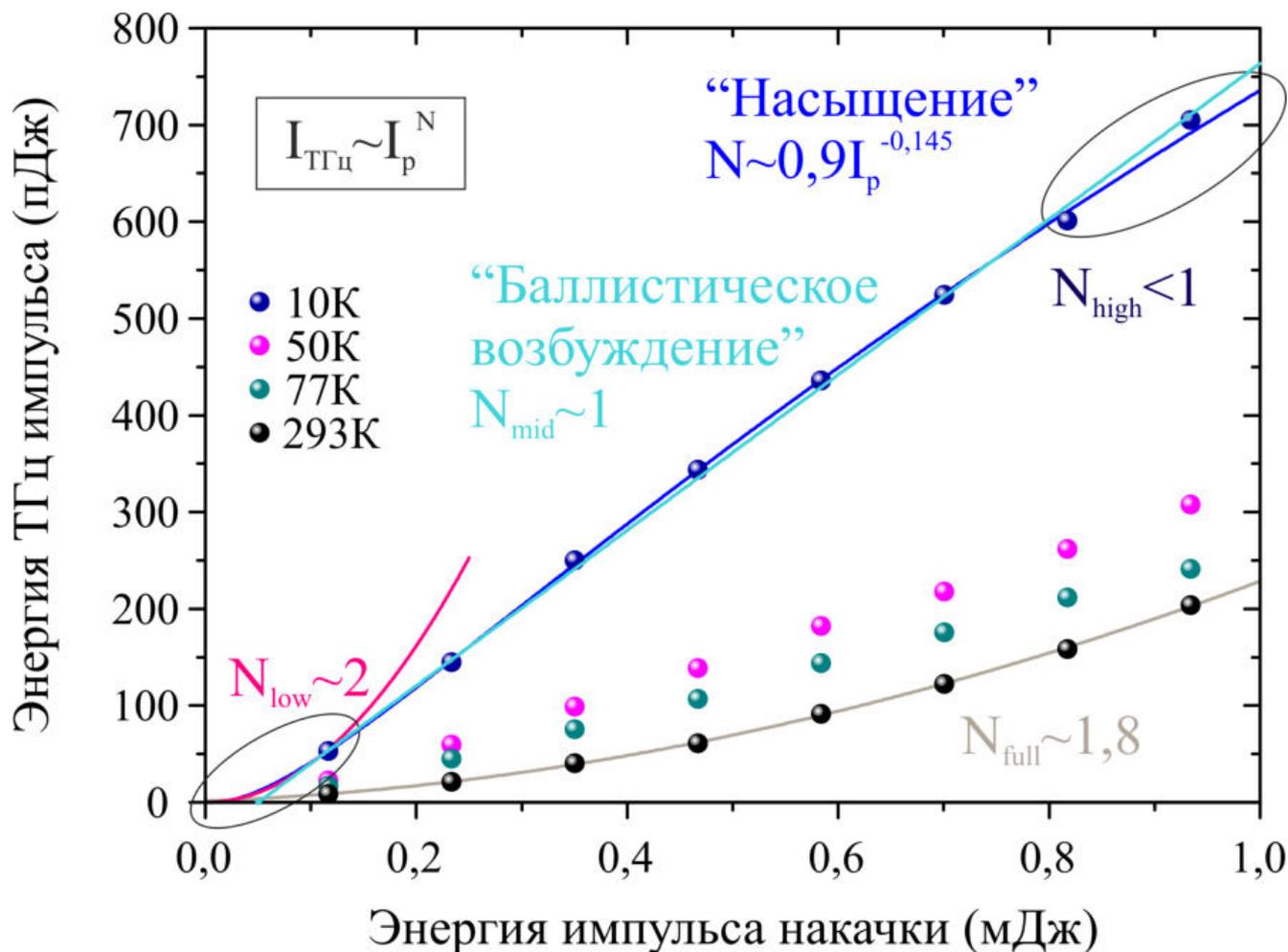


Рисунок 4.3 — Зависимость энергии терагерцового импульса от энергии импульса накачки. Поляризация возбуждающего излучения направлена вдоль оси X . Синяя кривая представляет собой рассмотрение (g), а голубая линия представляет собой (gg) модель рассмотрения.

При рассмотрении подхода (g) в качестве наиболее подходящей кривой для аппроксимации полученной экспериментальной зависимости была выбрана кривая $I_{THz} \sim I_p^{a I_p^{-c}}$. Ее основной характерной особенностью является

изменяющийся с ростом мощности накачки показатель степени, который при малых энергиях дает квадратичный характер, а при больших мощностях накачки характеризует насыщение за счет ряда возможных эффектов. Первым предполагаемым эффектом является истощение излучения накачки. Однако этот эффект скорее характерен для процесса терагерцовой параметрической генерации, когда вместе с терагерцовой волной эффективно генерируется сигнальная (стоксова) волна [225; 226]: в нашей модели, заведомо за счет накачки только одиночным фс импульсом, мы рассматриваем процесс как свертку ГРЧ двух соизмеримых по энергии волн в пределах одного фс импульса, порождающих терагерцовую волну, обладающую на несколько порядков меньшей энергией. Это не может привести к значительному падению накачки. Второй эффект связан с локальным нагревом лазерным излучением, что увеличивает тепловое расплывание в системе и, следовательно, снижает эффективность преобразования. Однако экспериментальные наблюдения показывают, что температура при облучении повышалась в пределах 0,5К, что не должно было приводить к столь значительному падению эффективности процесса. Третьим эффектом можно считать многофотонное поглощение [227; 228]. Ширина запрещенной зоны электронной подсистемы GUNP составляет $\sim 7,4$ эВ. Таким образом, наиболее вероятным может быть 5-фотонное поглощение (800 нм = 1,55 эВ). Этот процесс характеризуется зависимостью для энергии волны накачки, распространяющейся в среде, $I_p \sim \frac{I_{p0}}{(1+\alpha z I_{p0}^4)^{1/4}}$ [229]. Данная зависимость дает качественную сходимость с предложенной нами. Кроме того, при охлаждении вероятность возбуждения электронной подсистемы таким образом возрастает, а энергетический порог, при котором начинают действовать спонтанные процессы типа флуоресценции, снижается [230; 231], что приводит к смещению конца квадратичной части кривой в область более низких энергий.

Подход (*gg*) предполагает 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. Понижение температуры приводит к локализации колебательных уровней, снятию их теплового размывания, что снижает вероятность безызлучательной релаксации колебательной подсистемы. Важно отметить, что даже при комнатной температуре длительность генерируемого терагерцового импульса остается в некотором приближении сравнимой с длительностью фс импульса, но все же

отличается от нее в большей степени. Это, наряду с факторами, описанными в (g), приводит к нечистой квадратичной зависимости.

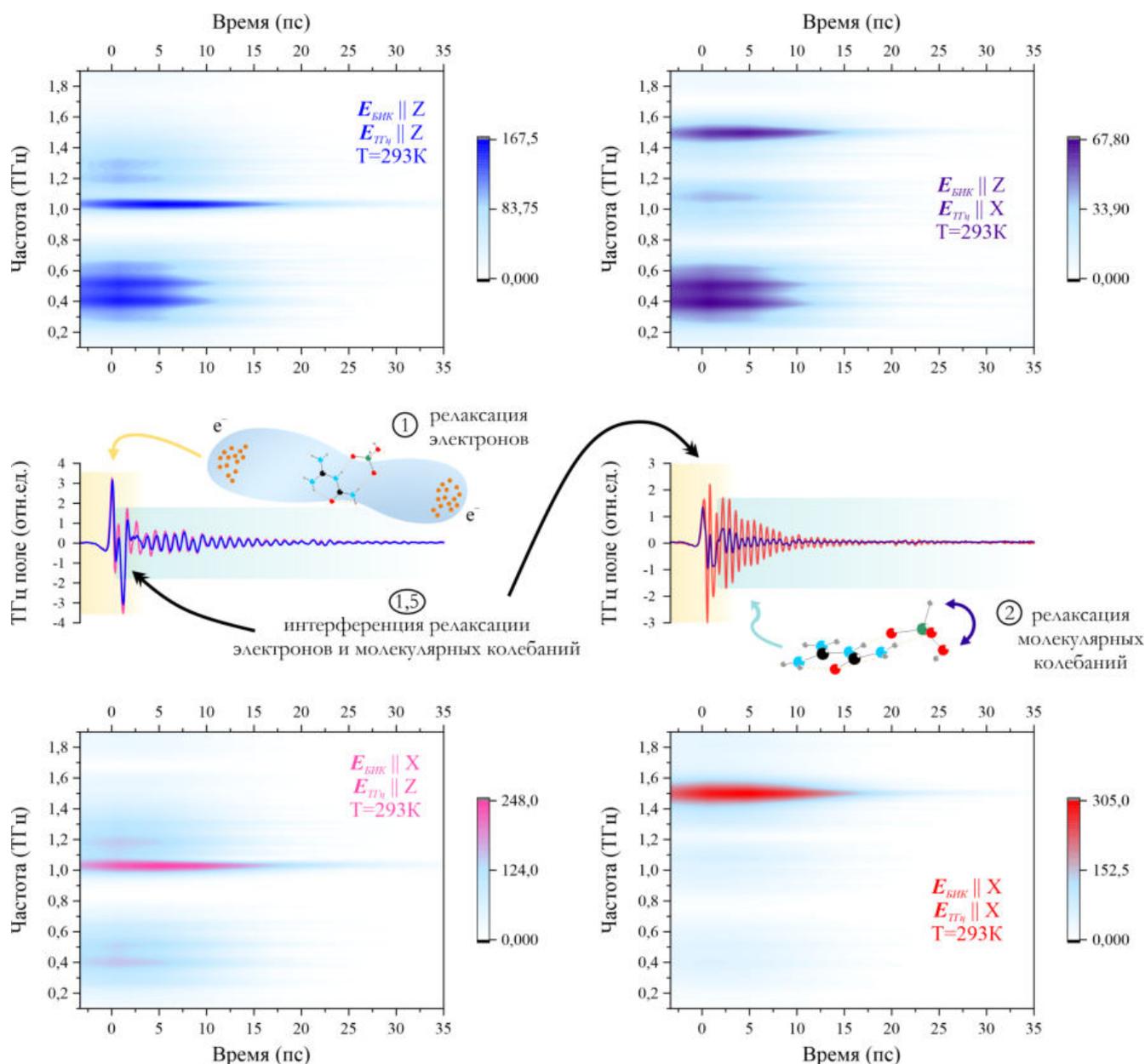


Рисунок 4.4 — Спектрохронографическое изображение частотно-временного распределения терагерцового импульса, генерируемого в кристалле GUNP при 293K для разных комбинаций поляризации возбуждения и детектируемой поляризации терагерцового излучения относительно осей кристалла. В середине изображены соответствующие временные профили, а также схематическое описание комплексного процесса генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP.

При нелинейно-оптическом возбуждении кристалла GUNP генерируется два условно поляризационно разделенных терагерцовых импульса с ортогональной поляризацией вдоль осей Z и X (в случае образца b -среза).

Спектрально-временные характеристики терагерцовых импульсов характеризуются спектральными свойствами пропускания выделенного направления кристалла, вдоль которого ориентирована поляризация терагерцового импульса, а также температурой образца. На Рис. 4.4 изображено спектрохронографическое представление [232] различных комбинаций ориентаций «поляризация возбуждающего излучения» – «ориентация кристалла» – «поляризация детектируемого терагерцового излучения» при температуре 293К. Действительно, получается, что при любой ориентации волны накачки наблюдается генерация терагерцовых импульсов двумя модами Z и X , определяемыми диэлектрическими свойствами кристалла GUNP вдоль этих выделенных направлений.

Также на Рис. 4.4 представлено схематичное описание комплексного процесса генерации терагерцовых импульсов в кристалле GUNP при комнатной температуре. Этапы (*i*), определяемый «быстрой» нелинейностью связанных электронов, и (*ii*), определяемый резонансной нелинейностью колебательной подсистемы молекулярной решетки, соответственно обозначены под номерами 1 и 2. Промежуточный же этап можно охарактеризовать как переходный, при котором основные выделяемые процессы генерации терагерцового излучения интерферируют и обмениваются энергией. Таким образом, полный процесс генерации можно описать в виде следующей последовательности: возбуждение электронной подсистемы связанных зарядов кристалла, обладающей возможностью быстрого оптического отклика на временах порядка 10^{-12} - 10^{-11} с, \implies передача энергии от электронной подсистемы к колебательной (при этом процесс возбуждения коротким импульсом можно считать окончанным, что означает окончание нелинейно-оптического процесса трехволнового смешения) \implies излучательная релаксация колебательной молекулярно-дипольной подсистемы кристаллической решетки на временах порядка 10^{-10} с, возбуждение которой возможно благодаря КР-активности колебательных мод, а излучательная способность определяется их ИК-активностью. Наиболее наглядно описанный комплексный процесс генерации терагерцового излучения можно продемонстрировать при криогенной температуре, когда третий этап становится максимально выразительным (см. Рис. 4.5).

Для определения участия Черенковского механизма генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP была проведена серия экспериментов по изучению диаграммы направленности терагерцового излучения, генерируемого в кристалле GUNP. Нелинейное возбуждение молекулярно-фононной подсистемы

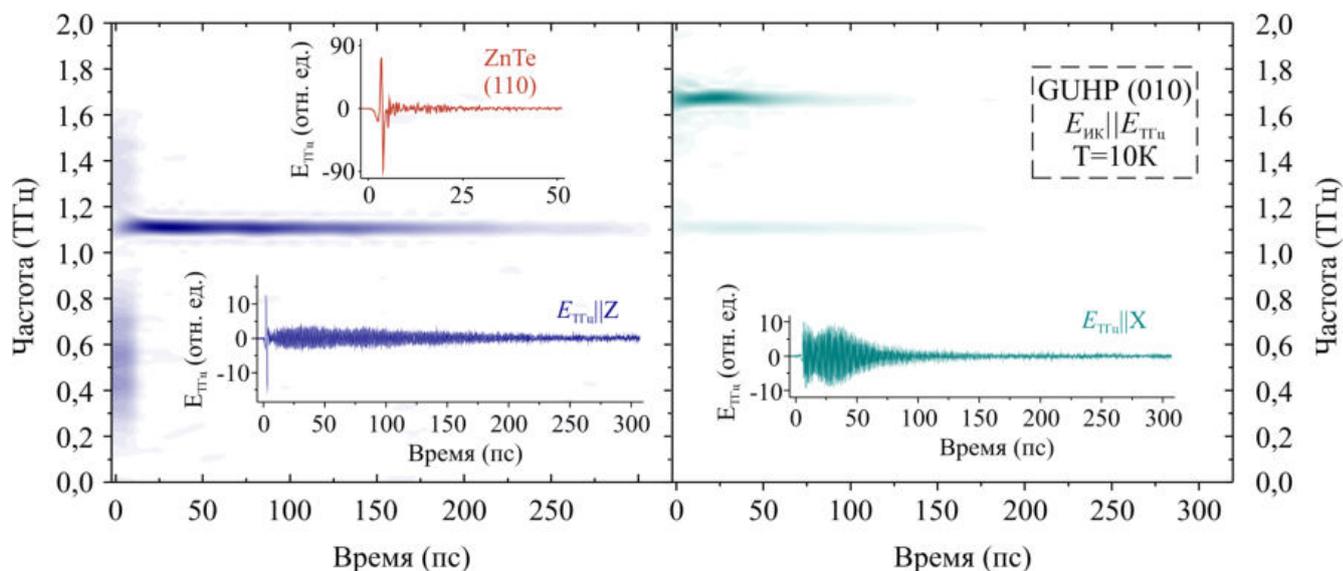


Рисунок 4.5 — Спектрохронографическое изображение частотно-временного распределения терагерцового импульса, генерируемого в кристалле GUPH при 10К. На вставках показаны временные профили электрического поля этих терагерцовых импульсов плюс временной профиль терагерцового импульса от кристалла ZnTe (110) 300 мкм при комнатной температуре.

мы приводит к генерации многопериодных терагерцовых импульсов в кристалле GUPH. Образец *b*-среза размером 500 мкм накачивался фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 797 нм, а терагерцовые импульсы регистрировались с помощью оптоакустического детектора ячейка Голея. Диаграмма направленности интегрального сигнала терагерцового излучения, при ориентации поляризации накачки вдоль оси *X* кристалла GUPH, была измерена при комнатной температуре и для нескольких углов падения лазерного луча накачки. Терагерцовое излучение всегда было направлено вдоль направления распространения луча накачки, а характерная ширина лепестка направленности излучения не раскрывалась более чем на 3° (Рис. 4.6). Этот результат не зависел от угла падения луча накачки, что свидетельствует об отсутствии черенковского механизма эмиссии терагерцового излучения в кристалле GUPH.

На Рис. 4.7 показаны температурные зависимости некоторых характерных спектральных параметров генерации терагерцового излучения в кристалле GUPH. При комнатной температуре FWHM пика *Z*-моды составляет 48,3 ГГц, а при 10К снижается до 6,2 ГГц. Та же тенденция наблюдается и для линии *X*-моды: ширина пика уменьшается с 129 ГГц при комнатной температуре до 15 ГГц при 10К. Для сравнения, в неорганическом кристалле BaGa_4Se_7 спектральные свойства генерируемого терагерцового излучения при комнатной температуре имеют близкие

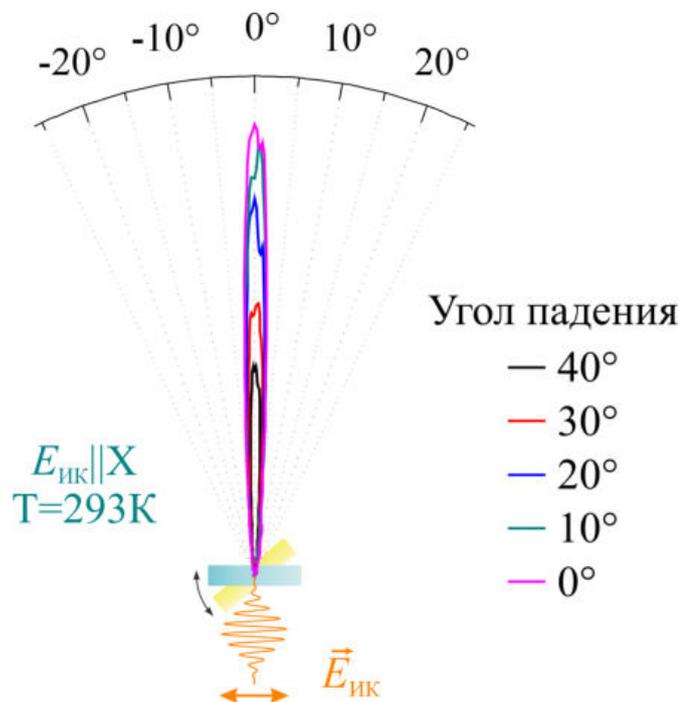


Рисунок 4.6 — Диаграмма направленности генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP при ориентации поляризации фемтосекундного импульса накачки вдоль оси X . Результаты аналогичны как для других ориентаций кристалла (поляризация импульса накачки вдоль оси Z), так и для других длин волн накачки в окне прозрачности кристалла: кроме 797 нм использовались длины волн 1150 нм, 1325 нм, 1400 нм).

параметры с данными для GUNP: в BaGa_4Se_7 спектральная линия на частоте 1,97 ТГц имеет ширину 50 ГГц [32; 182], что сравнимо с линией Z -моды в GUNP, однако значительно уступает обеим линиям GUNP при температуре 10К. В проводимых экспериментах энергия терагерцовых импульсов достигала 700 пДж при криогенных температурах, что соответствует эффективности $8 \cdot 10^{-7}$. По этому параметру кристалл GUNP уступает распространенным широкополосным источникам терагерцового излучения: например, для кристалла ZnTe коэффициент преобразования может достигать примерно 10^{-5} [233]. В то же время по сравнению с другими известными кристаллами с узкой полосой генерации (эффективность кристалла BaGa_4Se_7 составляет 10^{-8}), кристалл GUNP имеет более высокую эффективность преобразования. Если ввести параметр «спектральная яркость» как «энергия терагерцового импульса/FWHM», то кристалл GUNP также превосходит кристалл BaGa_4Se_7 (112,2 нДж/ТГц против 45,2 фДж/ТГц). Другие монокристаллические источники, в которых наблюдалась узкополосная ТГц генерация при накачке фемтосекундным лазерным импульсом в БИК диапазоне

длин волн, также проигрывают по параметру FWHM низкотемпературному кристаллу GUNP: DCMBI с шириной $\sim 0,1-0,2$ ТГц на центральной частоте пика 0,97 и 1,98 ТГц ($T=293\text{K}$) [24]; LiInSe_2 и LiGaSe_2 с шириной $\sim 0,05-0,1$ ТГц на центральной частоте пика 2,87 и 3,45 ТГц ($T=293\text{K}$) [30]; $\alpha\text{-TeO}_2$ с шириной $\sim 0,1$ ТГц на центральной частоте пика 3,71 ТГц ($T=293\text{K}$) [31] и $\text{BiGe}_3\text{O}_{12}$ с шириной $\sim 0,026$ ТГц на центральной частоте пика 2,01 ТГц ($T=293\text{K}$) [181]. В случае известного источника на основе периодически поляризованного ниобата лития, в котором ширина линии на частоте 1,81 ТГц составляет 71 ТГц при температуре 19К [234], преимущество GUNP становится еще более значительным.

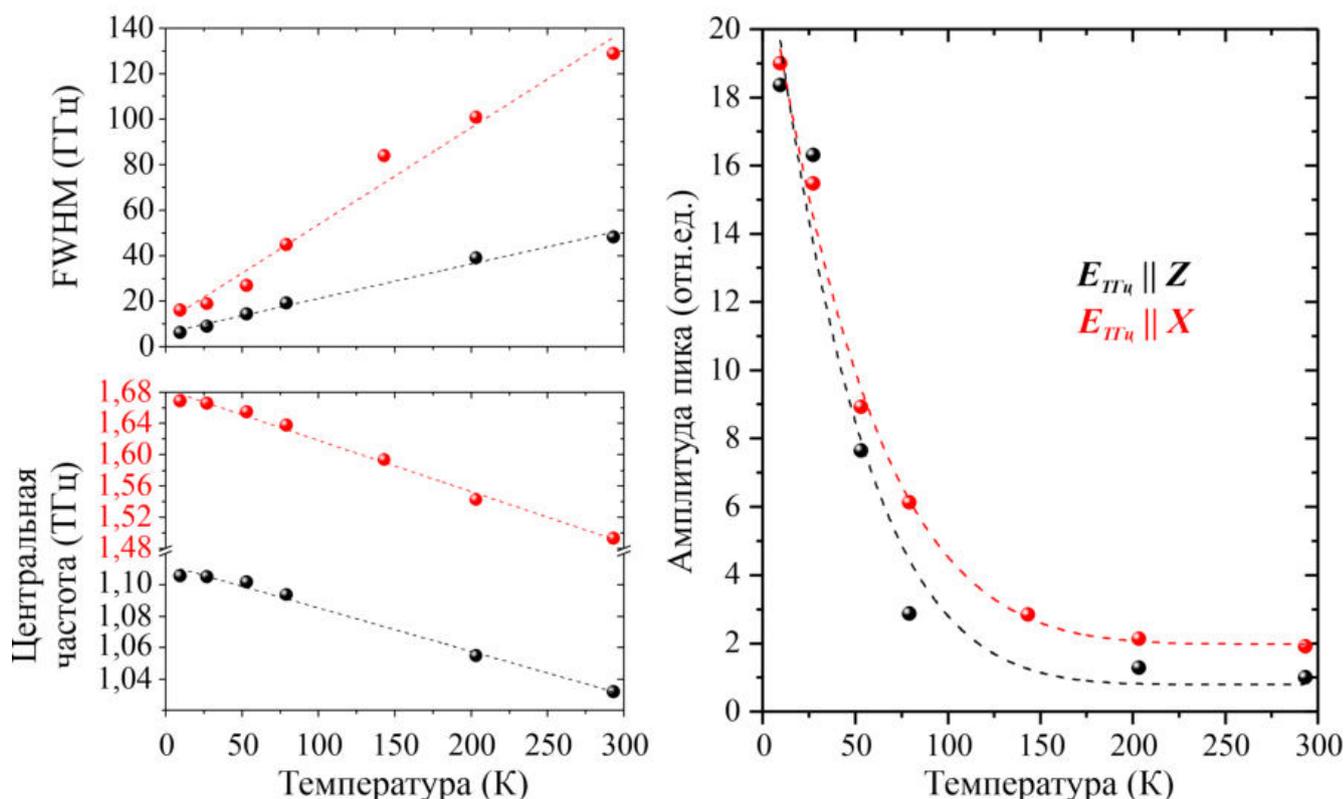


Рисунок 4.7 — Температурная динамика центральной частоты, ширины на полувысоте (FWHM) и амплитуды пика генерации терагерцового излучения для двух ориентации кристалла GUNP.

С помощью температурной подстройки можно смещать центральную пиковую частоту с 1,032 до 1,106 ТГц для Z -моды и с 1,493 до 1,669 ТГц для линии X -моды. Зависимость от температуры ширины пика на полувысоте и его центральной частоты является монотонно-линейной, за исключением низкотемпературной области, где вклад Бозе-релаксации и теплового расширения становится существенным. В то же время пиковая интенсивность обеих линий имеет возрастающую нелинейную температурную зависимость. Такое поведение на-

блюдаемых параметров пика генерации можно, в том числе, объяснить двумя факторами: фазовым синхронизмом и резонансной нелинейностью - феноменами, зависящими от температуры и определяемыми колебательной подсистемой молекулярной решетки кристалла.

