

## Материалы для сверхбыстрой терагерцовой фотоники

© М.С. Гусельников, М.О. Жукова, С.А. Козлов

Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: msguselnikov@itmo.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

В окончательной редакции 14.12.2022 г.

Принята к публикации 07.01.2023 г.

Для создания устройств сверхбыстрой терагерцовой фотоники необходимы материалы, обладающие высоким значением коэффициента нелинейного показателя преломления  $n_2$  и малым временем инерционности механизма нелинейности  $\tau$  в терагерцовом спектральном диапазоне. В настоящей работе на основе теории колебательной нелинейности поляризационного отклика среды на воздействие излучения показано, что соотношение  $n_2/\tau$  для сред с нелинейностью колебательной природы определяется квадратом коэффициента теплового расширения вещества и пятой степенью частоты его доминирующей валентной колебательной моды. Приведены оценки величины  $n_2/\tau$  для ряда жидкостей и кристаллических материалов. Показано, что величина этого соотношения в терагерцовом спектральном диапазоне для рассмотренного среди прочих веществ альфа-пинена максимальна среди материалов с различными механизмами нелинейности показателя преломления в других спектральных диапазонах и составляет порядка  $10^6 \text{ cm}^2/\text{J}$ .

**Ключевые слова:** терагерцовый спектральный диапазон, высокоинтенсивное излучение, колебательная нелинейность, коэффициент нелинейного показателя преломления, инерционность механизма нелинейности.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55021.4443-22

### Введение

На данный момент терагерцовые (ТГц) технологии являются одним из приоритетных направлений развития фотоники, что обусловлено относительно недавним появлением источников мощных ТГц импульсов длительностью порядка нескольких пикосекунд [1]. Импульсное ТГц излучение нашло широкое применение в различных технологических отраслях, например, в биологии, медицине и системах коммуникации [2–4]. В частности, благодаря тому, что коэффициент нелинейного показателя преломления  $n_2$  ряда жидкостей и кристаллических материалов в ТГц диапазоне оказался малоинерционным и на порядки большим, чем в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах [5–8], стало возможным создание устройств сверхбыстрой ТГц фотоники, действие которых основано на эффектах самовоздействия импульсного ТГц излучения в нелинейных средах. Например, известные по применению в других спектральных диапазонах бистабильные интерферометры [9–11] могут быть использованы в ТГц диапазоне для создания ТГц транзисторов и ячеек памяти.

Теория, описывающая малоинерционную нелинейность материалов в ТГц диапазоне, была предложена в работе [12]. В основе данной теории лежит гипотеза о том, что в ТГц спектральном диапазоне доминирующим механизмом нелинейности выступают ангармонические колебания атомов молекул. Результаты экспериментов по измерению коэффициента нелинейного показателя преломления целого ряда жидкостей в ТГц области спектра хорошо соотносятся с предсказаниями теории колебательной нелинейности для этих веществ [5–8,13].

Важно отметить, что исследования по изучению нелинейности в ТГц диапазоне проводились для небольшого числа материалов, отобранных не систематизировано в связи с отсутствием четких критериев, по которым можно судить о предполагаемой величине  $n_2$  в тех или иных средах. В то же время для создания устройств сверхбыстрой ТГц фотоники необходимы материалы с максимальной величиной коэффициента нелинейного показателя преломления. Таким образом, становится очевидно, что существует необходимость поиска таких веществ среди всего многообразия сред, используемых в ТГц фотонике. Поиск, в свою очередь, подразумевает наличие четких критериев, которые на данный момент отсутствуют.