На протяжении всего времени экспериментального исследования оптических свойств кристалла GUNP не было замечено признаков деградации образцов при постоянном нахождении их в открытой атмосфере, но без прямого доступа к солнечным лучам. Кристалл является негигроскопичным, что выгодно отличает его от других молекулярных кристаллов по типу DAST или ON1, для которых требуется постоянное поддержание окружающей атмосферы со значительно низкой влажностью.

Наконец, кристалл GUNP имеет высокий порог лазерного разрушения в БИК и видимой области частот. Это не характерно для большинства мощных органических терагерцовых кристаллических источников, так как они обладают высоким коэффициентом поглощения в видимом и БИК спектральном диапазоне, а GUNP прозрачен. Предельная пиковая интенсивность, не приводящая к разрушению кристалла, была оценена в $4,8 \cdot 10^{12}$ Вт/см² (или для энергии одного лазерного импульса 192,8 мДж/см²) (центральная длина волны 800 нм, частота следования импульсов 1 кГц, длительность импульса 40 фс, энергия в импульсе 3 мДж), что значительно выше, чем у других молекулярных кристаллов, таких как BNA (6 мДж/см² при 800 нм, 50 фс, 100 Гц), DAST/DSTMS (20 мДж/см² при 800 нм, 68 фс, 1 кГц) и HMQ-TMS (1,8-3,6 мДж/см² при 1035 нм, 30 фс, 10 МГц) [235].

4.4 Выводы по результатам главы 4

В результате проведенных экспериментов был изучен процесс генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP. Исходя из полученных данных можно сделать следующие выводы. Генерация терагерцовых импульсов в кристалле GUNP доминирующим образом определена откликом фононной подсистемы кристалла GUNP в терагерцовом диапазоне частот. Благодаря широкому окну прозрачности кристалла в видимом и БИК диапазоне длин волн в процессе генерации спектральные свойства терагерцового излучения не зависели от длины

волны лазерного возбуждения из окна прозрачности, что можно охарактеризовать выполнением условий фазового синхронизма, некритичным к длине волны возбуждения.

Процесс генерации терагерцового излучения можно разделить на две последовательные стадии. Первый этап определяется «быстрой» нелинейностью связанных электронов: нелинейно-оптический процесс возбуждения среды с последующей релаксацией в виде излучения однопериодного терагерцового импульса. Второй этап определяется резонансным откликом колебательной подсистемы молекулярной решетки, в возбуждении которой участвуют как нелинейности второго, так и третьего порядка, что приводит к последующему излучению в виде когерентной узкой спектральной полосы терагерцового импульса. Эти два этапа не имеют четкой временной границы. Более того, второй этап напрямую следует из первого, так как именно через оптическое возбуждение электронной подсистемы происходит возбуждение колебательной подсистемы молекулярного кристалла. В генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP не наблюдается вклад Черенковского механизма.

Итак, была проведена серия экспериментов по изучению температурной динамики генерационных свойств кристалла GUNP в терагерцовом диапазоне частот при накачке фемтосекундными импульсами на длинах волн 797 нм и 1,1-1,5 мкм. При комнатной температуре FWHM пика Z -моды составляет 48,3 ГГц, а при 10К снижается до 6,2 ГГц. Та же тенденция наблюдается и для линии X -моды: ширина пика уменьшается с 129 ГГц при комнатной температуре до 15 ГГц при 10К, что значительно превосходить показатели известных из литературы кристаллических источников, представленных в Главе 1. В проводимых экспериментах энергия терагерцовых импульсов достигала 700 пДж при криогенных температурах, что соответствует эффективности $8 \cdot 10^{-7}$. Проводя сравнение по параметру «спектральной яркости» с другими узкополосными источниками (112,2 нДж/ТГц - предельно полученное значение), молекулярный кристалл GUNP может соперничать даже с некоторыми КФС источниками на базе ионных кристаллов. Наконец, кристалл GUNP обладает высоким порогом лазерного разрушения относительно других популярных молекулярных кристаллов, а также значительной устойчивостью к окружающей атмосфере за счет отсутствия гигроскопичности. Это и прочее делает данный кристалл перспективным в практических приложениях источником узкополосного терагерцового излучения.

Глава 5. Генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах фталевой кислоты и кристалле сахарозы

5.1 Молекулярные кристаллы фталевой кислоты как перспективные источники узкополосного терагерцового излучения

Обнаружение уникальных свойств генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP мотивирует поиск и изучения молекулярных кристаллов с подобными добротными колебательными модами и высокой нелинейностью с целью дополнения и расширения ряда узкополосных источников терагерцового излучения.

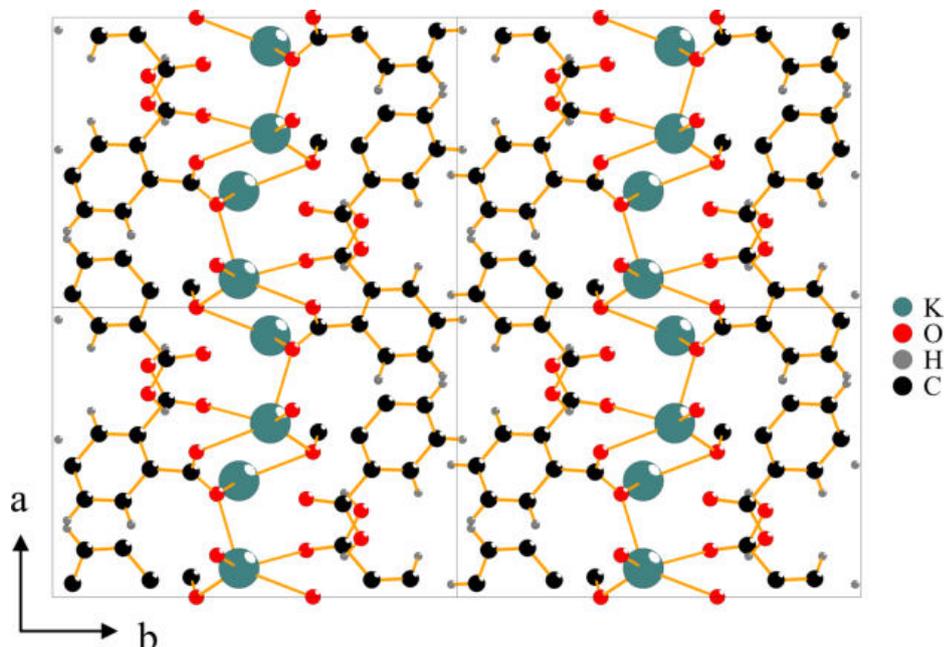


Рисунок 5.1 — Структура молекулярного кристалла бифталата калия $C_6H_4COOH \cdot COOK$ (КАР).

Кристаллы фталевой кислоты (бифталатов), среди которых наиболее распространенными являются кристаллы бифталата натрия $C_6H_4COOH \cdot COONa$ (NaAP), калия $C_6H_4COOH \cdot COOK$ (КАР), рубидия $C_6H_4COOH \cdot COORb$ (RbAP) и цезия $C_6H_4COOH \cdot COOCs$ (CsAP), обладают молекулярной структурой с большим количеством межмолекулярных связей (Рис. 5.1), что позволяет предположить наличие резонансных свойств в терагерцовом диапазоне частот, аналогичных имеющимся у кристалла GUNP. В общем случае кристаллы гидрофталатов щелочных металлов (кислые соли фталевой кислоты) с общей формулой

$M(C_6H_4COOH \cdot COO)$ (МАР) в зависимости от типа катиона могут кристаллизоваться как в виде нецентросимметричных, так и в виде центросимметричных орторомбических структур.

Рассмотрим в качестве примера молекулярные кристаллы КАР, RbАР и ТАР в работе [40], которые как раз кристаллизуются в нецентросимметричную формацию. Для этих молекулярных кристаллов характерно наличие связей разного типа: ковалентных (внутримолекулярных), ионных (катион–анион) и Ван-дер-Ваальсовых (между соседними плоскими молекулами), а также межмолекулярных водородных связей $O-H \dots O$ (Н-связи). Н-связи в этих кристаллах достаточно короткие ($\sim 2,5 \text{ \AA}$, что сравнимо с данными для кристалла GUNP, приведенными в Таблице 3) и поэтому относятся к сильным Н-связям, которые в свою очередь определяют добротные молекулярные колебания решетки. В Таблице 6 представлены центральные частоты КР-пиков, соответствующих межмолекулярным колебаниям в некоторых кристаллах МАР [40]. Как правило, частоты поступательных колебаний ниже частот ориентационных (либрационных) колебаний [236]. Поэтому частотный диапазон внешнемолекулярных колебаний для кристаллов МАР условно можно разделить на две части (Табл. 6): низкочастотные полосы ниже 100 см^{-1} можно отнести к поступательным колебаниям, а в диапазоне выше 100 см^{-1} локализуются ориентационные колебания. На данный момент в общедоступной литературе нет данных по исследованиям ИК-поглощения и комбинационного рассеяния из спектрального диапазона, который по большей части рассматривался выше для кристалла GUNP (0-1,5 ТГц), однако уже по представленным данным по сильным межмолекулярным связям можно сделать вывод о наличии большого количества добротных фононных резонансов в кристаллах МАР.

Кроме наличия фононного отклика для создания высокоэффективного источника необходимо, чтобы кристалл обладал большой нелинейностью и высокой лазерной прочностью. Оказывается, что кристаллы МАР действительно обладают хорошими показателями нелинейности второго и третьего порядка и электрооптическим потенциалом [41; 237; 238], а также высоким порогом лазерного разрушения [238].

Таблица 6 — КР-спектры (см^{-1}) кристаллов MAP в диапазоне 50-250 см^{-1} (1,5-7,5 ТГц) для разных геометрий рассеяния (для разных колебательных мод) [40].

$A_1(\text{TO})$	K	62, 86	115, 146, 157, 171, 203
$x(\text{zz})x$	Rb	61, 87	103, 130, 146, 163, 203
	Tl	67, 82	116, 136, 159, 195
A_2	K	61, 86	107, 117, 146, 173, 182, 204
$z(\text{xy})z$	Rb	79, 83, 91	110, 129, 150, 167, 200
	Tl	78, 105	115, 151, 196
$B_1(\text{TO})$	K	63, 85	122, 137, 149, 181, 219
$y(\text{zx})y$	Rb	62, 79	105, 130, 172, 200, 216
	Tl	66, 80	123, 161, 194, 214
$B_2(\text{TO})$	K	72, 87	99, 115, 153, 182, 206
$x(\text{zy})x$	Rb	69, 87	103, 122, 130, 158, 199
	Tl	72, 84	118, 159, 195

5.2 Генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярных кристаллах фталевой кислоты и влияние на этот процесс пространственной группы симметрии кристаллической решетки

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы бифталата натрия $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COONa}$ (NaAP), калия $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COOK}$ (KAP), рубидия $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COORb}$ (RbAP) и цезия $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{COOCs}$ (CsAP). Все кристаллы данной группы имеют орторомбическую сингонию, что говорит об отсутствии дисперсии диэлектрических осей из-за более высокой симметрии, чем в моноклинных кристаллах. Это свойство является преимуществом перед более низкосимметричными сингониями, т.к. позволяет более предсказуемо использовать кристалл с точки зрения ориентационно-поляризационных условий. Также все эти кристаллы являются прозрачными в видимом и БИК диапазоне с окном прозрачности от 320 до 1500 нм [41; 42].

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 родственными

кристаллу GUNP. В то же время кристаллы MAP в зависимости от типа катиона обладают разной пространственной группой симметрии. Правила отбора для тензоров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, связанные с симметрией колебаний решетки и симметрией самой среды, позволяют однозначно связать свойства centrosимметричности и ИК-/КР- активности колебаний решетки. Centrosимметричные кристаллические системы обладают колебательными модами без возможной одновременной ИК- и КР- активности. В то же время неcentrosимметричные системы могут обладать колебательными модами с одновременной ИК- и КР- активностью. Таким образом, выбор подходящей пространственной группы молекулярного кристалла, насыщенного добротными фоннными резонансами, с неcentrosимметричной решеткой не просто делает его потенциальной средой, обладающей нелинейными свойствами второго порядка, но и автоматически делает его потенциальным источником узкополосного терагерцового излучения, работа которого обуславливается колебательной динамикой решетки.

Из выбранных для исследования образцов кристаллы KAP и RbAP обладают пространственной группой симметрии $P2_1ca$ (№ 29) [239], а кристалл NaAP обладает пространственной группой симметрии $Aea2$ (другое обозначение - $B2ab$) (№ 41) [240] - решетки, которые относятся к неcentrosимметричным. В то же время кристалл CsAP обладает пространственной группой $Pbca$ (№ 61) [239], которая относится к centrosимметричному типу решетки. Правила отбора [212] 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:

	A_1	A_2	B_1	B_2
ИК	x	-	x	x
КР	x	x	x	x

В то же время правило отбора [212] для третьей группы ($Pbca$ (№ 61)) утверждает, что все типы мод в кристалле с центром симметрии либо ИК-, либо КР- активны:

	A_g	A_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}
ИК	-	-	-	x	-	x	-	x
КР	x	-	x	-	x	-	x	-

Для характеристики ИК-активного колебательного отклика в кристаллах фталевой кислоты в первой серии экспериментов проводился анализ терагерцевой спектроскопии с временным разрешением при разных температурах от комнатной до криогенной. Благодаря модификации излучательных и детектирующих элементов спектрометра удалось увеличить исследуемый спектральный диапазон до средних значений 0,2-3,6 ТГц с учетом разрешения динамического диапазона для пропускания кристаллов фталевой кислоты. Измерения при температуре 293К проводились с большой линейкой образцов кристаллов с характерной толщиной в несколько десятков мкм с целью разрешения сильно поглощающих пиков в спектр терагерцевого пропускания. Измерения с изменением температуры образца вплоть до криогенных значений проводились с образцами кристаллов с характерной толщиной ~ 500 мкм. В экспериментах с кристаллами бифталатов был достигнутой минимум температуры 6,3К.

На Рис. 5.2 представлены характерные спектры поглощения кристаллов фталевой кислоты при разных температурах. Для каждого кристалла для каждого из исследуемых выделенных направлений было выявлено множество колебательных резонансов с высокой добротностью, по порядку сопоставимой с одной для фононных резонансов в кристалле GUNP при той же температуре. Например, в кристалле CsAP вдоль оси X выделяются пики поглощения на частоте 0,86 и 1,66 ТГц с шириной линии 60 ГГц и 150 ГГц соответственно, что означает добротность соответствующих осцилляторов $Q \sim 14$ и 11 (см. Рис. 5.2а). В кристалле KAP вдоль выделенного направления X также присутствуют, например, пики поглощения на частоте 1,2 ТГц с шириной линии 110 ГГц и на 2,06 ТГц с шириной линии 150 ГГц, что дает добротность $Q \sim 11$ и 14 соответственно (см. Рис. 5.2в).

На примере кристалла RbAP с выделенным направлением Z можно проанализировать температурную динамику фононных резонансов молекулярной решетки (см. Рис. 5.2б,г), которая очевидно аналогична той, что наблюдалась в кристалле GUNP, и обусловлена колебаниями целых молекул на межмолекулярных связях. Например, пик поглощения на частоте 1,03 ТГц (ширина линии 90 ГГц, $Q \sim 11$) при охлаждении от 293К до 6,3К испытывает синее смещение до частоты 1,13 ТГц. Аналогично себя ведет и пик на 1,75 ТГц (ширина линии 160 ГГц, $Q \sim 11$), смещаясь при охлаждении до частоты 1,85 ТГц, и большинство остальных пиков поглощения. Из особенностей поведения при изменении температуры можно выделить расщепление пика поглощения на 2,34 ТГц для кристалла RbAP вдоль оси X при 293К на два пика на 2,33 и 2,52 ТГц при температуре 6,3К.

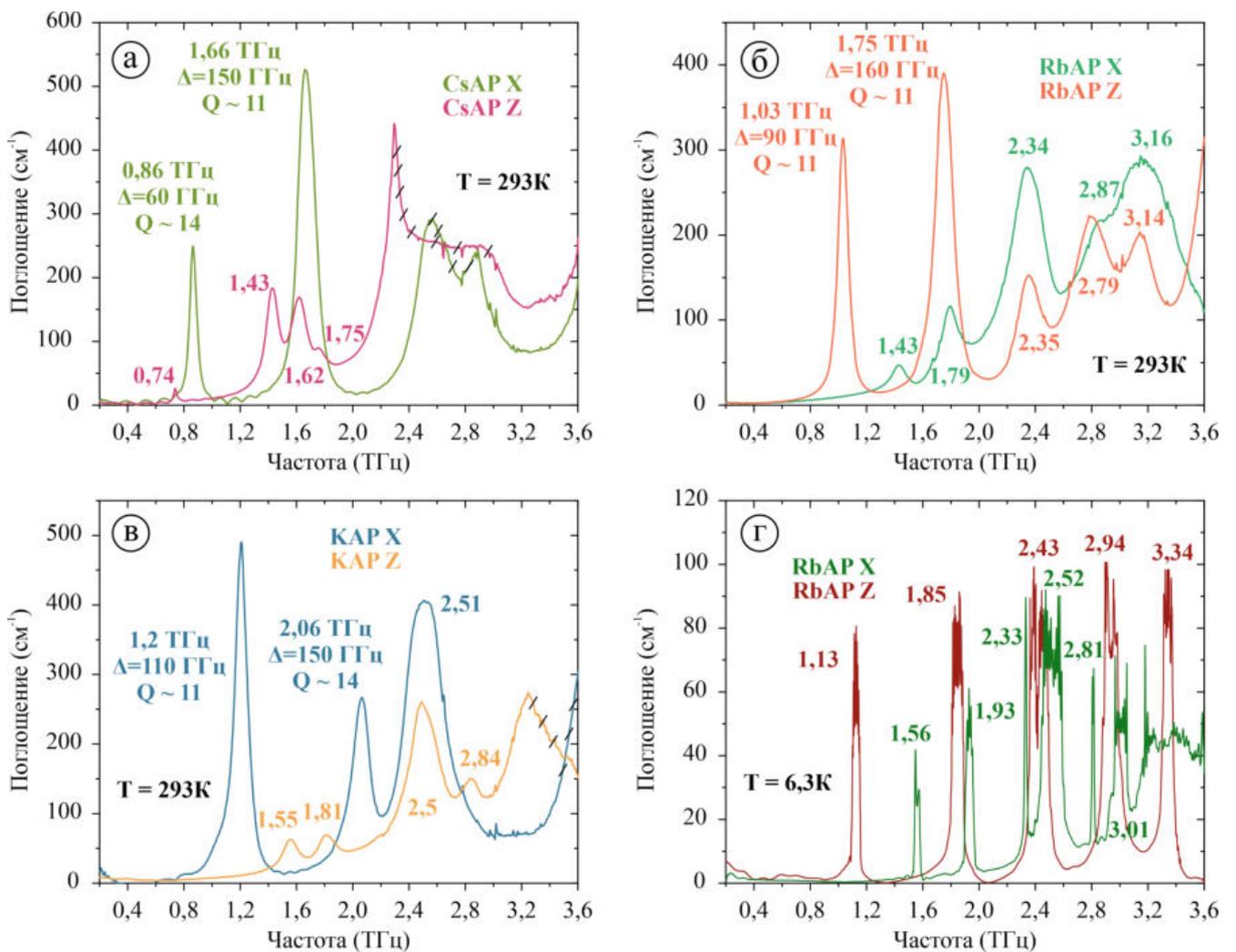


Рисунок 5.2 — Спектры коэффициента поглощения кристаллов (а) CsAP, (б) RbAP и (в) KAP вдоль двух выделенных направлений X и Z при температуре 293K (зона зачеркнутой кривой обозначает спектральную область, в которой поглощение выходит за динамический диапазон спектрометра); (г) Спектр коэффициента поглощения кристалла RbAP вдоль двух выделенных направлений X и Z при 6,3K.

Подобный эффект наблюдается и для некоторых других колебательных мод в этом и других кристаллах. Он может быть с одной стороны объяснен тем, что на высокой температуре пики поглощения могут не разрешаться как изолированные Лоренцевы пики из-за близкого положения центральной частоты и достаточно большой ширины пика, а с другой стороны тем, что в низкочастотную терагерцовую спектральную область часто попадает пик на разностной частоте более высокоэнергетических колебательных мод, которым и может являться, например, пик на 2,33 ТГц.

Экспериментальное исследование генерации терагерцового излучения в кристаллах фталевой кислоты проводилось на той же установке, что и в экс-

периментах с кристаллом GUNP, ограничиваясь только источником накачки на длине волны 797 нм с энергией в импульсе 500 мкДж. В результате было получено, что в кристаллах KAP, RbAP и NaAP наблюдается узкополосная генерация 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 озвученными критериями подбора кристаллов, связанными с пространственной группой симметрии.

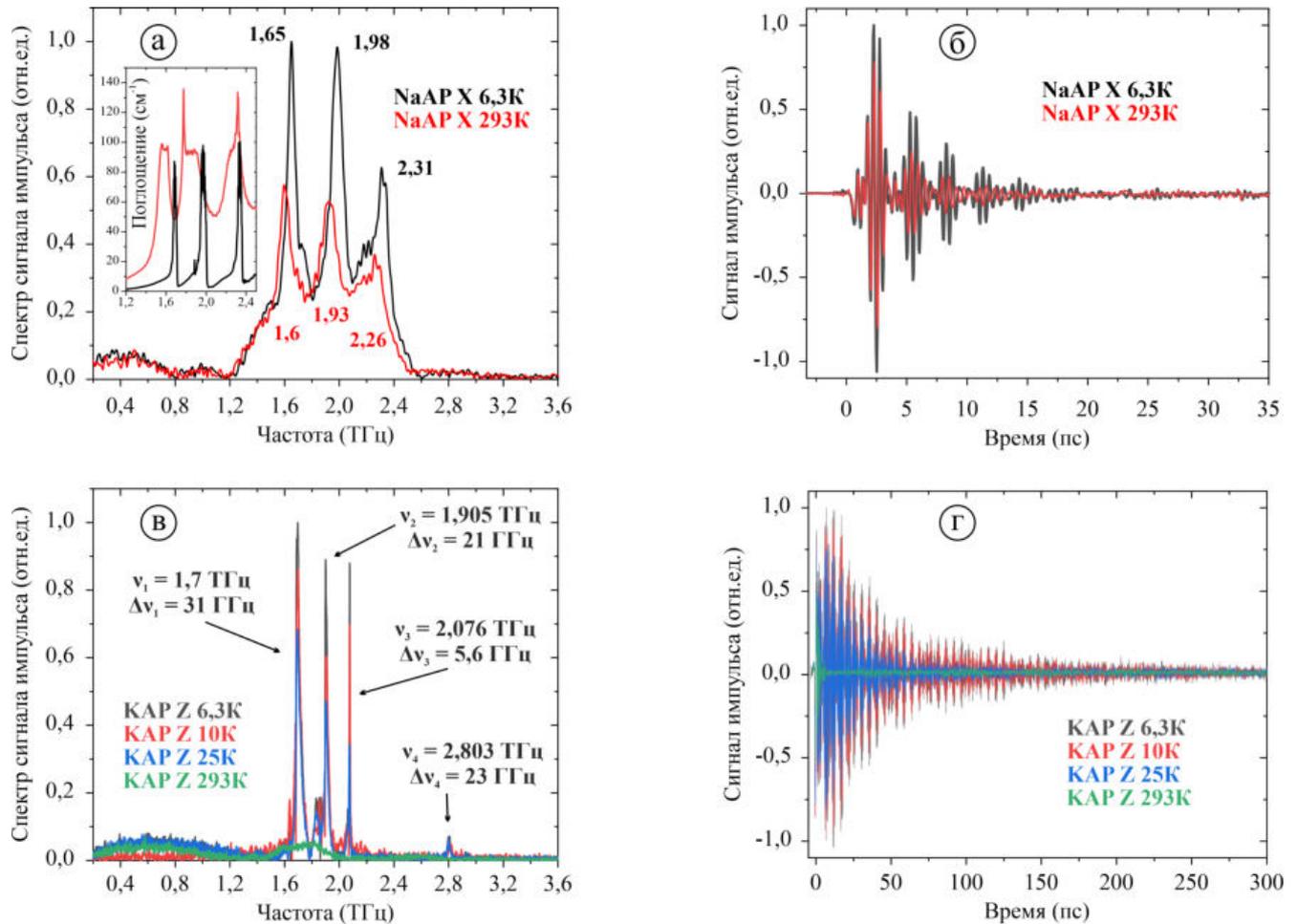


Рисунок 5.3 — (а) Спектры и (б) временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле NaAP для выделенного направления X при температурах 293К и 6,3К (вставка изображает соответствующие спектры поглощения для данного кристалла); (в) Спектры и (г) временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле KAP для выделенного направления Z при температурах 293К, 25К, 10К и 6,3К.

На Рис. 5.3а изображены спектры генерации терагерцового излучения кристалла NaAP для оси X при температурах 293К и 6,3К. Температурная динамика полученных пиков генерации строго коррелирует с температурной перестройкой

пиков поглощения, что можно отчетливо видеть при сравнении соответствующих спектров на вставке Рис. 5.3а. Временной профиль сгенерированного терагерцового импульса в кристалле NaAP (Рис. 5.3б) уже на комнатной температуре достигает длительности ~ 10 пс, что делает необходимым применение нашего комплексного рассмотрения процесса генерации, состоящего из этапов (i) и (ii).

На Рис. 5.3в и 5.3г представлены соответственно спектры и временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле KAP для выделенного направления Z при температурах 293К, 25К, 10К и 6,3К. Для данного кристалла наблюдается более сильное влияние температуры на локализацию линий генерации, чем, скажем, в кристалле NaAP, из чего можно сделать вывод о более сильном увеличении компактности упаковки молекул в структуре решетки кристалла KAP при охлаждении до криогенных температур, что в свою очередь связано с укорачиванием и тем самым усилением межмолекулярных связей. Стоит выделить линию генерации при температуре 6,3К на 2,076 ТГц с шириной 5,6 ГГц, что уже превосходит линию генерации на 1,106 ТГц с шириной 6,2 ГГц в кристалле GUNP вдоль оси Z при температуре 10К.

Рекордные для данной работы спектральные параметры генерации терагерцового излучения были получены для молекулярного кристалла RbAP вдоль выделенного направления X . Как видно на Рис. 5.4а, вторая линия генерации на центральной частоте 1,576 ТГц обладает шириной 4,8 ГГц при температуре источника 6,3К, что уже показатели для KAP и GUNP. Однако, еще более впечатляющими параметрами обладает первая линия на 1,549 ТГц, ширина которой была задетектирована равной 2,2 ГГц, что соответствует длительности импульса 455 пс (см. Рис. 5.4б,г). Стоит отметить, что пространственной базы доступной механической подвижки, которая использовалась в схеме электрооптического детектирования генерируемых импульсов, не хватило, чтобы полностью прописать временной профиль терагерцового импульса вплоть до шумовой полки, что хорошо видно на Рис. 5.4б при сравнении временных профилей на разных температурах. Таким образом действительная ширина второй генерационной линии в кристалле RbAP вдоль оси X при 6,3К может быть $< 2,2$ ГГц.

Спектрохронограмма на Рис. 5.4в также качественно иллюстрирует динамику сгенерированного в молекулярном кристалле терагерцового импульса при условии сильной локализации возбуждаемых в результате нелинейно-оптических процессов второго порядка колебательных мод решетки.

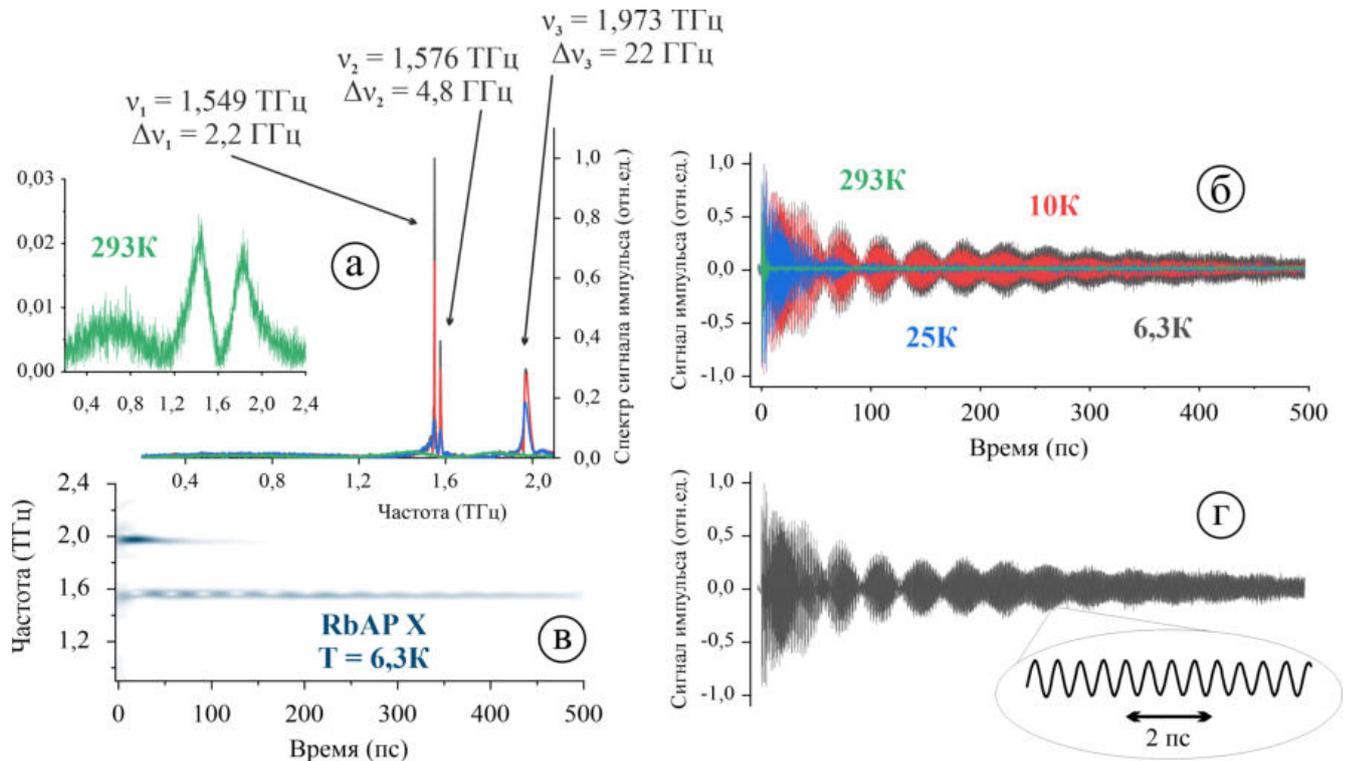


Рисунок 5.4 — (а) Спектры и (б,г) временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле RbAP для выделенного направления X при температурах 293К, 25К, 10К и 6,3К; (в) Спектрохронограмма терагерцового импульса, сгенерированного в RbAP по оси X при 6,3К.

5.3 Генерация узкополосного терагерцового излучения в молекулярном кристалле сахарозы

Кристалл сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристалл содержит две молекулы на элементарную ячейку и принадлежит к пространственной группе $P21$ (№ 4). Единственным элементом симметрии является бинарное вращение вокруг оси b . Остальные оси кристалла a и c перпендикулярны оси b , и угол между ними составляет около $103,38^\circ$ [241]. Правила отбора [212] для пространственной группы $P21$ (№ 4) позволяют утверждать, что для всех типов мод колебания в кристалле без центра симметрии будут одновременно ИК- и КР- активными:

	A	B
ИК	x	x
КР	x	x

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 (Рис. 5.5 [43]). Таким образом, высокие показатели добротности колебательных мод ($Q \sim 10-20$) позволяют утверждать, что этот кристалл может быть потенциальным источником узкополосного терагерцового излучения.

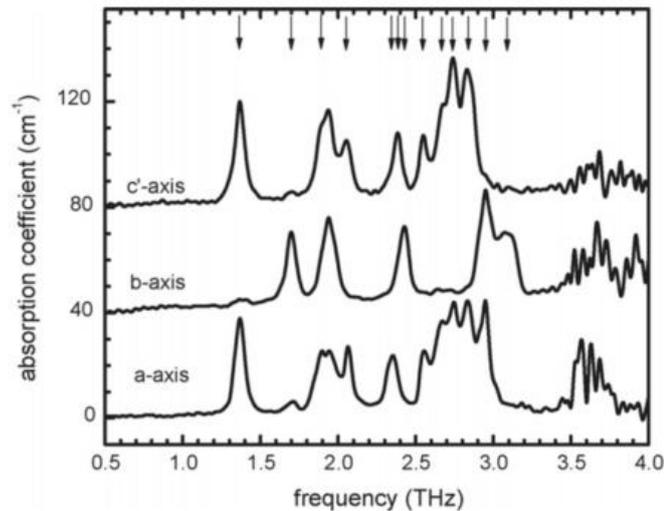


Рисунок 5.5 — Спектры поглощения кристалла сахарозы для трех различных ориентаций поляризации, измеренные при 5К. Поляризация терагерцового излучения была параллельна осям a , b и c' кристалла сахарозы. Кривые смещены по вертикали для наглядности. [43]

Ранее в работе Жан-Луи Кутаза [44] была продемонстрирована генерация терагерцового излучения в кристаллах, выращенных из раствора доступного в каждом магазине сахарного песка. Утверждается, что таким образом были получены кристаллы сахарозы, однако результирующий спектр терагерцового излучения представляет собой широкую полосу излучения без каких-либо особенностей, которые должны проявляться за счет добротной колебательной подсистемы решетки (Рис. 5.6).

С учетом спорной чистоты полученных в работе Кутаза кристаллов (потенциально в растворе при росте также присутствовала как фруктоза, так и глюкоза) возможность генерации узкополосного фононно-обоснованного терагерцового излучения в монокристалле сахарозы требует тщательного исследования. Эксперимент по генерации терагерцового излучения проводился на аналогичной установке, описанной в предыдущих параграфах и главах, и в качестве накачки было выбрано фемтосекундное лазерное излучение на длине волны 797 нм.

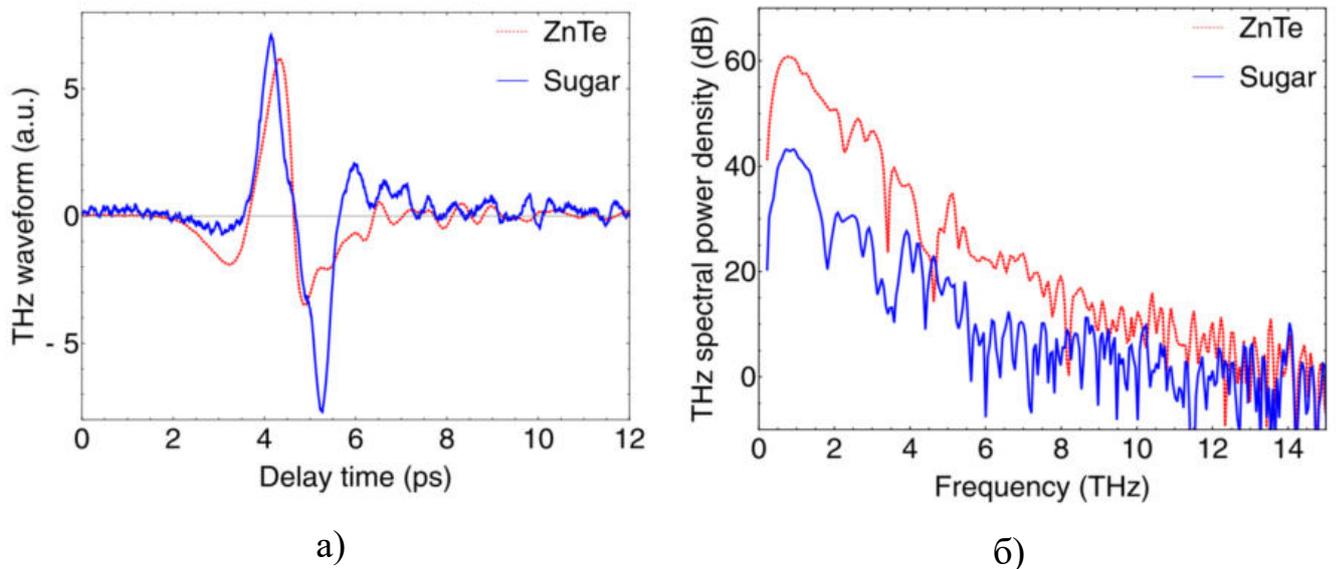


Рисунок 5.6 — (а) Временные профили и (б) спектры терагерцовых импульсов, генерируемых в кристалле ZnTe (красный) и сахара (синий). Величина кривой временного профиля для сахара умножена на 10 для облегчения сравнения с ZnTe.

Энергия в импульсе составляла 500 мкДж, температура образца $T=293\text{K}$. В результате экспериментов впервые в монокристалле сахарозы наблюдалась 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. 5.7).

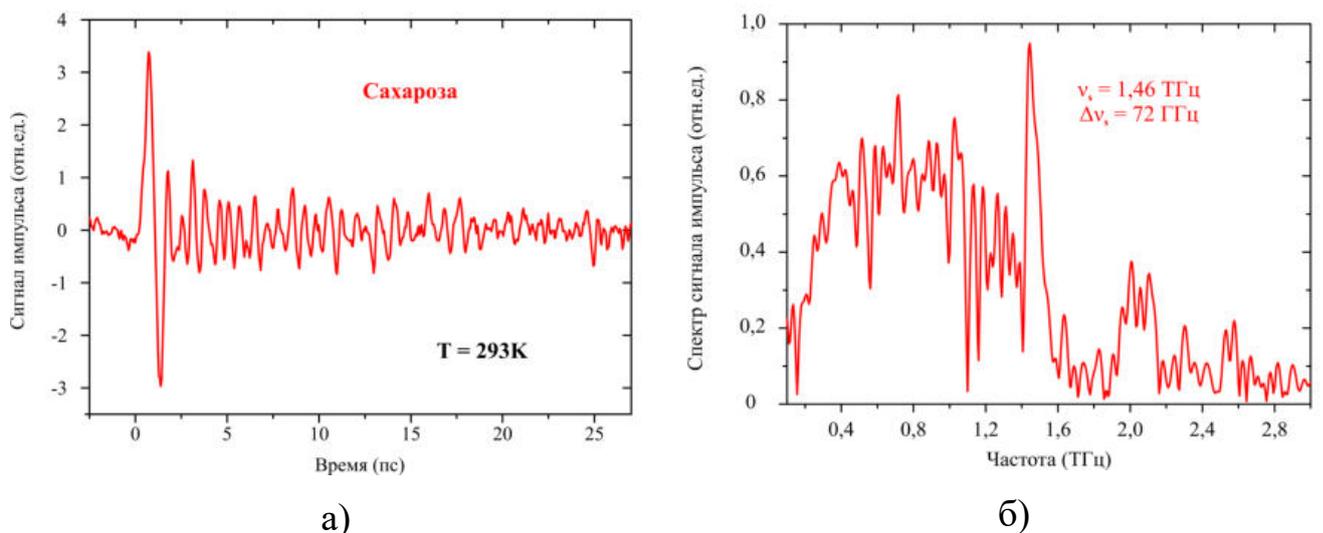


Рисунок 5.7 — (а) Временные профили и (б) спектры терагерцовых импульсов, генерируемых в монокристалле сахарозы.

5.4 Выводы по результатам главы 5

В данной главе представлены результаты по экспериментальному исследованию линейных диэлектрических и впервые генерационных свойств кристаллов фталевой кислоты и сахарозы в терагерцовом диапазоне частот. В каждом из них было обнаружено множество фононных резонансов в спектрах терагерцового поглощения, обладающих высокой добротностью, сравнимой с одной для кристалла GUNP. Температурная динамика выявленных колебательных мод соответствует наблюдавшимся для кристалла GUNP тенденциям. Однако из-за различия в пространственных группах исследованных кристаллов только часть из них оказалась способной к генерации терагерцового излучения. При длине волны 797 нм возбуждающих фемтосекундных лазерных импульсов генерация узкополосного терагерцового излучения наблюдалась в кристаллах NaAP, KAP, RbAP и сахарозы. В кристалле NaAP длительность импульса уже при комнатной температуре достигала ~ 10 пс. В кристалле KAP при температуре 6,3К выделяется генерационная линия на 2,076 ТГц с шириной 5,6 ГГц, что уже превосходит линию генерации на 1,106 ТГц с шириной 6,2 ГГц в кристалле GUNP вдоль оси Z при температуре 10К. Рекордно узкая полоса генерации ТГц излучения была зарегистрирована в кристалле RbAP при температуре 6,3К на центральной частоте 1,549 ТГц: она не превышала 2,2 ГГц.

В кристалле сахарозы также впервые наблюдалась узкая полоса генерации на частоте 1,46 ТГц с шириной линии 72 ГГц при температуре 293К, которая также обусловлена добротной колебательной подсистемой молекулярной решетки.

Исходя из полученных экспериментальных результатов, кристаллы GUNP, MAP и сахарозы уже позволяют покрыть почти весь «классический» терагерцовый спектральный диапазон, в котором можно перестраивать узкополосное излучение, генерируемое источниками на базе исследованных молекулярных кристаллов. Это делает изучение и поиск новых молекулярных кристаллов актуальным с целью нахождения источников с большей эффективностью преобразования и широким диапазоном частотной перестройки, которые бы стали коммерчески более выгодной альтернативой узкополосным источникам на основе полупроводниковых нано и гетероструктур.

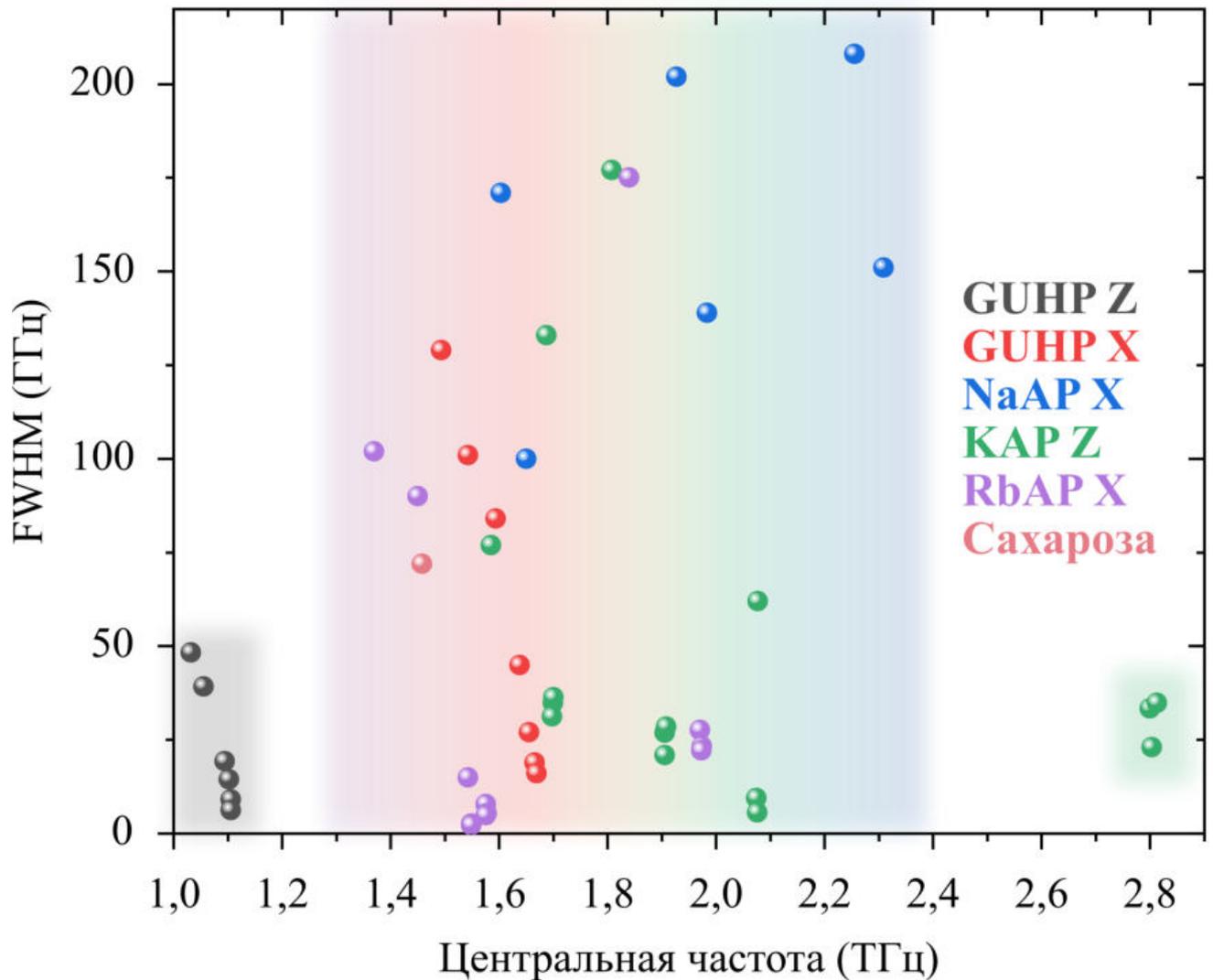


Рисунок 5.8 — Зоны перестройки терагерцовых источников узкополосного излучения на базе молекулярных кристаллов гуанилфосфитмочевины, бифталатов и сахарозы. Точками обозначены экспериментально полученные значения (центральная частота + ширина линии) в разных кристаллах при разных температурах.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем. В ходе выполнения работы установлено, что процесс генерации терагерцового излучения в фононно-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 GUNP 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 фононной 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 GUP . 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.

Благодарности

Я хотел бы выразить огромную благодарность и большую признательность моему научному руководителю Шкуринову Александру Павловичу за постоянную поддержку, помощь во всех научных начинаниях, плодотворное и интересное обсуждение результатов, а также за веру в меня.

Я искренне благодарен всем сотрудникам Лаборатории терагерцовой оптоэлектроники и спектроскопии физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова: Ожередову Илье Александровичу, Солянкину Петру Михайловичу, Балакину Алексею Вячеславовичу, Ангелуцу Андрею Александровичу, Аксенову Владимиру Николаевичу и Конниковой Марии Руслановной. Дружественная и профессиональная атмосфера лаборатории всегда была и остается залогом плодотворной и интересной работы.

Также я благодарю сотрудников института Кристаллографии им. Шубникова - Волошина Алексея Эдуардовича, Маноменову Веру Львовну, Рудневу Елену Борисовну, Козлову Наталью Николаевну и Сорокину Наталью Ивановну - за создание и комплексное описание кристаллографических свойств исследуемых в работе кристаллов. Именно благодаря плодам их трудов у меня была возможность исследовать описанные в работе феномены. Также благодарю сотрудника МГУ им. Ломоносова - Карговского Алексея Владимировича - за проведения всестороннего теоретического анализа колебательной динамики молекулярных кристаллов. Выражаю благодарность сотрудникам института Автоматики и Электротриии СО РАН - Николаеву Назару Александровичу и Суровцеву Николаю Владимировичу - за помощь в реализации экспериментов и за плодотворные научные дискуссии.

Я также хочу выразить благодарность всем преподавателям и сотрудникам кафедры Общей физики и волновых процессов, которые передали мне бесценные знания и закалили характер.

И наконец, моя работа была бы невозможна без той огромной поддержки, которую мне оказывали мои друзья и моя семья.

Диссертационная работа была поддержана аспирантским грантом Российского фонда фундаментальных исследований (20-32-90234).

Список литературы

1. *Dexheimer, S. L.* Terahertz spectroscopy: principles and applications / S. L. Dexheimer. — CRC press, 2017.
2. Terahertz imaging: applications and perspectives / C. Jansen [et al.] // *Appl. Opt.* — 2010. — Vol. 49, no. 19. — E48—E57.
3. *Fukunaga, K.* THz technology applied to cultural heritage in practice / K. Fukunaga. — Springer, 2016.
4. Terahertz biophotonics as a tool for studies of dielectric and spectral properties of biological tissues and liquids / O. Smolyanskaya [et al.] // *Prog. Quantum Electron.* — 2018. — Vol. 62. — P. 1—77.
5. Terahertz-driven linear electron acceleration / E. A. Nanni [et al.] // *Nat. Commun.* — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 1—8.
6. *Udina, M.* Theory of coherent-oscillations generation in terahertz pump-probe spectroscopy: from phonons to electronic collective modes / M. Udina, T. Cea, L. Benfatto // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100, no. 16. — P. 165131.
7. *Nahata, A.* A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling / A. Nahata, A. S. Weling, T. F. Heinz // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 69, no. 16. — P. 2321—2323.
8. *Wu, Q.* 7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor / Q. Wu, X.-C. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 70, no. 14. — P. 1784—1786.
9. Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities / J. Hebling [et al.] // *JOSA B.* — 2008. — Vol. 25, no. 7. — B6—B19.
10. Evaluation of eight nonlinear crystals for phase-matched Terahertz second-order difference-frequency generation at room temperature / C. Bernerd [et al.] // *Opt. Mater. Express.* — 2020. — Vol. 10, no. 2. — P. 561—576.
11. Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment / A. Schneider [et al.] // *JOSA B.* — 2006. — Vol. 23, no. 9. — P. 1822—1835.

12. A hydrogen-bonded organic nonlinear optical crystal for high-efficiency terahertz generation and detection / F. D. Brunner [et al.] // *Opt. Express.* — 2008. — Vol. 16, no. 21. — P. 16496—16508.
13. Organic crystals for THz photonics / M. Jazbinsek [et al.] // *Appl. Sci.* — 2019. — Vol. 9, no. 5. — P. 882.
14. *Zhang, X. C.* Extreme terahertz science / X. C. Zhang, A. Shkurinov, Y. Zhang // *Nat. Photonics.* — 2017. — Vol. 11, no. 1. — P. 16—18.
15. *Schall, M.* Fundamental and second-order phonon processes in CdTe and ZnTe / M. Schall, M. Walther, P. U. Jepsen // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 64, no. 9. — P. 094301.
16. *Igawa, H.* Terahertz time-domain spectroscopy of congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals / H. Igawa, T. Mori, S. Kojima // *JJAP.* — 2014. — Vol. 53, 5S1. — 05FE01.
17. *Kojima, S.* Order-disorder nature of ferroelectric phase transition in stoichiometric LiNbO₃ Crystals / S. Kojima // *Ferroelectrics.* — 1999. — Vol. 223, no. 1. — P. 63—70.
18. *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.
19. Optimized terahertz-wave generation using BNA-DFG / K. Miyamoto [et al.] // *Opt. Express.* — 2009. — Vol. 17, no. 17. — P. 14832—14838.
20. Resonant nonlinear susceptibility near the GaAs band gap / X.-C. Zhang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 69, no. 15. — P. 2303.
21. *Xie, X.* Terahertz wave generation and detection from a CdTe crystal characterized by different excitation wavelengths / X. Xie, J. Xu, X.-C. Zhang // *Opt. Lett.* — 2006. — Vol. 31, no. 7. — P. 978—980.
22. Terahertz generation from ZnTe optically pumped above and below the bandgap / D. Zhai [et al.] // *Opt. Express.* — 2021. — Vol. 29, no. 11. — P. 17491—17498.
23. *Faust, W.* Dispersion in the nonlinear susceptibility of GaP near the reststrahl band / W. Faust, C. Henry, R. Eick // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 173, no. 3. — P. 781.