Среды, пригодные для создания устройств сверхбыстрой ТГц фотоники, должны обладать не только высоким значением коэффициента нелинейного показателя преломления, но и малой инерционностью механизма нелинейности, или, иными словами, малым временем установления нелинейности [14]. Экспериментально подтверждено, что инерционность колебательной нелинейности в ТГц диапазоне не превышает 1 ps [5]. Именно этот факт обуславливает уникальность и перспективность использования колебательной нелинейности в ТГц диапазоне, так как сама по себе гигантская нелинейность присутствует и в других областях спектра. Например, в ИК диапазоне известно о гигантской тепловой нелинейности ( $n_2$  порядка  $10^{-3} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ ), которая вследствие своей природы характеризуется большой инерционностью (порядка  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ s}$ ) [15]. Тем не менее для отбора наиболее эффективных материалов с точки зрения создания сверхбыстрых устройств ТГц фотони-

ки точности экспериментальных оценок инерционности механизма нелинейности недостаточно. Аналитическая модель, описывающая дисперсионную инерционность нелинейности материалов колебательной природы, разработанная на основе теории колебательной нелинейности [12], была предложена авторами настоящей публикации в работе [16]. Однако известно, что инерционность колебательной нелинейности обуславливается не только дисперсией излучения, но и его поглощением при распространении в веществе, что в работе [16] не учитывалось. В публикации [16] также не анализировались достаточно подробно физические явления, определяющие величину времени установления нелинейного отклика. В то же время помимо публикации [16] о работах, посвященных теоретическому исследованию инерционности колебательной нелинейности, не известно

В связи с тем, что эффективность нелинейности главным образом определяется ее величиной и временем установления (которые характеризуются коэффициентом нелинейного показателя преломления  $n_2$  и постоянной времени инерционности механизма нелинейности  $\tau$  соответственно), для оценки наиболее перспективных материалов, с точки зрения их применения в устройствах сверхбыстрой ТГц фотоники, целесообразно ввести и определить параметр  $n_2/\tau$  [14]. В настоящей работе выведена аналитическая формула, позволяющая рассчитывать данное соотношение через оптические, тепловые и спектральные характеристики вещества, доступные в справочной литературе. Проанализировано влияние различных параметров среды на величину данного соотношения и показано, какие из них являются ключевыми. Приведены оценки  $n_2/\tau$  для ряда распространенных жидкостей и кристаллических материалов. Показано, что значение этого соотношения, полученное для альфа-пинена в ТГц диапазоне спектра, максимально среди материалов с различными механизмами нелинейности в других спектральных диапазонах.

## Коэффициент нелинейного показателя преломления колебательной природы в поле терагерцового излучения

Динамика поляризационного отклика  $P = P_{\text{lin}} + P_{\text{nl}}$  (где  $P_{\text{lin}}$  и  $P_{\text{nl}}$  — его линейная и нелинейная части соответственно) изотропной диэлектрической среды колебательной природы в поле линейно поляризованного ТГц излучения может быть описана системой параметрически связанных скалярных уравнений [16]

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P_{\text{lin}}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial P_{\text{lin}}}{\partial t} + \omega_0^2 P_{\text{lin}} &= Nq\alpha E, \\ \frac{\partial^2 P_{\text{nl}}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial P_{\text{nl}}}{\partial t} + \omega_0^2 P_{\text{nl}} &= RP_{\text{lin}} - \frac{b}{(Nq)^2} P_{\text{lin}}^3, \\ \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial R}{\partial t} + \omega_0^2 R &= \frac{2a^2}{(Nq)^2} P_{\text{lin}}^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $E$  — электрическая напряженность поля ТГц импульса;  $t$  — время;  $\gamma$  — коэффициент затухания колебаний молекулярного осциллятора;  $\omega_0$  — частота его свободных колебаний (отождествляется с частотой валентных колебаний в фундаментальном спектре поглощения вещества);  $N$  — концентрация молекулярных осцилляторов в веществе;  $q$  — эффективный заряд колебательной моды;  $\alpha$  — коэффициент поляризации среды;  $R$  — функционал, описывающий вклад квадратичного ангармонизма локальных молекулярных колебаний в макроскопический кубический поляризационный отклик среды;  $b$  и  $a$  — коэффициенты, характеризующие кубический и квадратичный ангармонизм молекулярных колебаний в уравнении для ангармонического молекулярного осциллятора

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_0^2 x + ax^2 + bx^3 = \alpha E,$$

где  $x$  — отклонение атомов в молекулах среды от положения равновесия.