24. 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.
25. Pulsed terahertz radiation due to coherent phonon-polariton excitation in $\langle 110 \rangle$ ZnTe crystal / C.-M. Tu [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2012. — Vol. 112, no. 9. — P. 093110.
26. *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.
27. Anisotropic temperature-dependence of optical phonons in layered PbI_2 / Z. Zhang [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* — 2018. — Vol. 49, no. 4. — P. 775—779.
28. Temperature evolution of infrared-and Raman-active phonons in graphite / P. Giura [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, no. 12. — P. 121404.
29. Phonon mode transformation across the orthorhombic–tetragonal phase transition in a lead iodide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a terahertz time-domain spectroscopy approach / C. La-o-Vorakiat [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2016. — Vol. 7, no. 1. — P. 1—6.
30. 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.
31. 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.
32. Generation of narrowband terahertz radiation via phonon mode enhanced nonlinearities in a BaGa_4Se_7 crystal / B. Carnio [et al.] // *Opt. Lett.* — 2020. — Vol. 45, no. 17. — P. 4722—4725.
33. *Jang, D.* Multicycle terahertz pulse generation by optical rectification in LiNbO_3 , LiTaO_3 , and BBO crystals / D. Jang, K.-Y. Kim // *Opt. Express.* — 2020. — Vol. 28, no. 14. — P. 21220—21235.
34. Guanlyurea (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.

35. 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.
36. *Kroupa, J.* Second-harmonic conical refraction in GUHP / J. Kroupa // *J. Opt.* — 2010. — Vol. 12, no. 4. — P. 045706.
37. 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.
38. 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.
39. The growth and properties of guanylurea hydrogen phosphite crystal / A. Kaminskii [et al.] // *Crystallogr. Rep.* — 2019. — Vol. 64, no. 4. — P. 669—677.
40. Raman spectra of potassium, rubidium, and thallium hydrogen phthalates / B. Mavrin [et al.] // *Opt. Spectrosc.* — 2006. — Vol. 100, no. 6. — P. 862—868.
41. Potassium and ammonium hydrogen phthalates $\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ and $(\text{NH}_4)\text{HC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ —New organic crystals for Raman laser converters with large frequency shift / A. Kaminskii [et al.] // *Laser Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 6, no. 7. — P. 544—551.
42. *Goel, N.* Enhanced optical, NLO, dielectric and thermal properties of novel sodium hydrogen phthalate single crystals doped with zinc / N. Goel, N. Sinha, B. Kumar // *Opt. Mater.* — 2013. — Vol. 35, no. 3. — P. 479—486.
43. *Kröll, J.* Terahertz optical activity of sucrose single-crystals / J. Kröll, J. Darmo, K. Unterrainer // *Vib. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 43, no. 2. — P. 324—329.
44. *Sanjuan, F.* Terahertz Generation by Optical Rectification in Sugar Crystal / F. Sanjuan, G. Gaborit, J.-L. Coutaz // *J. Infrared Millim. Terahertz Waves.* — 2021. — Vol. 42, no. 5. — P. 525—536.
45. Optical rectification / M. Bass [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1962. — Vol. 9, no. 11. — P. 446.
46. Generation of optical harmonics / P. Franken [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1961. — Vol. 7, no. 4. — P. 118.

47. *Zernike Jr, F.* Generation of far infrared as a difference frequency / F. Zernike Jr, P. R. Berman // *Phys. Rev. Lett.* — 1965. — Vol. 15, no. 26. — P. 999.
48. *Yajima, T.* Submillimeter-wave generation by optical difference-frequency mixing of ruby R1 and R2 laser lines / T. Yajima, K. Inoue // *Phys. Lett. A.* — 1968. — Vol. 26, no. 7. — P. 281—282.
49. Tunable far-infrared radiation generated from the difference frequency between two ruby lasers / D. Faries [et al.] // *Phys. Rev.* — 1969. — Vol. 180, no. 2. — P. 363.
50. *Yajima, T.* Far-infrared difference-frequency generation by picosecond laser pulses / T. Yajima, N. Takeuchi // *JJAP.* — 1970. — Vol. 9, no. 11. — P. 1361.
51. *Morris, J.* Far-infrared generation by picosecond pulses in electro-optical materials / J. Morris, Y. Shen // *Opt. Commun.* — 1971. — Vol. 3, no. 2. — P. 81—84.
52. *Yang, K.* Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO_3 / K. Yang, P. Richards, Y. Shen // *Appl. Phys. Lett.* — 1971. — Vol. 19, no. 9. — P. 320—323.
53. Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media / D. H. Auston [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 53, no. 16. — P. 1555.
54. Conversion of short optical pulses to terahertz radiation in a nonlinear medium: Experiment and theory / N. Zinov'ev [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, no. 23. — P. 235114.
55. *Zinov'ev, N.* Terahertz radiation from a nonlinear slab traversed by an optical pulse / N. Zinov'ev, A. Nikoghosyan, J. Chamberlain // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98, no. 4. — P. 044801.
56. *Schneider, A.* Theory of terahertz pulse generation through optical rectification in a nonlinear optical material with a finite size / A. Schneider // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 82, no. 3. — P. 033825.
57. *Wu, Q.* Ultrafast electro-optic field sensors / Q. Wu, X.-C. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 68, no. 12. — P. 1604—1606.
58. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors / D. Grischkowsky [et al.] // *JOSAB.* — 1990. — Vol. 7, no. 10. — P. 2006—2015.

59. Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz / R. Huber [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 76, no. 22. — P. 3191—3193.
60. Scaling of terahertz radiation via optical rectification in electro-optic crystals / T. J. Carrig [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 66, no. 2. — P. 121—123.
61. Impact of dispersion, free carriers, and two-photon absorption on the generation of intense terahertz pulses in ZnTe crystals / S. Vidal [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98, no. 19. — P. 191103.
62. *Jewariya, M.* Enhancement of terahertz wave generation by cascaded $\chi^{(2)}$ processes in LiNbO₃ / M. Jewariya, M. Nagai, K. Tanaka // *JOSA B.* — 2009. — Vol. 26, no. 9. — A101—A106.
63. Limitations to THz generation by optical rectification using tilted pulse fronts / K. Ravi [et al.] // *Opt. Express.* — 2014. — Vol. 22, no. 17. — P. 20239—20251.
64. Nonlinear refraction and absorption of Mg doped stoichiometric and congruent LiNbO₃ / L. Pálfalvi [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2004. — Vol. 95, no. 3. — P. 902—908.
65. Quantitative analysis of Kerr nonlinearity and Kerr-like nonlinearity induced via terahertz generation in ZnTe / Z. Tian [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92, no. 4. — P. 041106.
66. Terahertz optical rectification from a nonlinear organic crystal / X.-C. Zhang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1992. — Vol. 61, no. 26. — P. 3080—3082.
67. Use of the organic crystal DAST for terahertz beam applications / P. Han [et al.] // *Opt. Lett.* — 2000. — Vol. 25, no. 9. — P. 675—677.
68. Far-infrared properties of DAST / M. Walther [et al.] // *Opt. Lett.* — 2000. — Vol. 25, no. 12. — P. 911—913.
69. Strong-field single-cycle THz pulses generated in an organic crystal / C. P. Hauri [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 99, no. 16. — P. 161116.
70. *Stillhart, M.* Optical properties of 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methylstilbazolium 2, 4, 6-trimethylbenzenesulfonate crystals at terahertz frequencies / M. Stillhart, A. Schneider, P. Günter // *JOSA B.* — 2008. — Vol. 25, no. 11. — P. 1914—1919.

71. Ultra-broadband terahertz pulses generated in the organic crystal DSTMS / C. Somma [et al.] // *Opt. Lett.* — 2015. — Vol. 40, no. 14. — P. 3404—3407.
72. *Vicario, C.* GV/m single-cycle terahertz fields from a laser-driven large-size partitioned organic crystal / C. Vicario, B. Monoszlai, C. P. Hauri // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 112, no. 21. — P. 213901.
73. Intense, carrier frequency and bandwidth tunable quasi single-cycle pulses from an organic emitter covering the Terahertz frequency gap / C. Vicario [et al.] // *Sci. Rep.* — 2015. — Vol. 5, no. 1. — P. 1—8.
74. Generation of high-field terahertz pulses in an HMQ-TMS organic crystal pumped by an ytterbium laser at 1030 nm / A. Rovere [et al.] // *Opt. Express.* — 2018. — Vol. 26, no. 3. — P. 2509—2516.
75. Intense THz source based on BNA organic crystal pumped at Ti: sapphire wavelength / M. Shalaby [et al.] // *Opt. Lett.* — 2016. — Vol. 41, no. 8. — P. 1777—1780.
76. Comprehensive characterization of terahertz generation with the organic crystal BNA / I. C. Tangen [et al.] // *JOSA B.* — 2021. — Vol. 38, no. 9. — P. 2780—2785.
77. Terahertz generation of two methoxy stilbazolium crystals: MBST and MBSC / G. A. Valdivia-Berroeta [et al.] // *Opt. Mater.* — 2021. — Vol. 117. — P. 111119.
78. Data mining for terahertz generation crystals / G. A. Valdivia-Berroeta [et al.] // *Adv. Mater.* — 2022. — Vol. 34, no. 16. — P. 2107900.
79. A new standard in high-field terahertz generation: the organic nonlinear optical crystal PNPA / C. Rader [et al.] // *ACS Photonics.* — 2022. — Vol. 9, no. 11. — P. 3720—3726.
80. Dichlorinated Organic-Salt Terahertz Sources for THz Spectroscopy / B.-R. Shin [et al.] // *Adv. Opt. Mater.* — 2023. — Vol. 11, no. 4. — P. 2202027.
81. Recent progress in acentric core structures for highly efficient nonlinear optical crystals and their supramolecular interactions and terahertz applications / S.-H. Lee [et al.] // *CrystEngComm.* — 2016. — Vol. 18, no. 38. — P. 7180—7203.
82. *Brunner, F. D.* Velocity-matched terahertz generation by optical rectification in an organic nonlinear optical crystal using a Ti: sapphire laser / F. D. Brunner, A. Schneider, P. Günter // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94, no. 6. — P. 061119.

83. New electro-optic salt crystals for efficient terahertz wave generation by direct pumping at Ti: sapphire wavelength / S.-C. Lee [et al.] // *Adv. Opt. Mater.* — 2017. — Vol. 5, no. 5. — P. 1600758.
84. Yellow-Colored Electro-Optic Crystals as Intense Terahertz Wave Sources / C.-U. Jeong [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* — 2018. — Vol. 28, no. 30. — P. 1801143.
85. Wide-bandgap organic crystals: enhanced optical-to-terahertz nonlinear frequency conversion at near-infrared pumping / D. Kim [et al.] // *Adv. Opt. Mater.* — 2020. — Vol. 8, no. 10. — P. 1902099.
86. *Shalaby, M.* Demonstration of a low-frequency three-dimensional terahertz bullet with extreme brightness / M. Shalaby, C. P. Hauri // *Nat. Commun.* — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 1–8.
87. High efficiency THz generation in DSTMS, DAST and OH1 pumped by Cr: forsterite laser / C. Vicario [et al.] // *Opt. Express.* — 2015. — Vol. 23, no. 4. — P. 4573–4580.
88. Generation of 0.9-mJ THz pulses in DSTMS pumped by a Cr: Mg₂SiO₄ laser / C. Vicario [et al.] // *Opt. Lett.* — 2014. — Vol. 39, no. 23. — P. 6632–6635.
89. Damage in a thin metal film by high-power terahertz radiation / M. Agranat [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2018. — Vol. 120, no. 8. — P. 085704.
90. *Sutherland, R. L.* Handbook of nonlinear optics / R. L. Sutherland. — CRC press, 2003.
91. *Bridges, T.* Submillimeter Wave Generation by Difference-Frequency Mixing in GaAs / T. Bridges, A. Strnad // *Appl. Phys. Lett.* — 1972. — Vol. 20, no. 10. — P. 382–384.
92. *Zernike, F.* Temperature-dependent phase matching for far-infrared difference-frequency generation in InSb / F. Zernike // *Phys. Rev. Lett.* — 1969. — Vol. 22, no. 18. — P. 931.
93. *Aggarwal, R.* Noncollinear phase matching in GaAs / R. Aggarwal, B. Lax, G. Favrot // *Appl. Phys. Lett.* — 1973. — Vol. 22, no. 7. — P. 329–330.
94. *Lax, B.* Far-infrared step-tunable coherent radiation source: 70 μm to 2 mm / B. Lax, R. Aggarwal, G. Favrot // *Appl. Phys. Lett.* — 1973. — Vol. 23, no. 12. — P. 679–681.

95. Widely-tunable high-repetition-rate terahertz generation in GaSe with a compact dual-wavelength KTP OPO around 2 μm / J. Mei [et al.] // Opt. Express. — 2016. — Vol. 24, no. 20. — P. 23368—23375.
96. Phase-matching condition for THz wave generation via difference frequency generation using $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ mixed crystals / Y. Sato [et al.] // Opt. Express. — 2020. — Vol. 28, no. 14. — P. 20888—20897.
97. Terahertz wave generation via difference frequency generation using 2D $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ crystal grown from indium flux / Y. Sato [et al.] // Opt. Express. — 2020. — Vol. 28, no. 1. — P. 472—477.
98. Efficient, tunable, and coherent 0.18–5.27-THz source based on GaSe crystal / W. Shi [et al.] // Opt. Lett. — 2002. — Vol. 27, no. 16. — P. 1454—1456.
99. *Shi, W.* A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of 2.7–38.4 and 58.2–3540 μm for variety of potential applications / W. Shi, Y. J. Ding // Appl. Phys. Lett. — 2004. — Vol. 84, no. 10. — P. 1635—1637.
100. *Shi, W.* Generation of backward terahertz waves in GaSe crystals / W. Shi, Y. J. Ding // Opt. Lett. — 2005. — Vol. 30, no. 14. — P. 1861—1863.
101. High-average-power, high-repetition-rate tunable terahertz difference frequency generation with GaSe crystal pumped by 2 μm dual-wavelength intracavity KTP optical parametric oscillator / D. Yan [et al.] // Photonics Res. — 2017. — Vol. 5, no. 2. — P. 82—87.
102. *Jiang, Y.* Efficient terahertz generation from two collinearly propagating CO_2 laser pulses / Y. Jiang, Y. J. Ding // Appl. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 91, no. 9. — P. 091108.
103. Compact fiber-pumped terahertz source based on difference frequency mixing in ZGP / D. Creeden [et al.] // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. — 2007. — Vol. 13, no. 3. — P. 732—737.
104. Principles of creation of a tunable terahertz laser with lasing at a difference frequency in a nonlinear ZnGeP_2 optical crystal / A. Gribenyukov [et al.] // J. Opt. Technol. — 2018. — Vol. 85, no. 6. — P. 322—325.
105. Tunable narrow band difference frequency THz wave generation in DAST via dual seed PPLN OPG / B. Dolasinski [et al.] // Opt. Express. — 2015. — Vol. 23, no. 3. — P. 3669—3680.

106. Widely tunable and monochromatic terahertz difference frequency generation with organic crystal 2-(3-(4-hydroxystyryl)-5, 5-dimethylcyclohex-2-enylidene) malononitrile / P. Liu [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2016. — Vol. 108, no. 1. — P. 011104.
107. Dual-frequency picosecond optical parametric generator pumped by a Nd-doped vanadate bounce laser / M. Koichi [et al.] // *Opt. Express.* — 2011. — Vol. 19, no. 19. — P. 18523—18528.
108. High-energy and ultra-wideband tunable terahertz source with DAST crystal via difference frequency generation / Y. He [et al.] // *Appl. Phys. B.* — 2018. — Vol. 124, no. 1. — P. 1—8.
109. Development of an ultra-widely tunable DFG-THz source with switching between organic nonlinear crystals pumped with a dual-wavelength BBO optical parametric oscillator / T. Notake [et al.] // *Opt. Express.* — 2012. — Vol. 20, no. 23. — P. 25850—25857.
110. Widely tunable and monochromatic terahertz difference frequency generation with organic crystal DSTMS / P. Liu [et al.] // *EPL.* — 2014. — Vol. 106, no. 6. — P. 60001.
111. *Brenier, A.* Two-frequency pulsed YLiF₄: Nd lasing out of the principal axes and THz generation / A. Brenier // *Opt. Lett.* — 2015. — Vol. 40, no. 19. — P. 4496—4499.
112. Terahertz source at 9.4 THz based on a dual-wavelength infrared laser and quasi-phase matching in organic crystals OH1 / A. Majkić [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105, no. 14. — P. 141115.
113. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric / J. Armstrong [et al.] // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 127, no. 6. — P. 1918.
114. Terahertz-wave generation from quasi-phase-matched GaP for 1.55 μm pumping / I. Tomita [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 88, no. 7. — P. 071118.
115. Terahertz sources based on intracavity parametric down-conversion in quasi-phase-matched gallium arsenide / J. E. Schaar [et al.] // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* — 2008. — Vol. 14, no. 2. — P. 354—362.
116. Terahertz-wave generation in quasi-phase-matched GaAs / K. Vodopyanov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89, no. 14. — P. 141119.

117. *Sato, K.* Optical properties of ZnTe / K. Sato, S. Adachi // J. Appl. Phys. — 1993. — Vol. 73, no. 2. — P. 926—931.
118. *Vodopyanov, K.* New dispersion relationships for GaSe in the 0.65–18 μm spectral region / K. Vodopyanov, L. Kulevskii // Opt. Commun. — 1995. — Vol. 118, no. 3/4. — P. 375—378.
119. Refractive index of GaSe between 0.45 μm and 330 μm / N. Piccioli [et al.] // Appl. Opt. — 1977. — Vol. 16, no. 5. — P. 1236—1238.
120. *Sokolov, V.* Linear electro-optical effect in GaSe / V. Sokolov, V. Subashiev // Sov. Phys. Solid State. — 1972. — Vol. 14, no. 1. — P. 178—183.
121. *Palik, E. D.* Handbook of optical constants of solids. Vol. 3 / E. D. Palik. — Academic press, 1998.
122. *Nelson, D.* Electro-optic and piezoelectric coefficients and refractive index of Gallium Phosphide / D. Nelson, E. Turner // J. Appl. Phys. — 1968. — Vol. 39, no. 7. — P. 3337—3343.
123. *Jundt, D. H.* Optical properties of lithium-rich lithium niobate fabricated by vapor transport equilibration / D. H. Jundt, M. M. Fejer, R. L. Byer // IEEE J. Quantum Electron. — 1990. — Vol. 26, no. 1. — P. 135—138.
124. *Schall, M.* Far infrared properties of electro-optic crystals measured by THz time-domain spectroscopy / M. Schall, H. Helm, S. Keiding // Int. J. Infrared Millim. Waves. — 1999. — Vol. 20, no. 4. — P. 595—604.
125. Temperature-dependent Sellmeier equation for the refractive index of stoichiometric lithium tantalate / A. Bruner [et al.] // Opt. Lett. — 2003. — Vol. 28, no. 3. — P. 194—196.
126. Electro-optic properties of the organic salt 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methylstilbazolium tosylate / F. Pan [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 69, no. 1. — P. 13—15.
127. Linear and nonlinear optical properties of the organic crystal DSTMS / L. Mutter [et al.] // JOSA B. — 2007. — Vol. 24, no. 9. — P. 2556—2561.
128. Configurationally locked, phenolic polyene organic crystal 2-{3-(4-hydroxystyryl)-5, 5-dimethylcyclohex-2-enylidene} malononitrile: linear and nonlinear optical properties / C. Hunziker [et al.] // JOSA B. — 2008. — Vol. 25, no. 10. — P. 1678—1683.

129. Determination of the d-tensor components of a single crystal of N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline / M. Fujiwara [et al.] // JJAP. — 2007. — Vol. 46, 4R. — P. 1528.
130. Organic electro-optic thin films by simultaneous vacuum deposition and laser-assisted poling / Z. Wang [et al.] // Opt. Lett. — 2011. — Vol. 36, no. 15. — P. 2853—2855.
131. *Nye, J. F.* Physical properties of crystals / J. F. Nye. — Oxford university press, 1985.
132. *Dalton, L. R.* Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects / L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale // Chem. Rev. — 2010. — Vol. 110, no. 1. — P. 25—55.
133. *Zyss, J.* Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices / J. Zyss. — Academic press, 2013.
134. *Zyss, J.* Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one-or two-dimensional units / J. Zyss, J. Oudar // Phys. Rev. A. — 1982. — Vol. 26, no. 4. — P. 2028.
135. *Ward, J.* Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory / J. Ward // Rev. Mod. Phys. — 1965. — Vol. 37, no. 1. — P. 1.
136. *Pauling, L.* The nature of the chemical bond, / L. Pauling. — Cornell University Press, 1960.
137. *Chemla, D.* L'ingénierie moléculaire au service de l'optique moderne / D. Chemla, J. Oudar, J. Zyss // Echo Rech. — 1981. — Vol. 103. — P. 3—16.
138. *Oudar, J.* Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds / J. Oudar // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 67, no. 2. — P. 446—457.
139. *Oudar, J.* Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2, 4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals / J. Oudar, J. Zyss // Phys. Rev. A. — 1982. — Vol. 26, no. 4. — P. 2016.
140. *Atkins, P.* Molecular Quantum Mechanics / P. Atkins. — Oxford University Press, 1983.
141. Optically non-linear organic materials / K. Jain [et al.] // Opt. Laser Technol. — 1981. — Vol. 13, no. 6. — P. 297—301.

142. *Oudar, J.* Theory of second-order optical susceptibilities of benzene substitutes / J. Oudar, D. Chemla // *Opt. Commun.* — 1975. — Vol. 13, no. 2. — P. 164—168.
143. Molecular structures and second-order nonlinear optical properties of ionic organic crystal materials / X. Liu [et al.] // *Crystals.* — 2016. — Vol. 6, no. 12. — P. 158.
144. *Chemla, D. S.* Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. 1 and 2 / D. S. Chemla, J. Zyss. — Elsevier, 2012.
145. Second order optical nonlinearity in octupolar aromatic systems / M. Joffre [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 97, no. 8. — P. 5607—5615.
146. *Zyss, J.* Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics: From dipolar to octupolar molecules and materials / J. Zyss // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, no. 9. — P. 6583—6599.
147. *Bergman, J. t.* Structural aspects of nonlinear optics: optical properties of KIO₂F₂ and its related iodates / J. t. Bergman, G. Crane // *J. Chem. Phys.* — 1974. — Vol. 60, no. 6. — P. 2470—2474.
148. *Huang, K.* On the interaction between the radiation field and ionic crystals / K. Huang // *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* — 1951. — Vol. 208, no. 1094. — P. 352—365.
149. *Kleinman, D. A.* Nonlinear dielectric polarization in optical media / D. A. Kleinman // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 126, no. 6. — P. 1977.
150. *Miller, R. C.* Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals / R. C. Miller // *Appl. Phys. Lett.* — 1964. — Vol. 5, no. 1. — P. 17—19.
151. *Garrett, C.* Miller's phenomenological rule for computing nonlinear susceptibilities / C. Garrett, F. Robinson // *IEEE J. Quantum Electron.* — 1966. — Vol. 2, no. 8. — P. 328—329.
152. *Bell, M.* Frequency dependence of Miller's Rule for nonlinear susceptibilities / M. Bell // *Phys. Rev. B.* — 1972. — Vol. 6, no. 2. — P. 516.
153. *Fong, C.* Theoretical studies on the dispersion of the nonlinear optical susceptibilities in GaAs, InAs, and InSb / C. Fong, Y. Shen // *Phys. Rev. B.* — 1975. — Vol. 12, no. 6. — P. 2325.
154. Generalized miller formulæ / W. Ettoumi [et al.] // *Opt. Express.* — 2010. — Vol. 18, no. 7. — P. 6613—6620.

155. Difference-frequency generation and sum-frequency generation near the band gap of zincblende crystals / X.-C. Zhang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 64, no. 5. — P. 622—624.
156. *Arlauskas, A.* THz excitation spectra of AIII BV semiconductors / A. Arlauskas, A. Krotkus // *Semicond. Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 27, no. 11. — P. 115015.
157. *Norkus, R.* Terahertz emission from a bulk GaSe crystal excited by above bandgap photons / R. Norkus, I. Nevinskas, A. Krotkus // *J. Appl. Phys.* — 2020. — Vol. 128, no. 22. — P. 225701.
158. Two-photon-absorption enhanced terahertz generation from KTP optically pumped in the visible-to-UV range / D. Zhai [et al.] // *Opt. Express.* — 2021. — Vol. 29, no. 23. — P. 37683—37694.
159. Theory for displacive excitation of coherent phonons / H. Zeiger [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45, no. 2. — P. 768.
160. *Merlin, R.* Generating coherent THz phonons with light pulses / R. Merlin // *Solid State Commun.* — 1997. — Vol. 102, no. 2/3. — P. 207—220.
161. Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and Ti_2O_3 / T. Cheng [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — Vol. 59, no. 16. — P. 1923—1925.
162. Phonon coherences reveal the polaronic character of excitons in two-dimensional lead halide perovskites / F. Thouin [et al.] // *Nat. Mater.* — 2019. — Vol. 18, no. 4. — P. 349—356.
163. Terahertz radiation from coherent phonons excited in semiconductors / M. Tani [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 1998. — Vol. 83, no. 5. — P. 2473—2477.
164. Detection of terahertz radiation from longitudinal optical phonon–plasmon coupling modes in InSb film using an ultrabroadband photoconductive antenna / P. Gu [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77, no. 12. — P. 1798—1800.
165. *Hasselbeck, M. P.* Emission of electromagnetic radiation by coherent vibrational waves in stimulated Raman scattering / M. P. Hasselbeck, L. Schlie, D. Stal-naker // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 85, no. 2. — P. 173—175.
166. Microwave nonlinear susceptibilities due to electronic and ionic anharmonicities in acentric crystals / G. Boyd [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 26, no. 7. — P. 387.

167. *Faust, W.* Mixing of visible and near-resonance infrared light in GaP / W. Faust, C. H. Henry // *Phys. Rev. Lett.* — 1966. — Vol. 17, no. 25. — P. 1265.
168. Numerical studies on the electro-optic detection of femtosecond electron bunches / S. Casalbuoni [et al.] // *PRST-AB.* — 2008. — Vol. 11, no. 7. — P. 072802.
169. *Ding, Y. J.* Efficient generation of high-frequency terahertz waves from highly lossy second-order nonlinear medium at polariton resonance under transverse-pumping geometry / Y. J. Ding // *Opt. Lett.* — 2010. — Vol. 35, no. 2. — P. 262—264.
170. Exploiting the optical quadratic nonlinearity of zinc-blende semiconductors for guided-wave terahertz generation: a material comparison / M. Cherchi [et al.] // *IEEE J. Quantum Electron.* — 2010. — Vol. 46, no. 3. — P. 368—376.
171. *Carnio, B.* An extensive finite-difference time-domain formalism for second-order nonlinearities based on the faust-henry dispersion model: Application to terahertz generation / B. Carnio, A. Elezzabi // *J. Infrared Millim. Terahertz Waves.* — 2020. — Vol. 41, no. 3. — P. 291—298.
172. *Henry, C.* Theory of parametric gain near a lattice resonance / C. Henry, C. Garrett // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 171, no. 3. — P. 1058.
173. Efficient, tunable optical emission from LiNbO₃ without a resonator / J. Yarborough [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1969. — Vol. 15, no. 3. — P. 102—105.
174. Power and linewidth of tunable stimulated far-infrared emission in LiNbO₃ / B. Johnson [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1971. — Vol. 18, no. 5. — P. 181—183.
175. *Piestrup, M.* Continuously tunable submillimeter wave source / M. Piestrup, R. Fleming, R. Pantell // *Appl. Phys. Lett.* — 1975. — Vol. 26, no. 8. — P. 418—421.
176. *Dobroiu, A.* Terahertz-wave sources and imaging applications / A. Dobroiu, C. Otani, K. Kawase // *Meas. Sci. Technol.* — 2006. — Vol. 17, no. 11. — R161.
177. High-Brightness and Continuously Tunable Terahertz-Wave Generation / S. Hayashi [et al.] // *High Power Laser Systems.* — IntechOpen, 2018.
178. Terahertz parametric oscillator based on KTiOPO₄ crystal / W. Wang [et al.] // *Opt. Lett.* — 2014. — Vol. 39, no. 13. — P. 3706—3709.

179. Stimulated polariton scattering in an intracavity RbTiOPO₄ crystal generating frequency-tunable THz output / T. A. Ortega [et al.] // *Opt. Express*. — 2016. — Vol. 24, no. 10. — P. 10254—10264.
180. THz-wave generation via stimulated polariton scattering in KTiOAsO₄ crystal / W. Wang [et al.] // *Opt. Express*. — 2014. — Vol. 22, no. 14. — P. 17092—17098.
181. Circularly polarized narrowband terahertz radiation from a eulytite oxide by a pair of femtosecond laser pulses / R. Takeda [et al.] // *Phys. Rev. A*. — 2014. — Vol. 89, no. 3. — P. 033832.
182. Dependence on excitation polarization and crystal orientation for terahertz radiation generation in a BaGa₄Se₇ crystal / B. Carnio [et al.] // *Opt. Express*. — 2020. — Vol. 28, no. 10. — P. 15016—15022.
183. The use of combination of nonlinear optical materials to control terahertz pulse generation and detection / M. Nazarov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92, no. 2. — P. 021114.
184. *Wu, Q.* Free-space electro-optic sampling of terahertz beams / Q. Wu, X.-C. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 67, no. 24. — P. 3523—3525.
185. *Surovtsev, N.* Suppression of spurious background in low-frequency Raman spectroscopy / N. Surovtsev // *Optoelectron. Instrum. Data Process.* — 2017. — Vol. 53, no. 3. — P. 250—254.
186. Vibrational layer eigenmodes of binary phospholipid-cholesterol bilayers at low temperatures / D. Leonov [et al.] // *Phys. Rev. E*. — 2019. — Vol. 99, no. 2. — P. 022417.
187. *Menges, F.* Spectrogyph – optical spectroscopy software, Version 1.2.15 / F. Menges. — 2020. — <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>.
188. *Rigaku, O.* CrysAlis PRO Software system. Rigaku Corporation / O. Rigaku. — 2018.
189. *Petříček, V.* Crystallographic computing system JANA2006: general features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Z. für Krist. - Cryst. Mater.* — 2014. — Vol. 229, no. 5. — P. 345—352.
190. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL / R. Dovesi [et al.] // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* — 2018. — Vol. 8, no. 4. — e1360.

191. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100, no. 13. — P. 136406.
192. *Peintinger, M. F.* Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations / M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow // *J. Comput. Chem.* — 2013. — Vol. 34, no. 6. — P. 451—459.
193. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional / J. Heyd [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 123, no. 17. — P. 174101.
194. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132, no. 15. — P. 154104.
195. *Grimme, S.* Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *J. Comput. Chem.* — 2011. — Vol. 32, no. 7. — P. 1456—1465.
196. *Kruse, H.* A geometrical correction for the inter-and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems / H. Kruse, S. Grimme // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136, no. 15. — 04B613.
197. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi [et al.]. — 2014.
198. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code / F. Pascale [et al.] // *J. Comput. Chem.* — 2004. — Vol. 25, no. 6. — P. 888—897.
199. Ab initio analytical infrared intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method / L. Maschio [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 137, no. 20. — P. 204113.
200. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory / L. Maschio [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 139, no. 16. — P. 164101.

201. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. II. Validation and comparison with experiments / L. Maschio [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 139, no. 16. — P. 164102.
202. Lattice vibrations of natural seraphinite gemstone probed by terahertz time-domain spectroscopy / D. Han [et al.] // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* — 2015. — Vol. 5, no. 6. — P. 1021—1027.
203. Propagation of terahertz waves in a monoclinic crystal BaGa₄Se₇ / J. Yao, L. Wang, [et al.] // *Sci. Rep.* — 2018. — Vol. 8, no. 1. — P. 1—8.
204. A monoclinic semiorganic molecular crystal GUHP for terahertz photonics and optoelectronics / A. Sinko [et al.] // *Sci. Rep.* — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 1—13.
205. *Студ, Д. В. Этвуд Дж. Супрамолекулярная химия. В 2-х т. Т. 1 / Д. В. Стид.* — 2007. — С. 479.
206. The Cambridge structural database / C. R. Groom [et al.] // *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* — 2016. — Vol. 72, no. 2. — P. 171—179.
207. *Miller, A. Infrared dielectric dispersion of ZnGeP₂ and CdGeP₂ / A. Miller, G. Holah, W. Clark // J. Phys. Chem. Solids.* — 1974. — Vol. 35, no. 6. — P. 685—693.
208. The shear mode of multilayer graphene / P. Tan [et al.] // *Nat. Mater.* — 2012. — Vol. 11, no. 4. — P. 294—300.
209. *Lui, C. H. Measurement of layer breathing mode vibrations in few-layer graphene / C. H. Lui, T. F. Heinz // Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, no. 12. — P. 121404.
210. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂ / Y. Zhao [et al.] // *Nano Lett.* — 2013. — Vol. 13, no. 3. — P. 1007—1015.
211. *Damen, T. C. Raman effect in zinc oxide / T. C. Damen, S. Porto, B. Tell // Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 142, no. 2. — P. 570.
212. Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies / E. Kroumova [et al.] // *Ph. Transit.: A Multinational Journal.* — 2003. — Vol. 76, no. 1/2. — P. 155—170.
213. *Loudon, R. The Raman effect in crystals / R. Loudon // Adv. Phys.* — 1964. — Vol. 13, no. 52. — P. 423—482.

214. *Shen, Y.-R.* Principles of nonlinear optics / Y.-R. Shen. — Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1984.
215. Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory / A. Leitenstorfer [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 74, no. 11. — P. 1516—1518.
216. *Basov, N.* Theory of the molecular generator and molecular power amplifier / N. Basov, A. Prokhorov // Sov. Phys. JETP. — 1956. — Vol. 3, no. 3. — P. 426—429.
217. *Schawlow, A. L.* Infrared and optical masers / A. L. Schawlow, C. H. Townes // Phys. Rev. — 1958. — Vol. 112, no. 6. — P. 1940.
218. Continuous-wave room-temperature diamond maser / J. D. Breeze [et al.] // Nature. — 2018. — Vol. 555, no. 7697. — P. 493—496.
219. *Giordmaine, J. A.* Light scattering by coherently driven lattice vibrations / J. A. Giordmaine, W. Kaiser // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 144, no. 2. — P. 676.
220. *Arkhipov, R.* Generation of Extremely Short Pulses of Terahertz Radiation Based on Superradiation of a Three-Level Resonant Medium / R. Arkhipov, N. Rosanov // Opt. Spectrosc. — 2021. — P. 1—8.
221. Crystal structure and spectroscopic analyses of guanylurea hydrochloride. Evidence of the influence of hydrogen bonding on the π -electron delocalization / M. Scoconi [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1991. — No. 10. — P. 1619—1624.
222. Controlled stimulated Raman amplification and oscillation in hydrogen gas / N. Bloembergen [et al.] // IEEE J. Quantum Electron. — 1967. — Vol. 3, no. 5. — P. 197—201.
223. Stimulated Raman scattering in a field of ultrashort light pulses / S. Akhmanov [et al.] // Sov. Phys. JETP. — 1971. — Vol. 32, no. 2. — P. 266—273.
224. *Yan, Y.-X.* Impulsive stimulated light scattering. I. General theory / Y.-X. Yan, K. A. Nelson // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 87, no. 11. — P. 6240—6256.
225. *Kawase, K.* Terahertz wave parametric source / K. Kawase, J.-I. Shikata, H. Ito // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2002. — Vol. 35, no. 3. — R1.

226. Terahertz parametric generation and amplification from potassium titanyl phosphate in comparison with lithium niobate and lithium tantalate / M.-H. Wu [et al.] // *Opt. Express.* — 2016. — Vol. 24, no. 23. — P. 25964—25973.
227. Influence of free-carrier absorption on terahertz generation from ZnTe (110) / S. M. Harrel [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 107, no. 3. — P. 033526.
228. Design of high-energy terahertz sources based on optical rectification / J. Fülöp [et al.] // *Opt. Express.* — 2010. — Vol. 18, no. 12. — P. 12311—12327.
229. Frequency-upconverted stimulated emission by simultaneous five-photon absorption / Q. Zheng [et al.] // *Nat. Photon.* — 2013. — Vol. 7, no. 3. — P. 234—239.
230. Amplified spontaneous emission from organic–inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals under direct multiphoton excitation / D. Yang [et al.] // *Adv. Opt. Mater.* — 2016. — Vol. 4, no. 7. — P. 1053—1059.
231. Frequency upconverted amplified spontaneous emission and lasing from inorganic perovskite under simultaneous six-photon absorption / D. Yang [et al.] // *Opt. Lett.* — 2018. — Vol. 43, no. 9. — P. 2066—2069.
232. Excitation and propagation of surface electromagnetic waves studied by terahertz spectrochronography / M. Nazarov [et al.] // *Laser Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 2, no. 10. — P. 471.
233. Optimized terahertz generation via optical rectification in ZnTe crystals / S. Vidal [et al.] // *JOSA B.* — 2014. — Vol. 31, no. 1. — P. 149—153.
234. Temperature dependence of narrow-band terahertz generation from periodically poled lithium niobate / Y.-S. Lee [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77, no. 9. — P. 1244—1246.
235. Perspective on Terahertz Applications of Molecular Crystals / A. Sinko [et al.] // *Electronics.* — 2022. — Vol. 11, no. 17. — P. 2731.
236. *Lippincott, E. R.* One-dimensional model of the hydrogen bond / E. R. Lippincott, R. Schroeder // *J. Chem. Phys.* — 1955. — Vol. 23, no. 6. — P. 1099—1106.
237. *Kejalakshmy, N.* Electro-optic properties of potassium hydrogen phthalate crystal and its application as modulators / N. Kejalakshmy, K. Srinivasan // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 36, no. 15. — P. 1778.

238. Synthesis, growth and characterization of a new nonlinear optical crystal sodium acid phthalate / R. B. Ganesh [et al.] // *J. Cryst. Growth.* — 2005. — Vol. 282, no. 3/4. — P. 429—433.
239. *Novikova, N.* Peculiarities of the structure, moduli of elasticity, and knoop indentation patterns of deformation and fracture of single crystals of potassium, rubidium, cesium, and ammonium hydrophthalates / N. Novikova, D. Lisovenko, N. Sizova // *Crystallogr. Rep.* — 2018. — Vol. 63, no. 3. — P. 438—450.
240. *Smith, R.* The crystal structures of a series of salts of phthalic acid. II. The crystal structure of sodium acid phthalate hemihydrate / R. Smith // *Acta Crystallogr. B.* — 1975. — Vol. 31, no. 9. — P. 2345—2347.
241. The crystal structure of sucrose / C. Beevers [et al.] // *Acta Crystallogr.* — 1952. — Vol. 5, no. 5. — P. 689—690.

Список рисунков

1.1	Оптимальная длина кристалла $l_{opt}(\nu, \lambda)$ для генерации терагерцовых волн в зависимости от длины волны накачки и частоты терагерцовой волны для DAST, DSTMS, OH1 и HMQ-TMS в случае поляризации накачки и терагерцовой волны вдоль полярной оси соответствующего кристалла [81].	22
1.2	Индукцированный дипольный момент $p(t)$ донорно(D)-акцепторной(A) π -сопряженной нелинейно-оптической молекулы (хромофора) при приложении внешнего синусоидального электрического поля $E(t)$	30
1.3	(а) Типичные органические молекулы для нелинейной оптики второго порядка, состоящие из донорно (D) – акцепторных (A) двузамещенных π -сопряженных систем (больше вариаций компонентов молекул, например, в [81; 143]). (б) Пример октуполярной молекулы. Эта молекула нецентросимметрична, хотя и не имеет полярной оси.	32
1.4	Нелинейно-оптические молекулы в простой модели ориентированного газа. Угол молекулярного упорядочения θ_{kz}^s — это угол между осью переноса заряда z молекулы и полярной осью k кристалла.	34
1.5	Закон дисперсии поляритона. На вставке изображено условие неколлинеарного синхронизма.	41
2.1	Схема импульсного терагерцового спектрометра с временным разрешением.	47
2.2	Чертежи холодной головы криостата замкнутого цикла с холодной головой RDK-408D2 (© SHI Cryogenics Group).	48
2.3	Схема импульсного терагерцового спектрометра с временным разрешением с модификацией для исследования генерации терагерцового излучения в кристаллических источниках.	51

- 3.1 Молекулярная структура кристалла GUNP. Черные сплошные линии обозначают ковалентные связи. Оранжевыми пунктирными линиями обозначены водородные связи. На диаграмме можно выделить две отдельные группы: органическую группу гуанилмочевины (скопления атомов азота, углерода и кислорода) и неорганическую фосфитную группу (атомы фосфора и кислорода). 59
- 3.2 а) Спектр пропускания кристалла GUNP толщиной 500 мкм в видимом и БИК диапазоне длин волн; б) Характерный внешний вид кристалла GUNP на размерной шкале. 62
- 3.3 (а) Спектры коэффициентов преломления и поглощения кристалла GUNP вдоль трех главных диэлектрических осей. Коэффициент поглощения представлен исходя из пропускания поля терагерцовой волны. (б) Ориентация кристаллографической и диэлектрической осей в плоскости *b*-среза кристалла GUNP. Кристаллографические оси показаны зеленым, диэлектрические оси в видимом диапазоне – красным, а в терагерцовом диапазоне – синим. 63
- 3.4 Спектры комбинационного рассеяния кристалла GUNP для трех конфигураций поляризации при температуре 293К. На левой вставке представлена схематическая диаграмма эксперимента. Правая вставка изображает увеличенный КР-спектр конфигурации *bhNV*. . . . 64
- 3.5 Смоделированная электронная зонная структура и плотность состояний (DOS) для GUNP. Энергия запрещенной зоны для обеих температур соответствует длине волны вакуумной УФ области спектра, которая составляет 166,24 нм (293К) и 166,91 нм (80К). 65
- 3.6 Терагерцовые спектры коэффициентов поглощения и преломления для выделенного направления *Z* при различных температурах. Точки обозначают экспериментальные данные. Сплошные кривые показывают результаты аппроксимации. Столбцы соответствуют результатам моделирования DFT для температур 293К и 80К. 69
- 3.7 Визуализация низкочастотных колебательных мод с симметрией *A'* кристалла GUNP при температуре 80К. Зеленым обозначены кристаллографические оси *abc*. 1а, 1б представляют режим на частоте 1,040 ТГц для плоскостей кристалла среза *a* и *b* соответственно. 2а, 2б представляют режим на частоте 1,550 ТГц для плоскостей кристалла среза *a* и *b* соответственно. 71

- 3.8 Закон сохранения импульса для двенадцати выбранных конфигураций экспериментов по поляризованному комбинационному рассеянию. Черные стрелки представляют волновой вектор падающей волны, красные – рассеянной, зеленые – фонон. Перекрестные стрелки на стрелках волнового вектора фонона представляют собой пространственную компоненту фононной поляризации. 74
- 3.9 Поляризованные спектры комбинационного рассеяния образца GUNP. Ромбами отмечены моды, представленные для тензорного элемента f только в $c(ba)b$ и $a(ba)b$ и отсутствующие в $a(ba)c$, а для тензорного элемента e только в $c(bc)b$ и $a(bc)b$ и отсутствующие в $a(cb)c$. Заштрихованная область подчеркивает изменение соотношения пиков на 120 и 128 см^{-1} для элемента тензора e 75
- 3.10 Спектры поляризованного комбинационного рассеяния образца GUNP в конфигурациях $c(ac)b$, $a(ca)b$ и $a(ca)c$ при двух температурах. Заштрихованная область подчеркивает расщепление моды на $\sim 290\text{ см}^{-1}$ в конфигурации $a(ca)c$ при охлаждении до 80 К . . . 76
- 3.11 Спектры поглощения и комбинационного рассеяния для двух температур в разных конфигурациях. Результаты для двух температур (293 К и $77/80\text{ К}$) представлены только для спектра КР и спектра поглощения по оси Z . Для оси X и оси Y представлены спектры поглощения при комнатной температуре. 79
- 3.12 Визуализация трех внешних мод молекулярных колебаний в кристалле GUNP. Верхняя представляет собой поступательные молекулярные колебания вдоль направления оси b . А нижняя представляет собой молекулярные либрации в проекции плоскости ac . Оси справа показывают кристаллографические (abc) и диэлектрические оси (XYZ). Цифры слева — экспериментально измеренные (красным цветом) и рассчитанные (черным цветом) значения энергий фононов (см^{-1}) при температуре 293 К 80
- 3.13 Рассчитанные фононные дисперсионные кривые вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна и фононная плотность состояний (PDOS) для GUNP при комнатной температуре. . 81

- 4.1 Слева: Спектры комбинационного рассеяния, генерации и пропускания поля в терагерцовой области частот для осей Z и X в кристалле GUNP при 293К. Справа: Иллюстрация процессов генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP при 10К. 86
- 4.2 (а) Спектры терагерцового поля для Z -моды при разных температурах. Длина волны накачки 1325 нм. Сплошные линии — экспериментальные данные; пунктирные - модельные кривые. На вставке показано сравнение спектров терагерцового излучения, генерируемого при 293К, для двух длин волн лазера накачки: 1325 нм и 797 нм. (б) Спектры терагерцового поля для Z -моды при 77К и 50К. Кружками показаны экспериментальные данные; сплошными линиями показана модельная кривая, построенная на основе выражения (4.5). (в) Спектры терагерцового поля для X -моды при разных температурах. Длина волны накачки 1325 нм. (г) Сравнение спектров терагерцового излучения, генерируемого вдоль оси X при 293К для двух длин волн лазера накачки: 1325 нм и 797 нм. 89
- 4.3 Зависимость энергии терагерцового импульса от энергии импульса накачки. Поляризация возбуждающего излучения направлена вдоль оси X . Синяя кривая представляет собой рассмотрение (g), а голубая линия представляет собой (gg) модель рассмотрения. 92
- 4.4 Спектрохронографическое изображение частотно-временного распределения терагерцового импульса, генерируемого в кристалле GUNP при 293К для разных комбинаций поляризации возбуждения и детектируемой поляризации терагерцового излучения относительно осей кристалла. В середине изображены соответствующие временные профили, а также схематическое описание комплексного процесса генерации терагерцового излучения в молекулярном кристалле GUNP. 94
- 4.5 Спектрохронографическое изображение частотно-временного распределения терагерцового импульса, генерируемого в кристалле GUNP при 10К. На вставках показаны временные профили электрического поля этих терагерцовых импульсов плюс временной профиль терагерцового импульса от кристалла ZnTe (110) 300 мкм при комнатной температуре. 96

- 4.6 Диаграмма направленности генерации терагерцового излучения в кристалле GUNP при ориентации поляризации фемтосекундного импульса накачки вдоль оси X . Результаты аналогичны как для других ориентаций кристалла (поляризация импульса накачки вдоль оси Z), так и для других длин волн накачки в окне прозрачности кристалла: кроме 797 нм использовались длины волн 1150 нм, 1325 нм, 1400 нм). 97
- 4.7 Температурная динамика центральной частоты, ширины на полувысоте (FWHM) и амплитуды пика генерации терагерцового излучения для двух ориентации кристалла GUNP. 98
- 5.1 Структура молекулярного кристалла бифталата калия $C_6H_4COOH \cdot COOK$ (КАР). 101
- 5.2 Спектры коэффициента поглощения кристаллов (а) CsAP, (б) RbAP и (в) КАР вдоль двух выделенных направлений X и Z при температуре 293К (зона зачеркнутой кривой обозначает спектральную область, в которой поглощение выходит за динамический диапазон спектрометра); (г) Спектр коэффициента поглощения кристалла RbAP вдоль двух выделенных направлений X и Z при 6,3К. 106
- 5.3 (а) Спектры и (б) временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле NaAP для выделенного направления X при температурах 293К и 6,3К (вставка изображает соответствующие спектры поглощения для данного кристалла); (в) Спектры и (г) временные профили генерации терагерцового излучения в кристалле КАР для выделенного направления Z при температурах 293К, 25К, 10К и 6,3К. 107
- 5.4 (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. 109
- 5.5 Спектры поглощения кристалла сахарозы для трех различных ориентаций поляризации, измеренные при 5К. Поляризация терагерцового излучения была параллельна осям a , b и c' кристалла сахарозы. Кривые смещены по вертикали для наглядности. [43] 110

5.6	(а) Временные профили и (б) спектры терагерцовых импульсов, генерируемых в кристалле ZnTe (красный) и сахара (синий). Величина кривой временного профиля для сахара умножена на 10 для облегчения сравнения с ZnTe.	111
5.7	(а) Временные профили и (б) спектры терагерцовых импульсов, генерируемых в монокристалле сахарозы.	111
5.8	Зоны перестройки терагерцовых источников узкополосного излучения на базе молекулярных кристаллов гуанилфосфитмочевины, бифталатов и сахарозы. Точками обозначены экспериментально полученные значения (центральная частота + ширина линии) в разных кристаллах при разных температурах.	113
A.1	Расчетные фоновые дисперсионные кривые вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна и фоновой плотности состояний (PDOS) для GUNP при комнатной температуре для всего колебательного спектра.	149
A.2	Спектр КР кристалла GUNP для $c(aa)b$ при 293К.	150
A.3	Спектр КР кристалла GUNP для $c(aa)b$ при 80К.	150
A.4	Спектр КР кристалла GUNP для $c(ac)b$ при 293К.	151
A.5	Спектр КР кристалла GUNP для $c(ac)b$ при 80К.	151
A.6	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ca)b$ при 293К.	152
A.7	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ca)b$ при 80К.	152
A.8	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ca)c$ при 293К.	153
A.9	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ca)c$ при 80К.	153
A.10	Спектр КР кристалла GUNP для $a(bb)c$ при 293К.	154
A.11	Спектр КР кристалла GUNP для $a(bb)c$ при 80К.	154
A.12	Спектр КР кристалла GUNP для $a(cc)b$ при 293К.	155
A.13	Спектр КР кристалла GUNP для $a(cc)b$ при 80К.	155
A.14	Спектр КР кристалла GUNP для $c(ba)b$ при 293К.	156
A.15	Спектр КР кристалла GUNP для $c(ba)b$ при 80К.	156
A.16	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ba)b$ при 293К.	157
A.17	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ba)b$ при 80К.	157
A.18	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ba)c$ при 293К.	158
A.19	Спектр КР кристалла GUNP для $a(ba)c$ при 80К.	158

А.20	Спектр КР кристалла GUNP для $c(bc)b$ при 293К.	159
А.21	Спектр КР кристалла GUNP для $c(bc)b$ при 80К.	159
А.22	Спектр КР кристалла GUNP для $a(bc)b$ при 293К.	160
А.23	Спектр КР кристалла GUNP для $a(bc)b$ при 80К.	160
А.24	Спектр КР кристалла GUNP для $a(cb)a$ при 293К.	161
А.25	Спектр КР кристалла GUNP для $a(cb)a$ при 80К.	161

Список таблиц

1	Свойства некоторых материалов, пригодных для генерации терагерцового излучения методами фсОВ и ГРЧ.	28
2	Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента, и параметры для восстановления структуры GUNP	58
3	Межатомные расстояния в структуре монокристалла GUNP при 293К и 80К.	60
4	Низкочастотные колебательные моды элементарной ячейки кристалла GUNP при T=80К и T=293К.	70
5	Экспериментальные и модельные данные резонансов комбинационного рассеяния в кристалле GUNP.	77
6	КР-спектры (см^{-1}) кристаллов MAP в диапазоне 50-250 см^{-1} (1,5-7,5 ТГц) для разных геометрий рассеяния (для разных колебательных мод) [40].	103
7	Данные КР-резонансов в кристалле GUNP.	146

Приложение А

**Экспериментальные и DFT смоделированные данные комбинационного
рассеяния в молекулярном кристалле GUNP**

Таблица 7 — Данные КР-резонансов в кристалле GUNP.