В случае нерезонансного взаимодействия молекул вещества с падающим излучением для системы (1) справедливы условия

$$\begin{aligned} \omega_0^2 P_{\text{lin}} &\gg \gamma \frac{\partial P_{\text{lin}}}{\partial t}, \frac{\partial^2 P_{\text{lin}}}{\partial t^2}, \\ \omega_0^2 R &\gg \gamma \frac{\partial R}{\partial t}, \frac{\partial^2 R}{\partial t^2}, \end{aligned}$$

позволяющие применить к решению (1) метод последовательных приближений. При использовании данного подхода решение системы (1) для нелинейного кубического поляризационного отклика будет иметь вид

$$\begin{aligned} P_{\text{nl}} &= \chi^{(3)} E^3 - \chi^{(3d)} \frac{\gamma}{\omega_0^2} E^2 \frac{\partial E}{\partial t} - \chi^{(3d)} E \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)^2 \\ &- \chi^{(3d)} \frac{1}{\omega_0^2} E^2 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\chi^{(3)} = \frac{\chi_{\text{lin}} \alpha^2}{\omega_0^6} \left( \frac{2a^2}{\omega_0^2} - b \right) \quad (3)$$

— нерезонансная кубическая нелинейная восприимчивость колебательной природы;

$$\chi_{\text{lin}} = \frac{qN\alpha^2}{\omega_0^2} \quad (4)$$

— нерезонансная линейная восприимчивость колебательной природы;

$$\chi^{(3d)} = \frac{2\chi_{\text{lin}} \alpha^2}{\omega_0^6} \left( \frac{8a^2}{\omega_0^2} - 3b \right) \quad (5)$$

— дисперсионная добавка к нерезонансной нелинейной кубической восприимчивости колебательной природы.

В системе СГС коэффициент нелинейного показателя преломления связан с кубической нелинейной восприимчивостью через соотношение  $n_2 = 3\pi\chi^{(3)}/n_0$ , где  $n_0$  — линейный показатель преломления [17]. В таком случае нерезонансный коэффициент нелинейного показателя преломления колебательной природы выражается формулой

$$n_2 = \frac{3\pi\chi_{\text{lin}}\alpha^2}{n_0\omega_0^8}(2a^2 - b\omega_0^2). \quad (6)$$

Очевидно, что в зависимости от соотношения вкладов  $2a^2$  и  $b\omega_0^2$ , связанных с квадратичным и кубическим ангармонизмом молекулярных колебаний соответственно, выражение (6) может быть как положительным, так и отрицательным. В работе [12] показано, что в ТГц диапазоне коэффициенты  $a$  и  $b$  выражаются через известные из справочной литературы тепловые и оптические характеристики вещества с помощью соотношений

$$a = -\frac{m\omega_0^4 a_1}{k_B} \alpha_T, \quad (7)$$

$$b = \frac{6\pi q^2 N \omega_0}{(n_{0,v}^2 - 1)\hbar}, \quad (8)$$

где  $m$  — эффективная масса молекулярного осциллятора,  $n_{0,v}$  — колебательный вклад в линейный показатель преломления среды в случае  $\omega \ll \omega_0$ ;  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка. Отсюда нетрудно получить отношение двух этих вкладов

$$2a^2/b\omega_0^2 = \frac{\hbar}{3\pi k_B^2} \frac{m^2 a_1^2}{q^2 N} \omega_0^5 \alpha_T^2 (n_{0,v} - 1). \quad (9)$$

Из формулы (9) видно, что для сред с высокочастотными валентными колебаниями, большим коэффициентом теплового расширения и большим колебательным вкладом в линейный показатель преломления ожидается доминирование квадратичного ангармонизма локальных молекулярных колебаний и, как следствие, положительный коэффициент нелинейного показателя преломления. И наоборот — при малости  $\omega_0$ ,  $\alpha_T$  и  $n_{0,v}$  ожидается доминирование кубического ангармонизма локальных молекулярных колебаний и соответственно отрицательный у среды коэффициент нелинейного показателя преломления. В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные по аналитической формуле (6) значения коэффициента нелинейного показателя преломления, а также величины характеристических параметров  $\omega_0$ ,  $\alpha_T$  и  $n_{0,v}$  и отношения  $2a^2/b\omega_0^2$  для ряда жидких и твердых материалов. Выбор данных веществ обусловлен следующими соображениями. В жидкой воде (далее — вода), несмотря на сильное поглощение в ТГц диапазоне, возможна генерация нелинейных эффектов за счет использования тонких струй [5]. Причем коэффициент нелинейного показателя преломления воды в ТГц диапазоне в миллион раз больше, чем в оптическом [5–8]. Альфа-пинен обладает отличной прозрачностью в ТГц диапазоне (коэффициент поглощения менее  $2 \text{ см}^{-1}$  [18]).

Ниобат лития на данный момент является одним из самых универсальных оптических материалов, благодаря чему его используют в широком спектральном диапазоне — от ближнего УФ до дальнего ИК [19]. Наконец, NaCl и KCl — изотропные кристаллы, обладающие прозрачностью в диапазоне 0.1–0.3 THz [20] и структурой щелочных галогенидов, которая лучше всего описывается моделью ангармонического осциллятора [21].

Центральные частоты свободных колебаний  $\omega_0$  молекулярных осцилляторов из первого столбца табл. 1 определялись по доминирующим валентным модам в колебательном спектре рассматриваемых веществ. Доминирующие моды, в свою очередь, определялись с помощью аппроксимации данных о линейном показателе преломления материалов в оптическом диапазоне по формуле Селлмейера [21]

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{el,i}^2} + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{v,i}^2}, \quad (10)$$

где  $\lambda$  — длина волны падающего излучения;  $\lambda_{el,i}$  и  $\lambda_{v,i}$  — эффективные длины волн, характеризующие электронный и колебательный вклады в линейный показатель преломления на разных частотах соответственно;  $A_i$  и  $B_i$  — эмпирические константы, характеризующие величину электронного и колебательного вкладов в линейный показатель преломления на разных частотах соответственно. В частности, для воды эффективная длина волны  $\lambda_{v,i}$ , соответствующая максимальному коэффициенту  $B_i$ , составляет  $3 \mu\text{m}$  (100 THz) [22]; вместе с тем в фундаментальном колебательном спектре поглощения воды доминирующая полоса, отвечающая валентным O–H-колебаниям, также центрирована на 100 THz [23]. Наконец, использование именно этой частоты в формуле (6) позволяет получить аналитическое значение коэффициента нелинейного показателя преломления, которое прекрасно соотносится с экспериментом [8]. Необходимые для получения формулы (10) экспериментальные данные доступны для всех материалов из табл. 1, кроме  $\alpha$ -пинена. Поэтому для данного вещества оценка  $\omega_0$  производилась только по фундаментальному колебательному спектру поглощения [24].

Формула (10) позволяет достаточно точно оценивать линейный показатель преломления в оптическом диапазоне спектра. Тем не менее в ТГц диапазоне, она не применима в связи с необходимостью учета дополнительных колебательных мод. Однако с помощью (10) можно оценить электронный вклад  $n_{el}$  в линейный показатель преломления для ТГц частот и рассчитать колебательную часть линейного показателя преломления в ТГц диапазоне по формуле  $n_{0,v} = \sqrt{1 + n_0^2 - n_{el}^2}$  [12]. Именно таким образом получены значения в четвертом столбце табл. 1.