№	Эксп. $F, \text{см}^{-1}$ с(aa)b, с(ac)b, а(са)b а(са)с, а(bb)с, а(сс)b		Средн. эксп. $F, \text{см}^{-1}$		Расчет. $F, \text{см}^{-1}$		Мода
	293К	80К	293К	80К	293К	80К	
4	33,7, 33,6, 33,4 33,1, 33,2, 33,5	36,0, 36,1, 36,2 36,1, 36,3, 36,2	33,42±0,23	36,10±0,20	33,41	34,50	A'
6	48,9, 48,9, 47,8 48,4, 48,3, 47,8	53,7, 53,7, 53,2 53,8, 53,9, 53,2	48,35±0,50	53,60±0,30	49,51	51,80	
9	75,9, 75,9, 74,4 Nd, Nd, 74,3	81,2, 81,4, 79,8 78,4, 78,7, 79,7	75,1±0,9	79,9±1,3	90,1	91,0	
	Nd, Nd, Nd 81,3, 82,5, Nd	Nd, Nd, Nd 88,1, 88,2, Nd	81,9±0,9	88,15±0,08			
	Nd, Nd, 99,7 Nd, 98,8, 99,8	94,1, 94,1, Nd 93,7, Nd, Nd	99,4±0,6	94,0±0,3			
-	-	101,9, 102,1, Nd 102,0, 102,0, Nd	-	102,0±0,1	-	-	
12	107,5, 107,8, 107,9 107,8, 107,3, 107,4	106,4, 106,3, 106,2 106,2, 106,4, 106,4	107,6±0,3	106,3±0,1	110,9	114,7	
14	-	111,1, 111,2, 111,5 111,6, 111,3, 111,5	-	111,4±0,2	117,0	118,2	
17 18 20	Nd, 129,4, 129,2 128,1, 129,8, 129,4	128,3, 128,1, 128,0 128,0, 128,2, Nd	129,2±0,7	128,1±0,2	141,4 143,7 152,4	143,6 145,6 153,4	
	-	131,5, 131,7, Nd Nd, Nd, Nd	-	131,6±0,2			
	135,2, 135,4, Nd 133,5, Nd, Nd	134,9, 135,1, Nd 134,8, 135,0, Nd	135,0±1,0	134,95±0,13			
	Nd, Nd, Nd 140,8, Nd, Nd	141,2, 141,1, 140,2 141,5, 140,9, 140,1	140,8	140,8±0,6			
	143,6, 144,2, 146,6 Nd, Nd, 147,9	150,8, 150,9, 151,3 151,2, 150,9, 150,7	146±2	151,0±0,3			
	-	155,4, 155,5, 154,7 Nd, Nd, 154,6	-	155,0±0,5			

Продолжение таблицы 7

№	293К	80К	293К	80К	293К	80К	
21	-	161,1, Nd, 160,6 Nd, Nd, 160,4	-	160,7±0,4	156,8	160,7	
	-	167,5, 167,6, Nd 170,4, Nd, Nd	-	168,5±1,6			
23	175,7, 176,5, 175,1 175,7, Nd, 175,4	180,4, 180,6, 180,7 181,0, Nd, 180,7	175,7±0,6	180,5±0,3	177,6	179,2	
26	182,8, Nd, 185,6 Nd, Nd, 184,4	-	184,3±1,4	-	196,4 203,9	197,5 207,2	
28	Nd, Nd, Nd 190,0, Nd, Nd	191,5, 191,7, 192,1 Nd, Nd, Nd	190,0	191,8±0,3			
	-	Nd, Nd, 198,9 201,2, Nd, 198,9	-	200±2			
29	288,5, 288,5, 288,2 286,5, 288,4, 288,3	294,0, 294,1, 294,1 292,7/299,2, 295,0 294,1	288,1±0,8	294,5±0,8	310,0	310,5	
-	356,7, 356,8, 356,1 356,6, Nd, Nd	367,5, 367,0, 367,5 367,8, Nd, Nd	356,6±0,4	367,5±0,4	-	-	
31	429,9, 430,1, 427,0 Nd, Nd, 427,2	428,4, 428,5, 426,0 426,2, Nd, 426,0	429±2	427,0±1,4	404,0	404,6	
33	Nd, 437,1, Nd 437,0, Nd, Nd	436,4, 436,4, 435,7 436,5, 434,4, Nd	437,1±0,1	435,9±0,9	440,0	441,5	
	440,6, 440,4, 440,5 Nd, 439,4, 440,8	441,1, 441,2, 441,5 441,0, 441,0, 441,5	440,34±0,55	441,2±0,3			
-	-	446,5, 446,7, Nd 447,3, 446,0, Nd	-	446,6±0,6	-	-	
36	456,5, 456,6, 455,3 455,9, 454,7, 455,3	457,7, 457,7, 457,8 457,9, 457,9, 457,8	455,7±0,8	457,80±0,09	462,0	462,4	
37	460,1, 460,3, Nd Nd, 461,9, Nd	465,0, 465,1, 467,0 466,4, 467,4, 467,1	461,0±1,0	466,0±1,0	464,1	466,6	
39	-	499,5, 499,7, 498,8 503,3, 503,1, 498,8	-	500±3	520,8	521,3	
№	Эксп. F, см ⁻¹ c(ba)b, a(ba)b, a(ba)c c(bc)b, a(bc)b, a(cb)c		Средн. эксп. F, см ⁻¹		Расчет. F, см ⁻¹		Мода
	293 К	80 К	293 К	80 К	293 К	80 К	
5	31,5, 30,5, 29,8 31,5, 30,9, 30,3	31,1, 31,3, 31,3 31,1, 31,3, 31,2	30,8±0,7	31,2±0,1	38,1	38,0	А''
	34,4, 33,1, 32,3 34,4, 34,1, 33,4	36,2, 36,4, 36,3 36,2, 36,3, 36,2	33,6±0,9	36,27±0,09			

Продолжение таблицы 7

№	293К	80К	293К	80К	293К	80К
	49,1, 48,2, 48,1 49,2, 48,2, 48,1	53,7, 53,4, 53,8 53,8, 53,4, 53,7	48,5±0,6	53,6±0,2		
7	62,5, 61,8, 61,1 62,6, 62,2, 61,9	65,5, 65,6, 65,7 65,6, 65,6, 65,6	62,0±0,6	65,60±0,07	66,6	68,6
8	75,0, 74,0, 73,3 74,5, 74,2, 73,6	78,2, 78,2, 78,4 78,2, 78,2, 78,2	74,1±0,7	78,23±0,09	77,4	79,5
10	87,6, 86,3, Nd 87,3, 86,7, 85,8	94,2, 94,2, 94,1 94,2, 94,1, 93,8	86,7±0,8	94,1±0,2	94,5	97,4
	96,4, 95,7, 95,3 96,3, 95,7, 94,6	101,6, 101,6, 101,9 101,8, 101,7, 101,3	95,7±0,7	101,6±0,3		
11	106,8, 106,2, 104,7 106,6, 105,7, Nd	110,6, 110,6, 110,1 110,6, 110,6, 110,1	106,0±0,9	110,4±0,3	107,0	109,9
13	120,0, 119,2, Nd 120,5, 120,1, 119,6	127,9, 127,8, 128,3 127,9, 127,8, 128,0	119,9±0,5	128,0±0,2	115,1	117,8
15	129,6, 128,6, 127,8 129,3, 128,8, 127,8	135,0, 135,1, 135,0 135,1, 135,1, 134,9	128,7±0,8	135,03±0,09	135,4	136,8
16	143,5, 143,0, 140,6 142,8, 140,8, Nd	140,1, 140,2, 140,3 140,1, 140,2, 140,2	142,1±1,4	140,18±0,08	139,4	140,9
19	-	150,6, 150,5, 150,8 150,6, 150,6, 150,7	-	150,6±0,1	149,7	150,3
22	-	155,4, 154,6, 161,1 155,3, 154,6, Nd	-	155,0±0,5	165,7	167,6
24	175,5, 175,2, Nd 175,8, 173,9, 174,4	180,8, 180,7, Nd 180,9, 180,7, 180,8	175,0±0,8	180,78±0,09	179,8	181,4
25	-	192,4, 192,7, Nd 192,5, 191,2, 191,7	-	192,1±0,7	195,9	198,3
27	-	Nd, Nd, Nd Nd, 198,2, Nd	-	198,2	198,5	201,6
30	291,5, 290,9, 290,0 291,4, 291,1, 290,4	296,6, 296,7, 296,6 296,5, 296,7, 296,0	290,9±0,6	296,5±0,3	314,6	315,0
32	430,5, 432,3, 433,7 429,8, 429,4, 430,6	427,8, 425,9, 426,8 427,8, 425,9, 426,6	430,1±1,7	426,8±0,9	413,5	414,2
	437,5, 435,7, Nd 436,9, 436,1, 434,3	427,8, 425,9, 426,8 427,8, 425,9, 426,6	436,1±1,3	435±1		
34	-	Nd, Nd, Nd Nd, Nd, 437,1	-	437,1	443,2	444,9
	-	441,1, Nd, 441,4 441,3, Nd, Nd	-	441,3±0,2		

Продолжение таблицы 7

№	293К	80К	293К	80К	293К	80К
	446,3, 446,0, 444,2 446,2, 446,1, Nd	446,5, 446,5, 445,8 446,4, 446,5, Nd	445,8±0,9	446,3±0,3		
35	452,0, 451,3, 450,4 452,1, 451,7, 450,9	453,3, 453,3, 453,3 453,3, 453,4, 453,2	451,4±0,7	453,30±0,07	458,8	460,0
38	-	Nd, Nd, 458,0 457,6, Nd, 457,9	-	457,8±0,3	467,6	469,3
	465,7, 465,0, 464,4 465,4, 464,8, 464,7	468,2, 468,4, 468,2 468,1, 468,3, 468,2	465,0±0,5	468,2±0,1		
40	-	520,7, 519,4, Nd 520,8, 519,4, 506,5	-	520,1±0,8	524,3	524,6

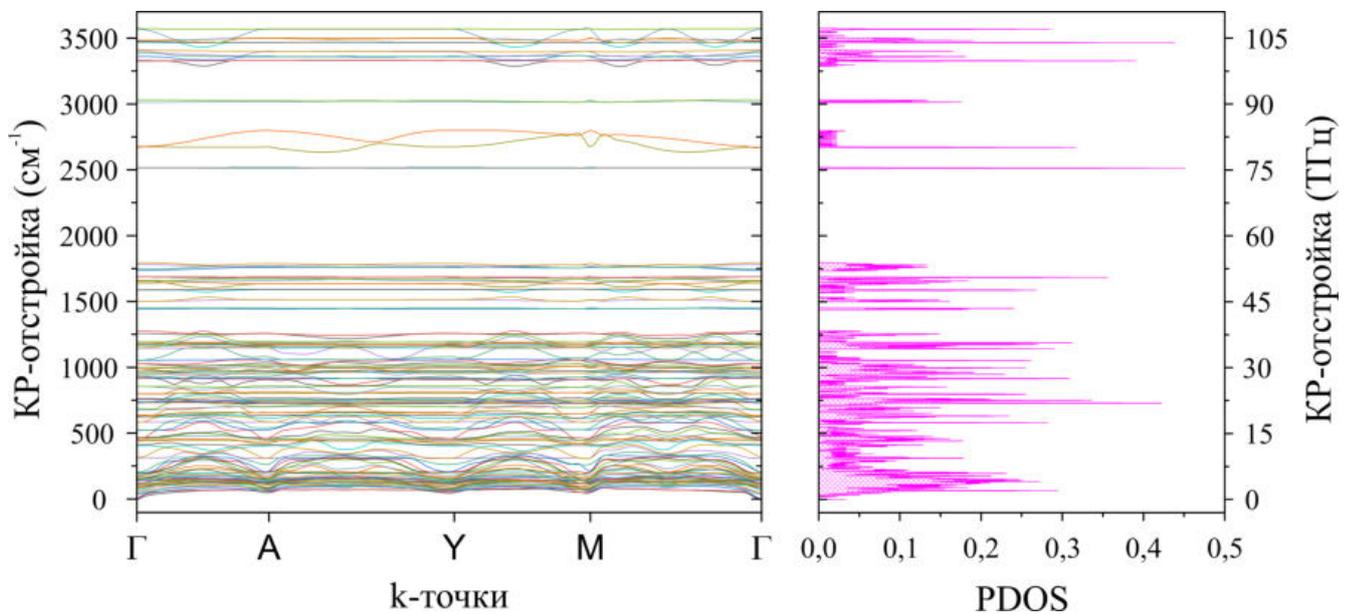


Рисунок А.1 — Расчетные фонные дисперсионные кривые вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна и фонной плотности состояний (PDOS) для GUNP при комнатной температуре для всего колебательного спектра.

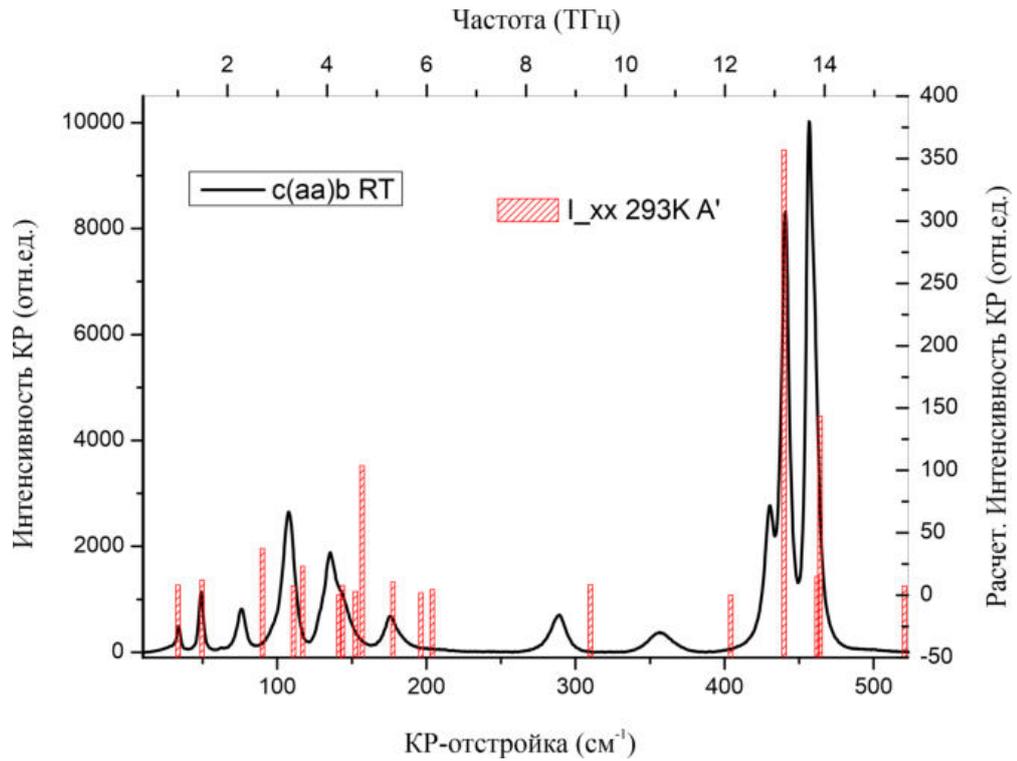


Рисунок А.2 — Спектр КР кристалла GUNP для $c(aa)b$ при 293К.

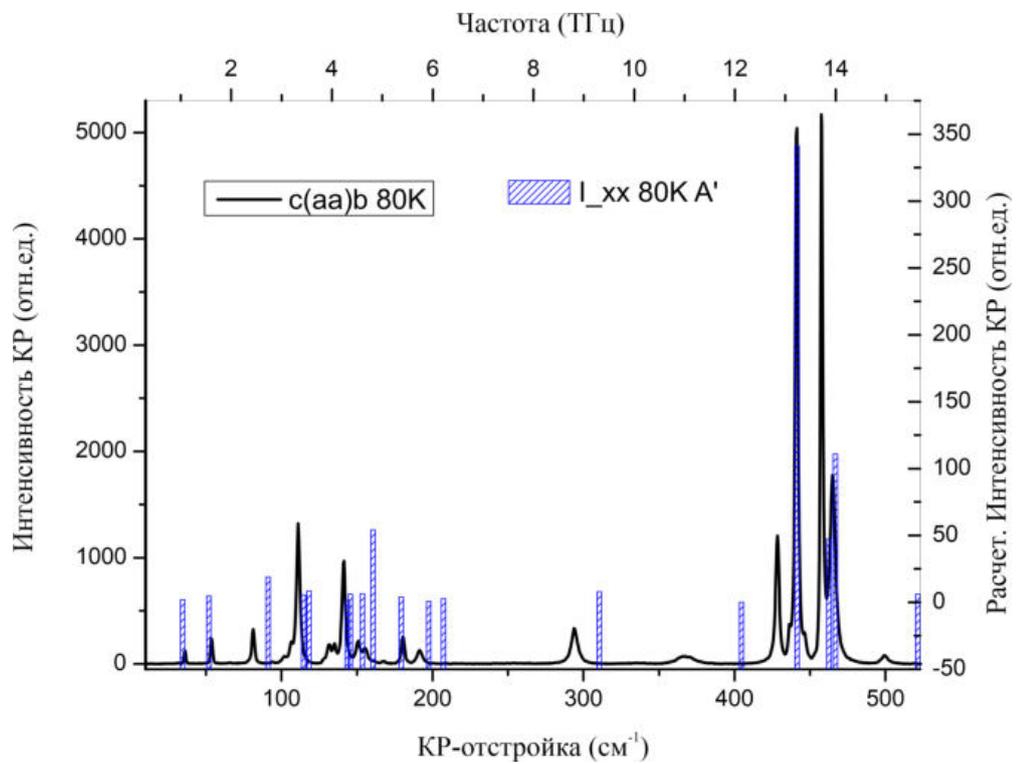


Рисунок А.3 — Спектр КР кристалла GUNP для $c(aa)b$ при 80К.

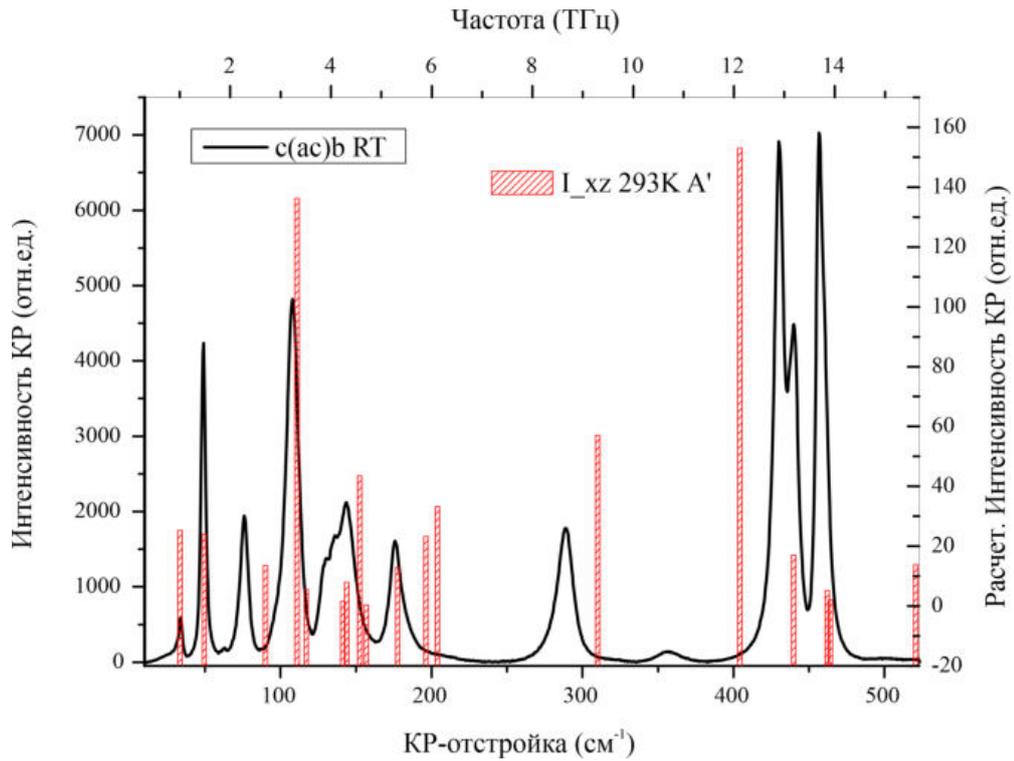


Рисунок А.4 — Спектр КР кристалла GUNP для $c(ac)b$ при 293К.

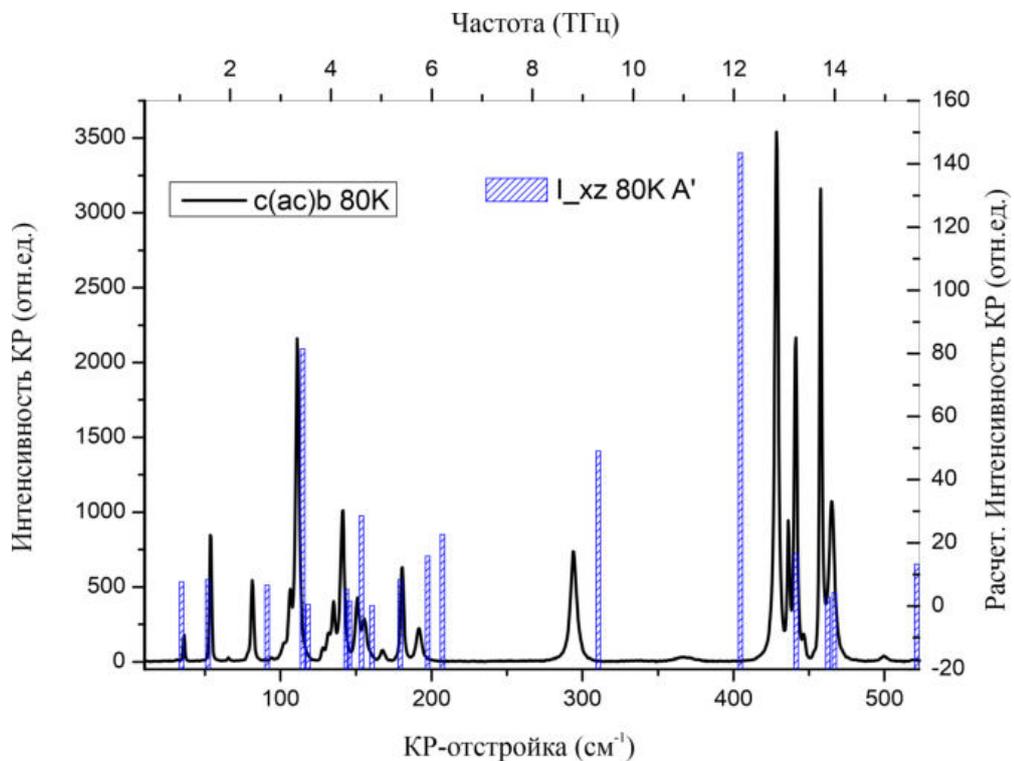


Рисунок А.5 — Спектр КР кристалла GUNP для $c(ac)b$ при 80К.