Из табл. 1 видно, что наибольшим по модулю и положительным по знаку коэффициентом нелинейного показателя преломления обладают жидкости H<sub>2</sub>O и  $\alpha$ -пинен, что обусловлено гигантским (на 4–6 порядков)

**Таблица 1.** Коэффициент нелинейного показателя преломления колебательной природы и определяющие его параметры для ряда твердых и жидких оптических материалов при комнатной температуре и нормальном давлении

Материал	$\omega_0/2\pi$ , ТГц	$10^4 \alpha_T$ , К <sup>-1</sup>	$n_{0,v}$	$2a^2/b\omega_0^2$	$n_2, \text{cm}^2/\text{W}$		
					Теория, ТГц	Эксперимент	
						ТГц	ИК
$\alpha$ -пинен C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	87.5 [24]	9.5 [27]	1.21	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$ [8] $1.3 \cdot 10^{-10}$ [7]	$1.5 \cdot 10^{-15}$ [28]
H <sub>2</sub> O	100 [22]	2.1 [29]	1.94	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-10}$ [5] $6.5 \pm 2.6 \cdot 10^{-10}$ [6] $7.8 \pm 3 \cdot 10^{-10}$ [7]	$1.9 \cdot 10^{-16}$ [30]
LiNbO <sub>3</sub> (о-волна: $\mathbf{k}^* \parallel X, \mathbf{E} \perp Z$ )	13.8 [31,32]	0.157 [26]	6.33	10	$7 \cdot 10^{-11}$	$13.4 \cdot 10^{-11}$ [19]	$1.9 \cdot 10^{-15}$ [33]
LiNbO <sub>3</sub> (е-волна: $\mathbf{k} \parallel X, \mathbf{E} \parallel Z$ )	14.7 [31,32]		4.74	7	$2 \cdot 10^{-11}$	$4.3 \cdot 10^{-11}$ [19]	$0.91 \cdot 10^{-15}$ [35]
NaCl	4.9 [21,36]	0.40 [37,38]	2.16	0.3	$-8 \cdot 10^{-13}$	—	$1.8 \cdot 10^{-15}$ [39]
KCl	4.3 [26]	0.37 [37,40]	1.80	0.3	$-7 \cdot 10^{-13}$	—	$0.94 \cdot 10^{-15}$ [39]

Примечание. \* Волновой вектор.

превосходством в данных средах квадратичного ангармонизма молекулярных колебаний над кубическим. Этот факт, в свою очередь, связан с большим коэффициентом теплового расширения (что характерно для жидких сред) и высокочастотными доминирующими валентными колебаниями в жидкостях. Экспериментально измеренные значения  $n_2$  для воды прекрасно соотносятся с теорией; для альфа-пинена наблюдается расхождение в 1–2 порядка (в зависимости от экспериментальных данных), что для значений такой величины не является значительным отклонением. Из табл. 1 отлично видно, что коэффициент нелинейного показателя преломления жидкостей в ТГц диапазоне на порядки больше, чем в ИК диапазоне.

Отрицательным по знаку и относительно малым по модулю коэффициентом  $n_2$  обладают изотропные кристаллы NaCl и KCl. Из табл. 1 видно, что в этих материалах незначительно превалирует кубический ангармонизм молекулярных колебаний, что связано с малым коэффициентом теплового расширения и низкочастотными валентными колебаниями (характерно для кристаллов), а также с изотропностью молекулярной структуры. Об экспериментах по измерению  $n_2$  в ТГц диапазоне ничего не известно, поэтому сравнить теоретические результаты с экспериментальными не представляется возможным. Однако очевидно, что величины  $n_2$  для этих материалов в ТГц диапазоне превосходят аналогичные значения в ИК диапазоне несущественно.

Для анизотропного кристалла LiNbO<sub>3</sub> был рассмотрен случай распространения ТГц излучения вдоль направления X (совпадает с направлением  $a$  в гексагональной элементарной решетке ниобата лития [25]), которое перпендикулярно направлению оптической оси C (она же — ось Z), с обыкновенной (вектор электрического

поля импульса лежит в плоскости, перпендикулярной оптической оси) и необыкновенной (вектор электрического поля параллелен оптической оси) поляризацией. В данном направлении у ниобата лития максимален линейный коэффициент теплового расширения — почти в 4 раза больше, чем в направлении оптической оси [26]. В отличие от изотропных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> обладает достаточно большим  $n_2$  (как минимум, на 3 порядка больше, чем в ИК) за счет большой величины колебательной части линейного показателя преломления и большими, чем у рассмотренных изотропных кристаллов, эффективными частотами. Из табл. 1 видно, что экспериментальные значения  $n_2$  в ТГц диапазоне достаточно хорошо соотносятся с теоретическими оценками.

Для обоснования дальнейших выкладок покажем, что выражение (2), полученное методом итераций из (1), эквивалентно точному решению системы (1), которое приведено в работе [12] для нерезонансного квазимонохроматического излучения. Для этого будем считать, что электрическое поле квазимонохроматического ТГц импульса описывается выражением

$$E = \frac{1}{2} \varepsilon_\omega(t) e^{i\omega t} + c.c., \quad (11)$$

где  $\varepsilon_\omega(t)$  — амплитуда электрического поля ТГц импульса на частоте  $\omega$ . В таком случае нелинейный кубический поляризационный отклик можно представить в виде

$$P_{nl} = \frac{1}{2} (P_\omega^{nl}(t) e^{i\omega t} + c.c. + P_{3\omega}^{nl}(t) e^{i3\omega t} + c.c.), \quad (12)$$

где  $P_\omega^{nl}(t)$  — амплитуда нелинейного кубического поляризационного отклика на частоте  $\omega$ ;  $P_{3\omega}^{nl}(t)$  — амплитуда нелинейного кубического поляризационного отклика на

частоте  $3\omega$ . Пренебрегая поглощением и зависимостью амплитуды электрического поля ТГц волны от времени, подставим (11) и (12) в (2). Таким образом получим выражение для амплитуды нерезонансного нелинейного кубического поляризаационного отклика (2) на частоте  $\omega$

$$P_{\omega}^{nl} = \frac{3}{4}\chi_{\omega}^{(3)}|\varepsilon_{\omega}|^2\varepsilon_{\omega}, \quad (13)$$

где

$$\chi_{\omega}^{(3)} = \chi^{(3)} + \frac{2}{3}\chi^{(3d)}\frac{\omega^2}{\omega_0^2},$$

или

$$\chi_{\omega}^{(3)} = \frac{\chi_{lin}\alpha^2}{\omega_0^6} \left[ \frac{2a^2}{\omega_0^2} \left( 1 + \frac{16}{3} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) - b \left( 1 + 4 \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \right]. \quad (14)$$

С другой стороны, согласно [12], кубическую нелинейную поляризованность среды можно представить в виде

$$P_{\omega}^{nl} = \frac{3}{4}\chi_{\omega}^{(3)}|\varepsilon_{\omega}|^2\varepsilon_{\omega},$$

$$\chi_{\omega}^{(3')} = \frac{1}{3} \frac{qN\alpha^3}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)^3} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$$

$$\times \left[ 2a^2 \frac{3\omega_0^2 - 8\omega^2 + 4i\gamma\omega}{\omega_0^2(\omega_0^2 - 4\omega^2 + 2i\gamma\omega)} - 3b \right]. \quad (15)$$

Пренебрегая в (15) поглощением и раскладывая данное выражение в ряд Тейлора по малому параметру  $\omega/\omega_0$  (считая  $\omega_0 \gg \omega$ ), получим

$$\chi_{\omega}^{(3')} = \frac{\chi_{lin}\alpha^2}{\omega_0^6} \left[ \frac{2a^2}{\omega_0^2} \left( 1 + \frac{16}{3} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) - b \left( 1 + 4 \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \right]. \quad (16)$$

Нетрудно заметить, что выражение (16), полученное из точного решения системы (1), идентично формуле (14), полученной из (1) с помощью метода итераций, что свидетельствует об эквивалентности двух данных подходов в рассматриваемом случае.