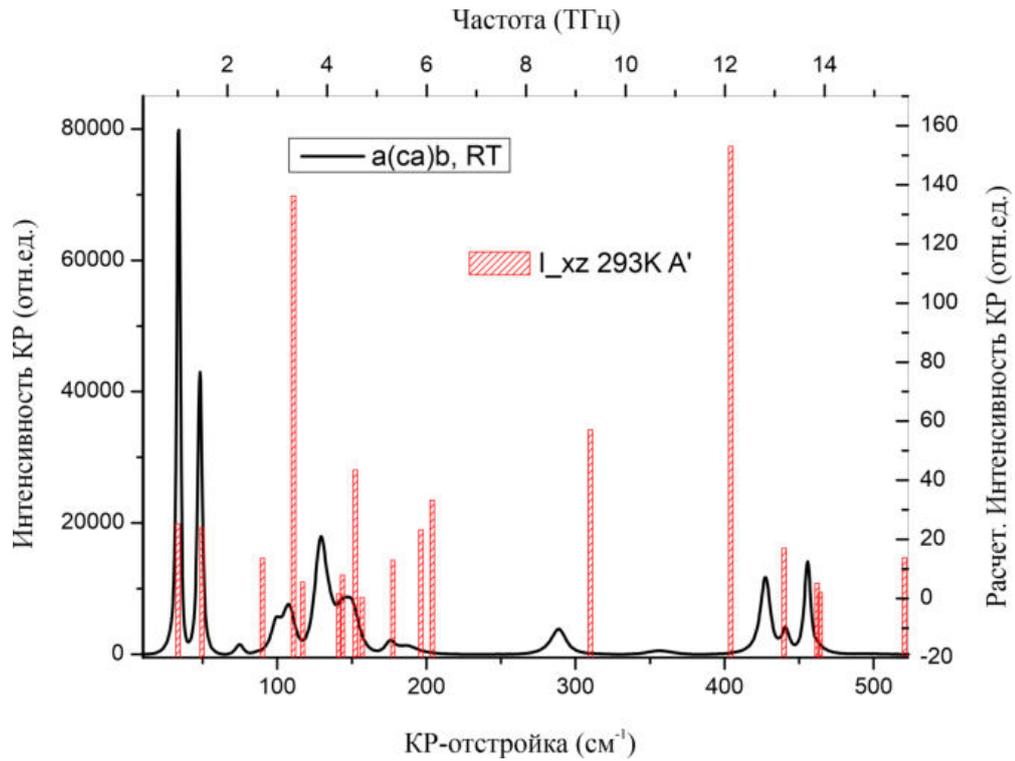


Рисунок А.6 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(ca)b$ при 293К.

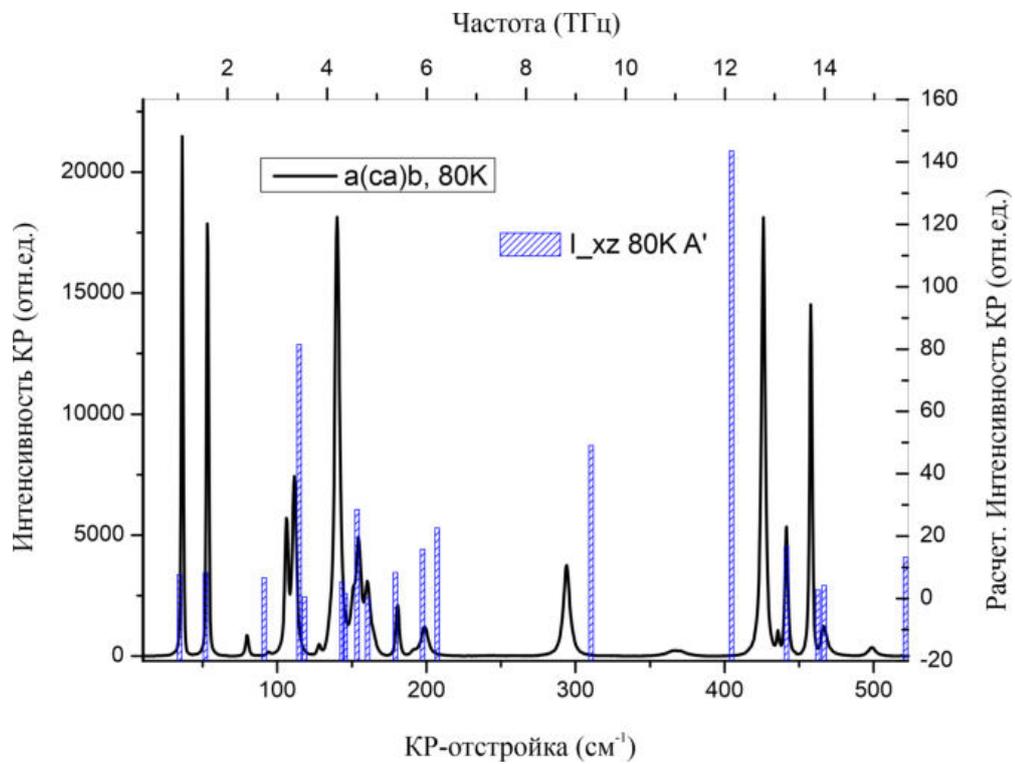


Рисунок А.7 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(ca)b$ при 80К.

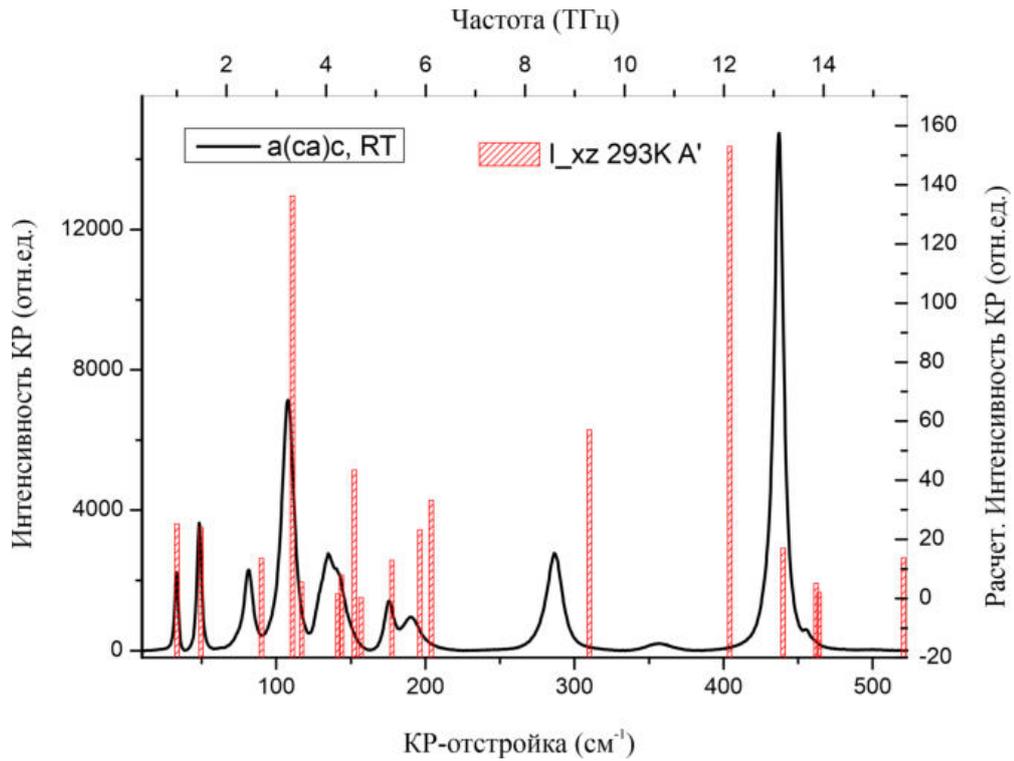


Рисунок А.8 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(cac)$ при 293К.

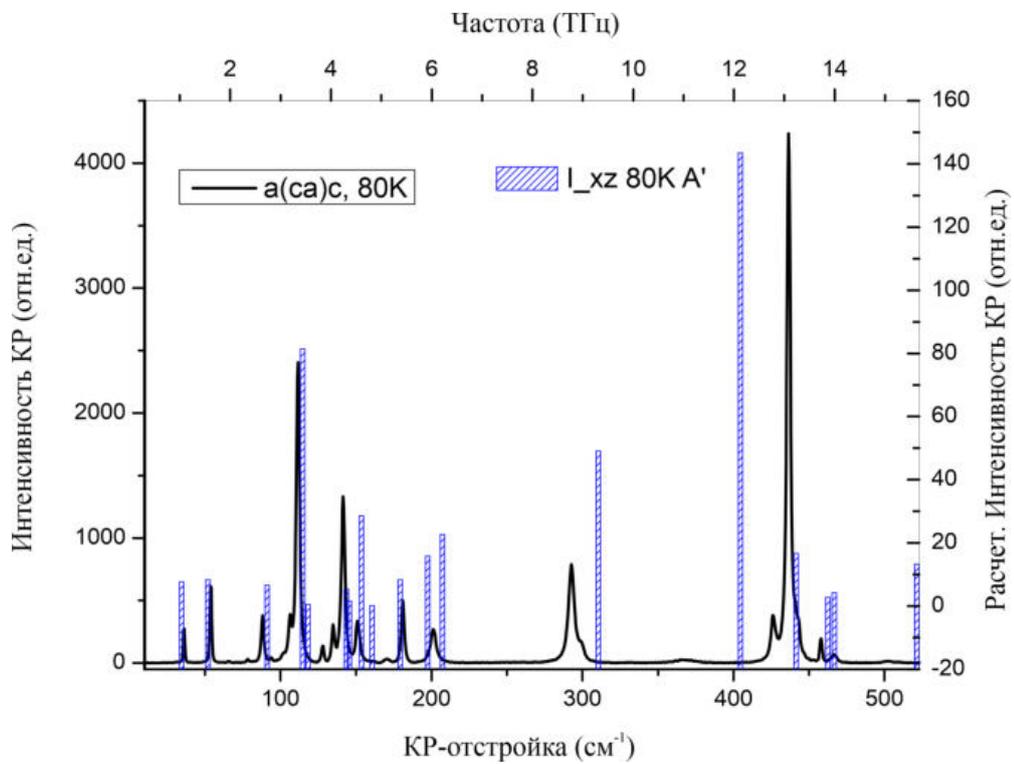


Рисунок А.9 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(cac)$ при 80К.

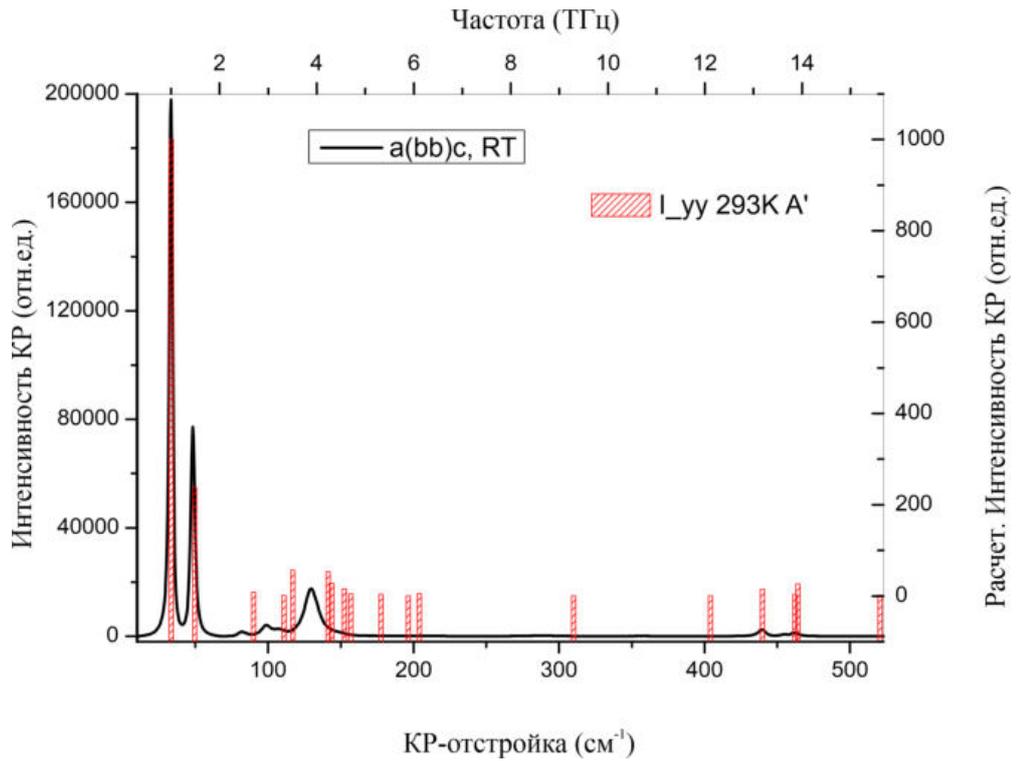


Рисунок А.10 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(bb)c$ при 293К.

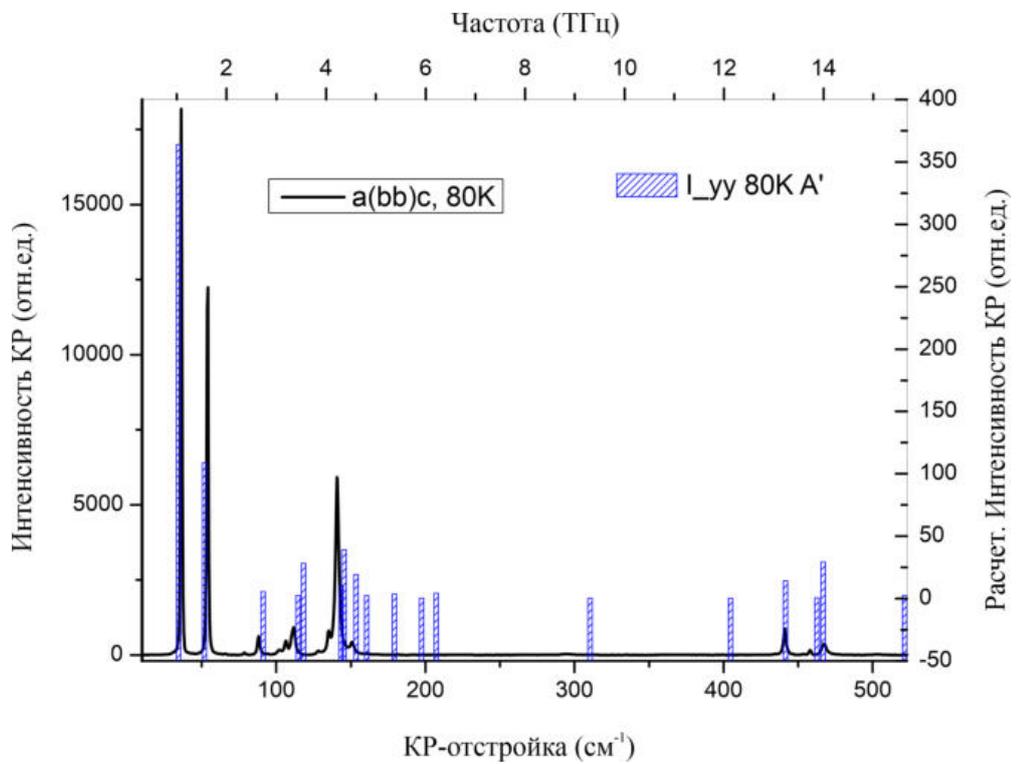


Рисунок А.11 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(bb)c$ при 80К.

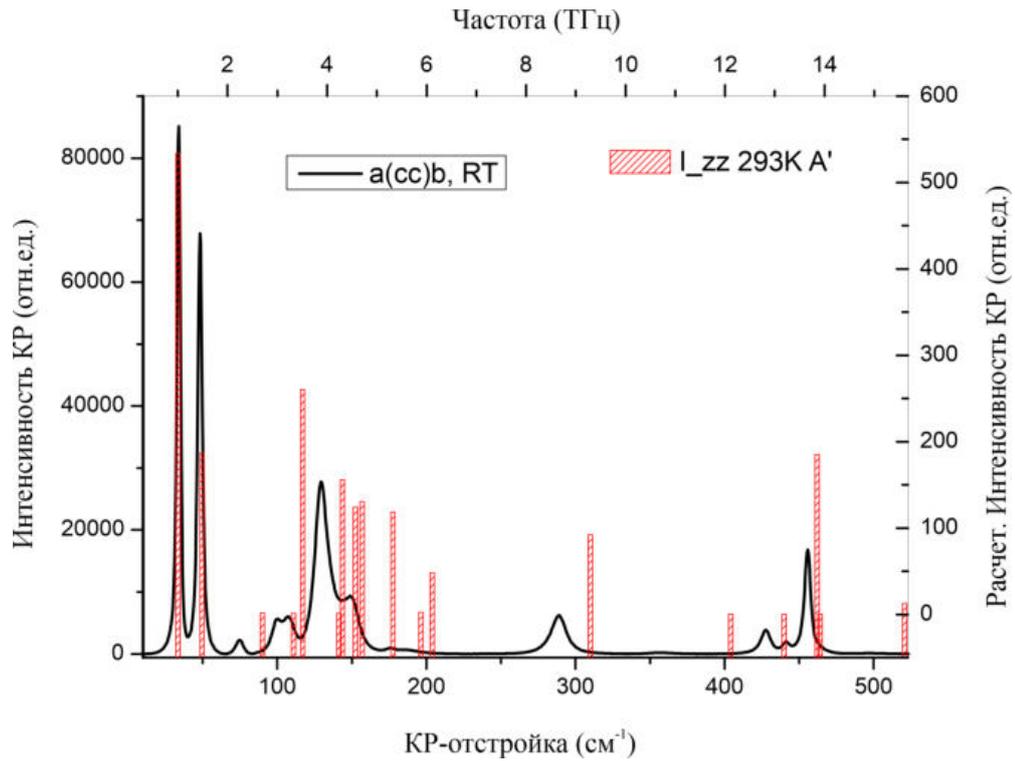


Рисунок А.12 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(cc)b$ при 293К.

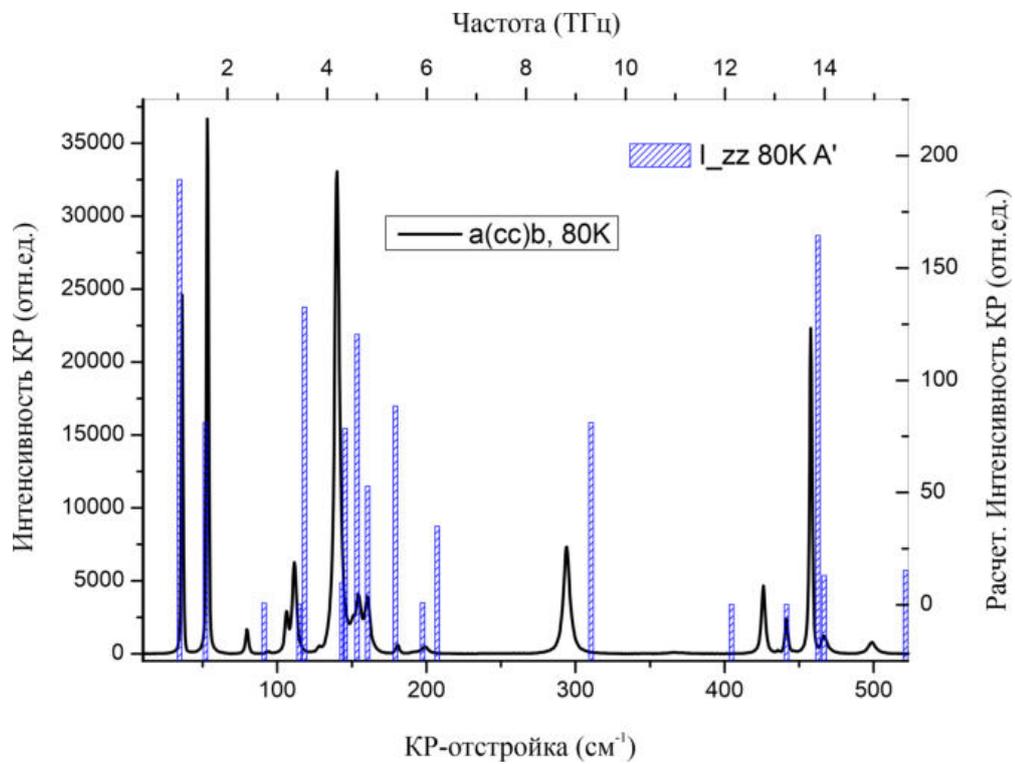


Рисунок А.13 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(cc)b$ при 80К.

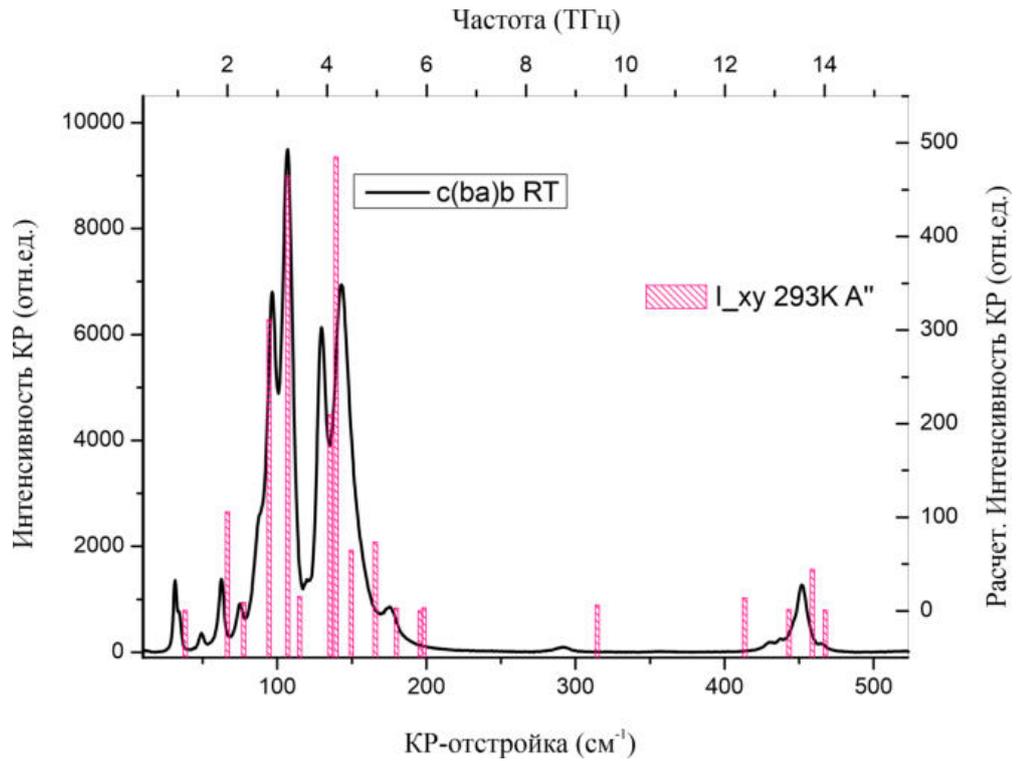


Рисунок А.14 — Спектр КР кристалла GUNP для $c(ba)b$ при 293К.

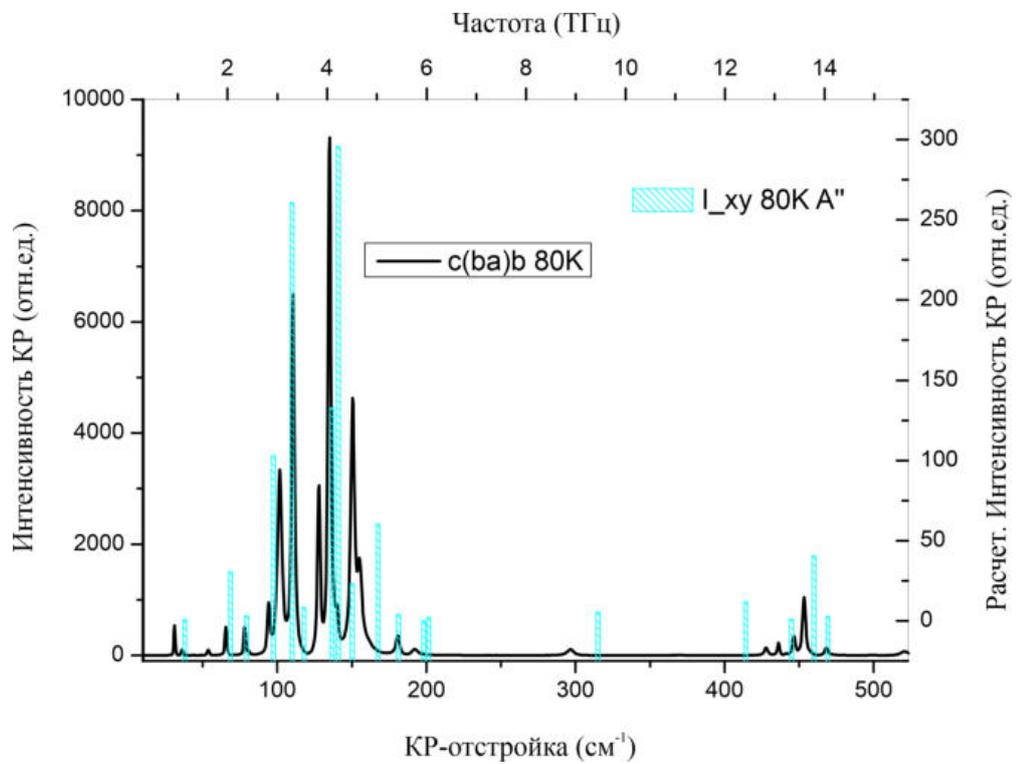


Рисунок А.15 — Спектр КР кристалла GUNP для $c(ba)b$ при 80К.