### Время установления нелинейности колебательной природы в поле терагерцового излучения

Колебательную часть нелинейного кубического поляризаационного отклика (2) можно также представить в виде системы

$$P_{nl} = \chi_{nl}E, \quad (17)$$

$$\tau_{disp}^2 \frac{\partial^2 \chi_{nl}}{\partial t^2} + \tau_{abs} \frac{\partial \chi_{nl}}{\partial t} + \chi_{nl} = \chi E^2,$$

где  $\tau_{disp}$ ,  $\tau_{abs}$  и  $\chi$  — некоторые независящие от времени параметры (будут определены ниже), так как ее решение методом итераций имеет вид эквивалентный (2)

$$P_{nl} = \chi E^3 - 2\tau_{abs}\chi E^2 \frac{\partial E}{\partial t} - \chi(\tau_{abs}^2 + \tau_{disp}^2) \times E \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)^2 - 2\chi(\tau_{abs}^2 + \tau_{disp}^2) E^2 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (18)$$

Отсюда нетрудно определить, что  $\chi = \chi^{(3)}$  и

$$\tau_{abs} = \frac{\gamma}{\omega_0^2} \frac{8a^2 - 3b\omega_0^2}{2a^2 - b\omega_0^2}, \quad (19)$$

$$\tau_{disp} = \sqrt{\frac{1}{\omega_0^2} \frac{8a^2 - 3b\omega_0^2}{2a^2 - b\omega_0^2} - \tau_{abs}^2}$$

$$= \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{8a^2 - 3b\omega_0^2}{2a^2 - b\omega_0^2} \left( 1 - \frac{8a^2 - 3b\omega_0^2}{2a^2 - b\omega_0^2} \right)}. \quad (20)$$

В системе вида (17) параметры  $\tau_{disp}$  и  $\tau_{abs}$  имеют смысл постоянных времени инерционности колебательного механизма нелинейности, обусловленные дисперсией и поглощением излучения в среде, соответственно. Они характеризуют скорость установления нелинейности при взаимодействии электрического поля ТГц излучения с веществом. Из (20) видно, что дисперсионная и поглощательная инерционности взаимосвязаны. В случае  $2a^2 \sim b\omega_0^2$  постоянные времени инерционности стремятся к бесконечности. В таком случае, согласно (6), к нулю стремится коэффициент нелинейного показателя преломления. Иными словами, бесконечное время инерционности колебательного механизма нелинейности указывает на физическое отсутствие данного механизма нелинейности в материале.

Формулы (19), (20) необходимо использовать для материалов, в которых квадратичный и кубический вклады в нелинейность показателя преломления сопоставимы. Для жидкостей, в которых, как показано в предыдущем разделе, доминирует квадратичный ангармонизм локальных молекулярных колебаний, (19) и (20) сведутся к

$$\tau_{abs}^a = \frac{4\gamma}{\omega_0^2}, \quad \tau_{disp}^a = \frac{2}{\omega_0} \sqrt{1 - 4 \frac{\gamma^2}{\omega_0^2}}. \quad (21)$$

В противоположенном случае, т.е. когда доминирует кубический ангармонизм локальных молекулярных колебаний, (19) и (20) упростятся до вида

$$\tau_{abs}^b = \frac{3\gamma}{\omega_0^2}, \quad \tau_{disp}^b = \frac{\sqrt{3}}{\omega_0} \sqrt{1 - 3 \frac{\gamma^2}{\omega_0^2}}. \quad (22)$$

В табл. 2 приведены оценки инерционности колебательного механизма нелинейности по формулам (19), (20) для материалов, рассмотренных в табл. 1. Значения коэффициента затухания молекулярного осциллятора  $\gamma$ , приведенные в последнем столбце табл. 2, оценивались по полуширине на полувывоте соответствующей валентной колебательной моды. Из таблицы видно, что наименьшим временем установления нелинейности обладают жидкости, а наибольшим — изотропные кристаллы, хотя коэффициенты поглощения у первых гораздо больше, чем у вторых. Малое время инерционности у жидкостей обуславливается малостью соотношения  $\gamma/\omega_0$  из-за нахождения валентных колебаний в высокочастотной области ИК спектра.