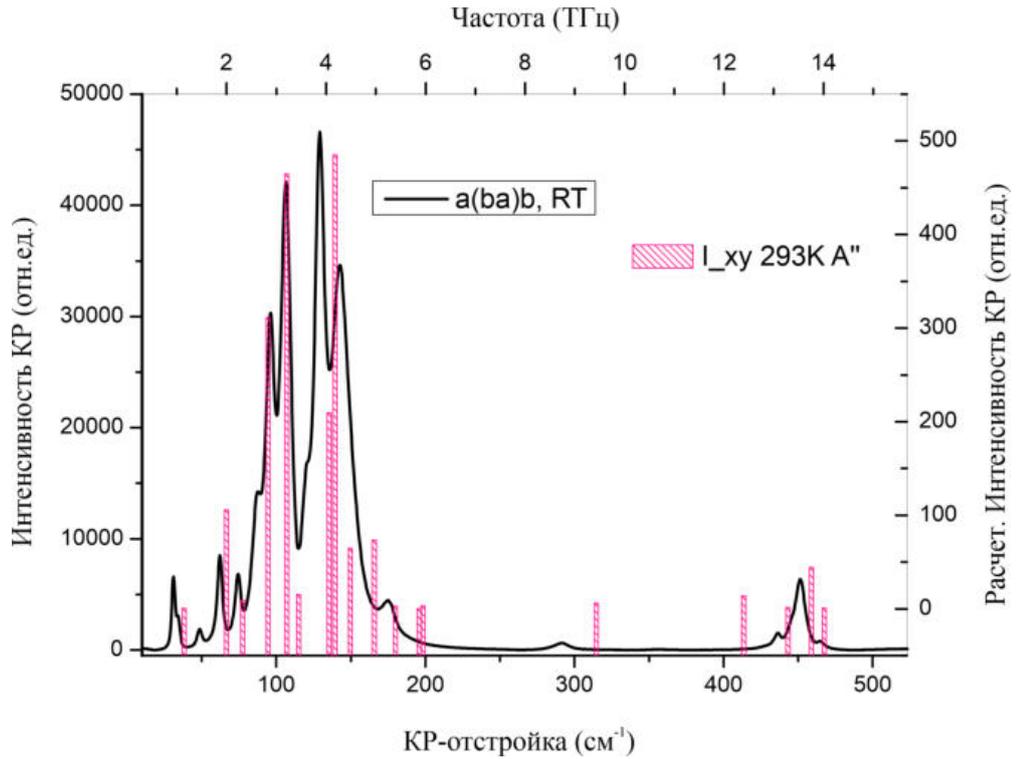


Рисунок А.16 — Спектр КР кристалла GdNP для $a(ba)b$ при 293К.

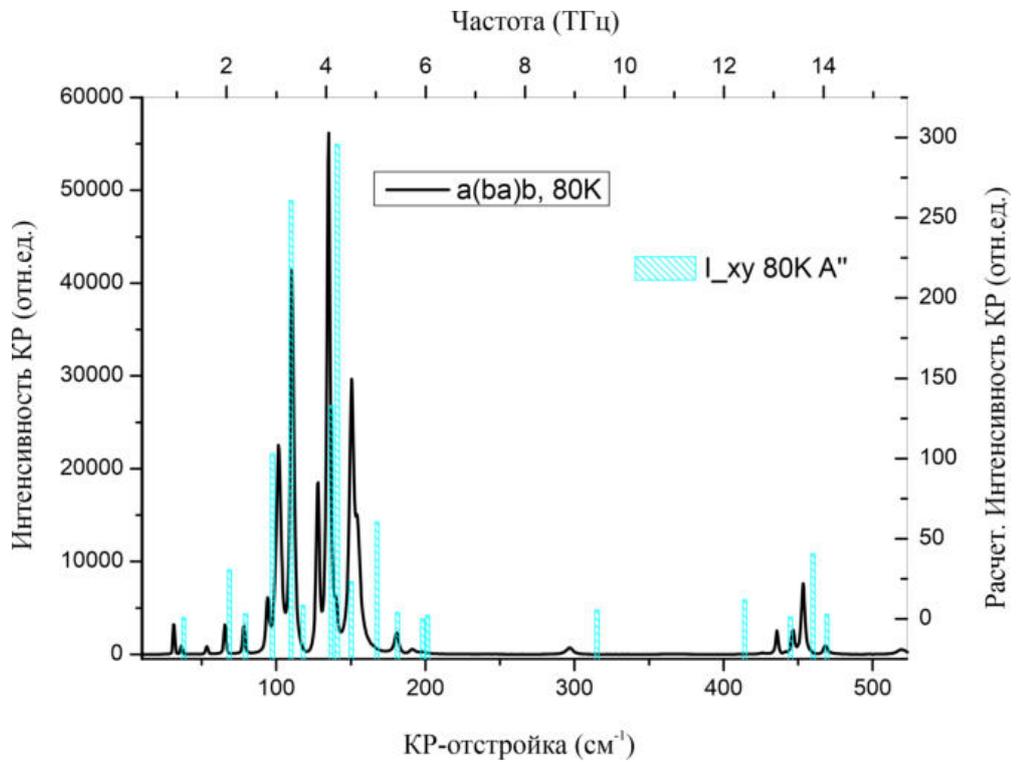


Рисунок А.17 — Спектр КР кристалла GdNP для $a(ba)b$ при 80К.

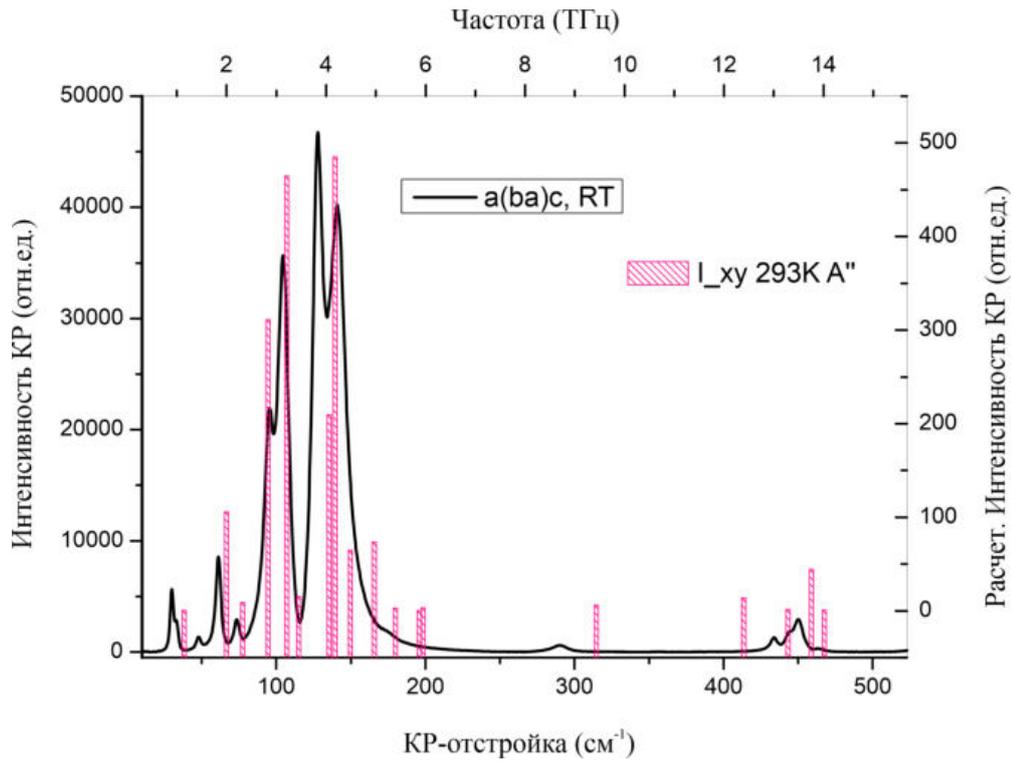


Рисунок А.18 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(ba)c$ при 293К.

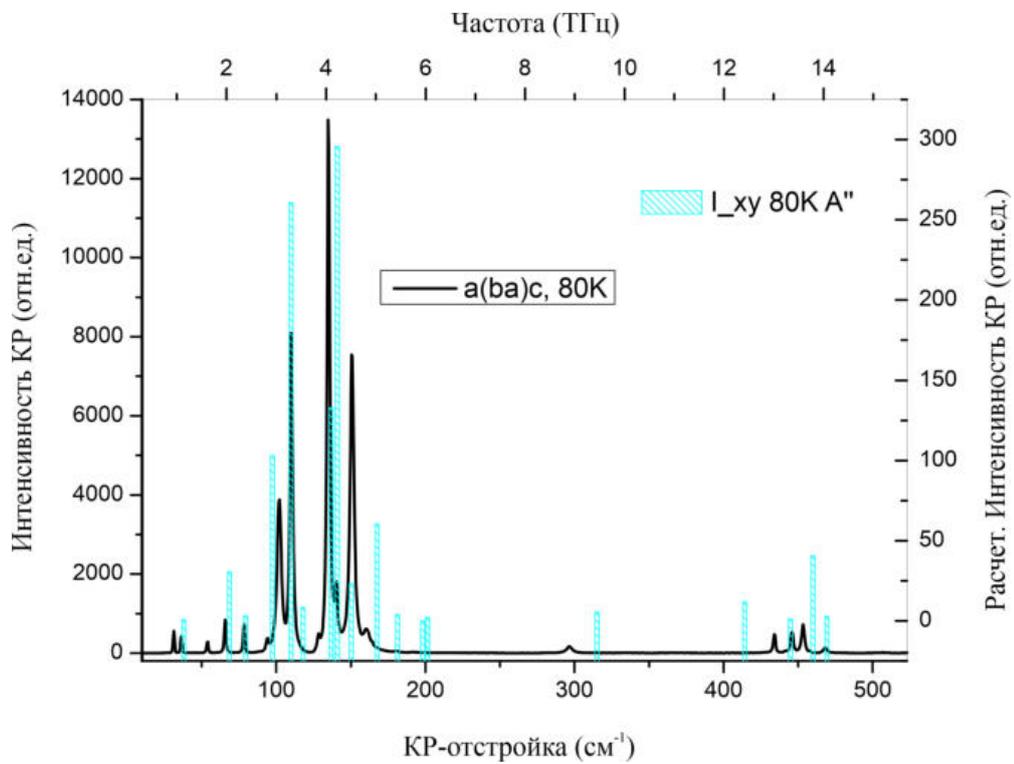


Рисунок А.19 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(ba)c$ при 80К.

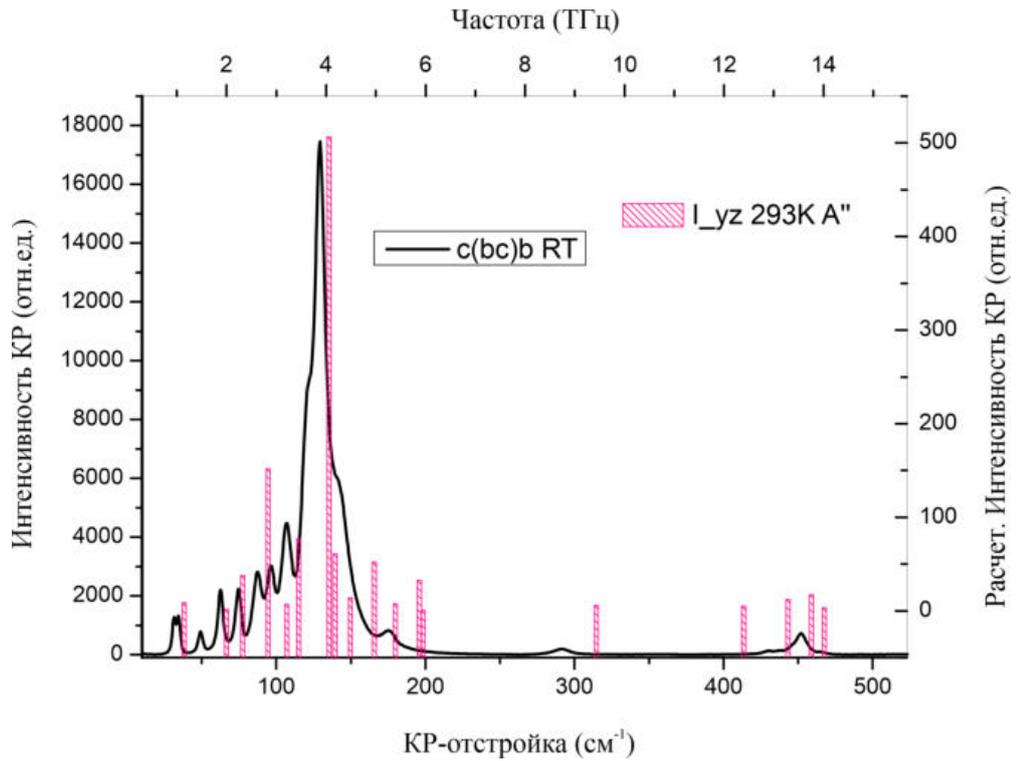


Рисунок А.20 — Спектр КР кристалла GUHP для $c(bc)b$ при 293К.

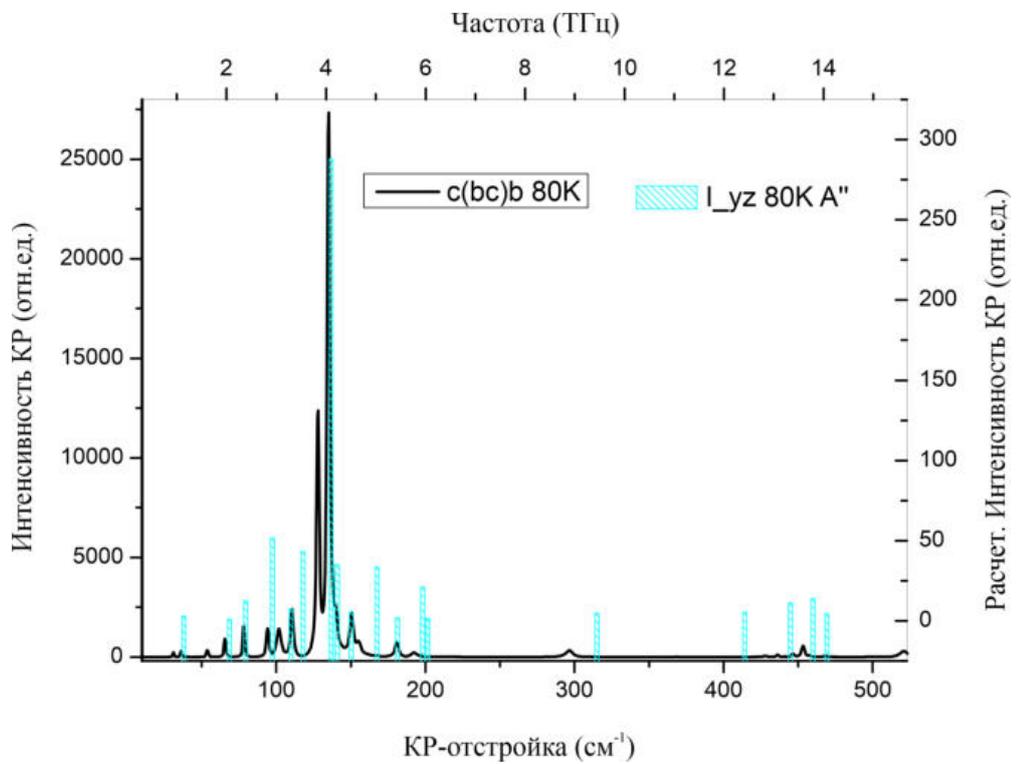
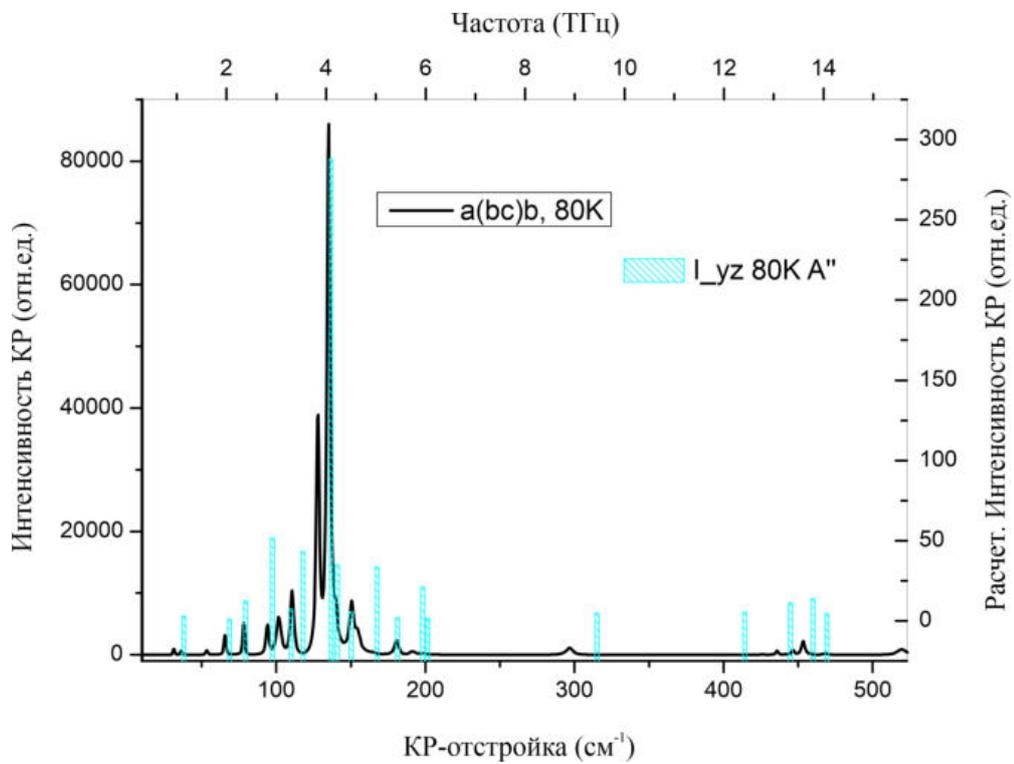
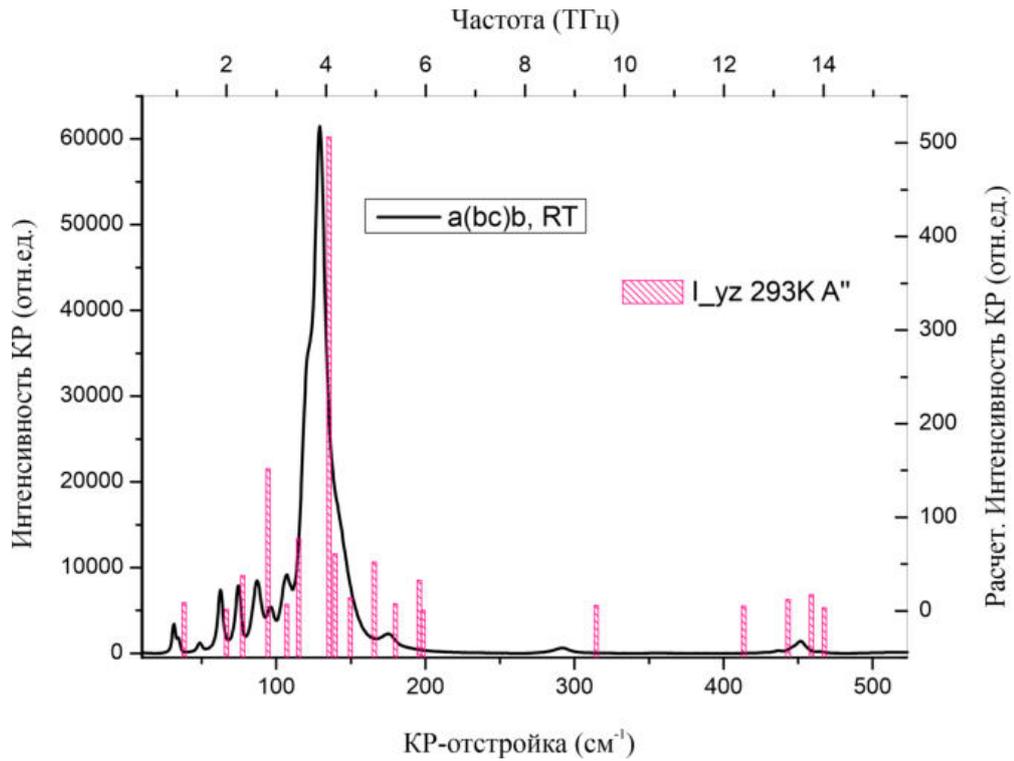


Рисунок А.21 — Спектр КР кристалла GUHP для $c(bc)b$ при 80К.



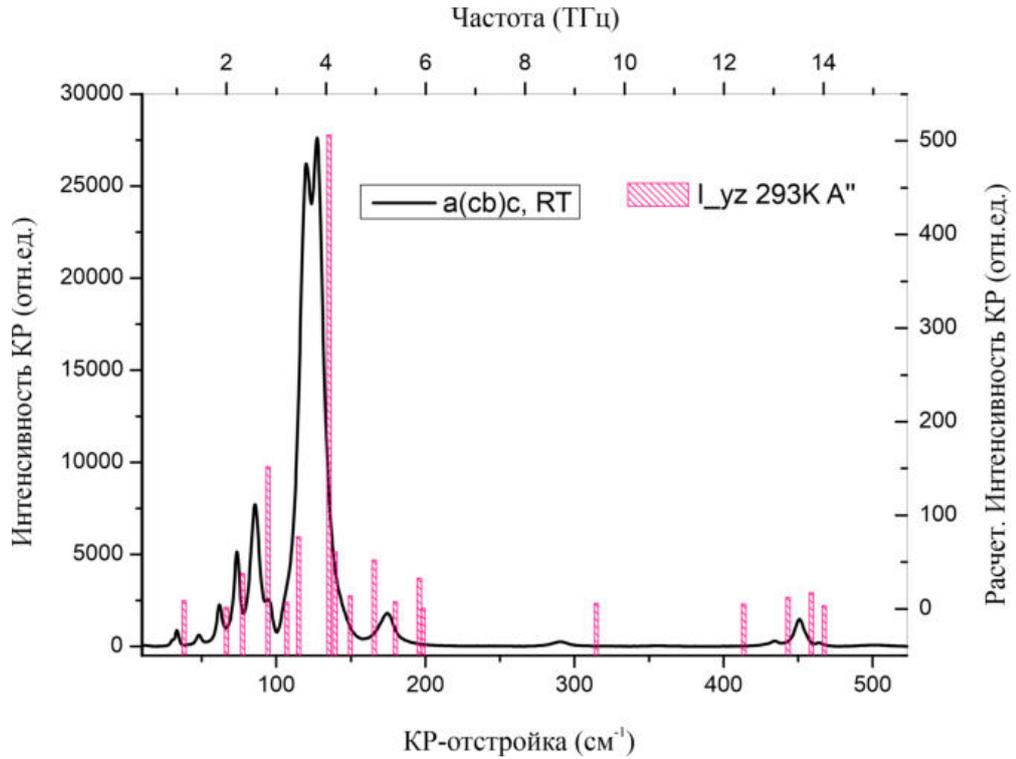


Рисунок А.24 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(cb)a$ при 293К.

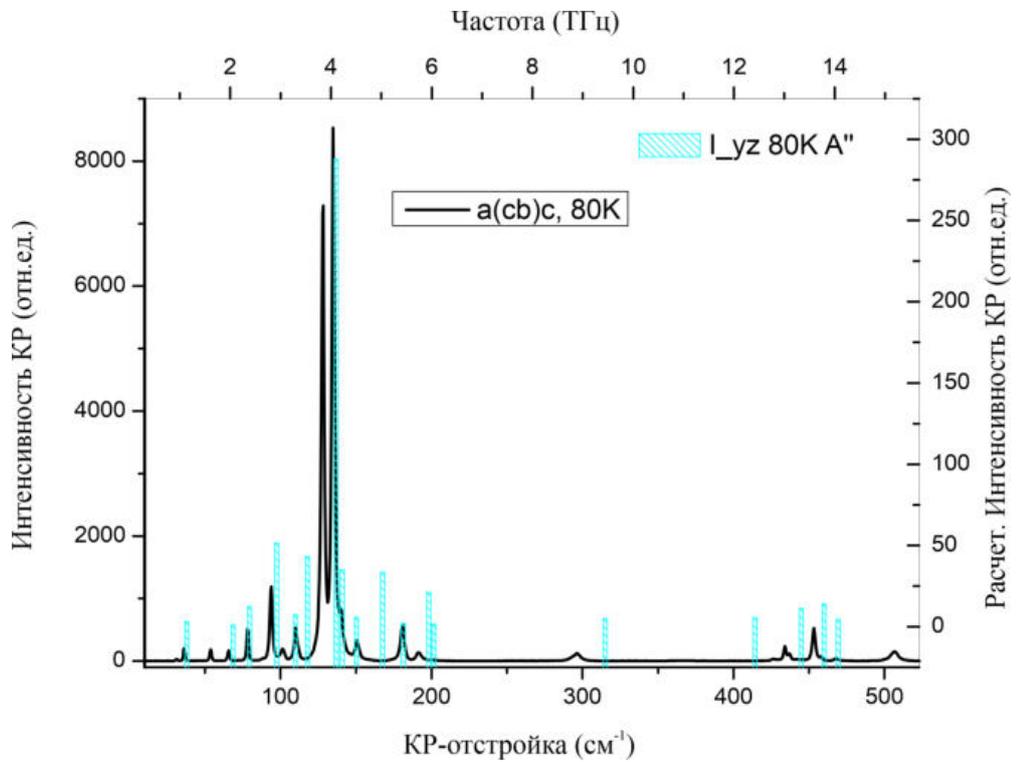


Рисунок А.25 — Спектр КР кристалла GUNP для $a(cb)a$ при 80К.