**Таблица 2.** Результаты численной оценки характерных времен инерционности колебательного механизма нелинейности, обусловленных поглощением ( $\tau_{abs}$ ) и дисперсией ( $\tau_{disp}$ ) ТГц излучения в веществе

Материал	$\tau_{abs}$ , fs	$\tau_{disp}$ , fs	$\gamma/2\pi$ , THz	$\gamma/\omega_0$
H <sub>2</sub> O	1	3	10.6 [22]	0.1
$\alpha$ -pinene C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.4	4	5.4 [24]	0.1
LiNbO <sub>3</sub> (о-волна: $\mathbf{k} \parallel X$ , $\mathbf{E} \perp Z$ )	10	20	3 [32]	0.2
LiNbO <sub>3</sub> (e) (е-волна: $\mathbf{k} \parallel X$ , $\mathbf{E} \perp Z$ )	10	20	3 [32]	0.2
NaCl	20	50	1.28 [36]	0.3
KCl	30	50	1.28 [41]	0.3

Стоит заметить, что во всех случаях дисперсионная инерционность в несколько раз больше инерционности, связанной с поглощением. Это связано с тем, что мы рассматриваем нерезонансное взаимодействие излучения с веществом, когда поглощение незначительно.

### Отношение коэффициента нелинейного показателя преломления колебательной природы к времени установления колебательного нелинейного отклика в поле терагерцового излучения

Как было сказано выше, среды для создания устройств сверхбыстрой ТГц фотоники должны обладать максимальным значением  $n_2$  и минимальным значением времени установления инерционности. Поэтому для оценки материалов с точки зрения их эффективности для создания устройств сверхбыстрой ТГц фотоники целесообразно использовать соотношение  $n_2/\tau$ , где  $\tau \equiv \tau_{max} = \max(\tau_{disp}, \tau_{abs})$ . Таким образом, для более точных расчетов необходимо отдельно рассчитывать  $n_2$ ,  $\tau_{disp}$  и  $\tau_{abs}$  по формулам (6), (19) и (20) соответственно, а затем вычислять отношение  $n_2/\tau_{max}$ . Однако, как было показано выше, наибольшей колебательной нелинейностью обладают среды с доминирующим квадратичным ангармонизмом локальных молекулярных колебаний. К тому же дисперсионное время инерционности в рассматриваемом нерезонансном случае превосходит  $\tau_{abs}$ . Поэтому вместо (19) и (20) для материалов с большим коэффициентом теплового расширения и высокочастотными валентными колебаниями (т.е. в первую очередь для жидкостей) допустимо использовать только второе выражение из (21). Используя данные допуще-

ния, соотношение  $n_2/\tau$  можно упростить до

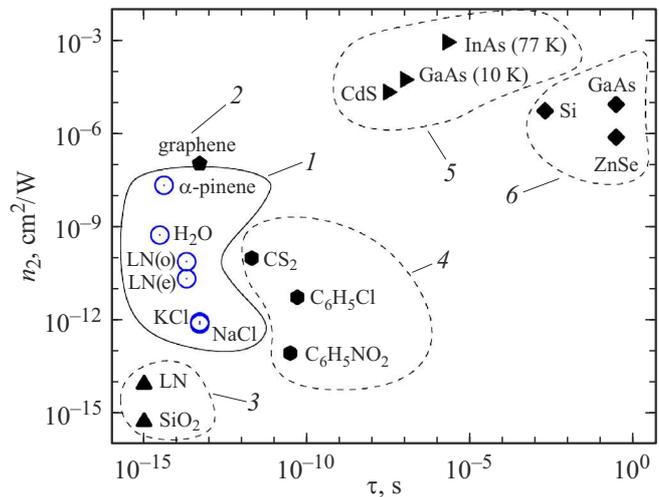
$$\frac{n_2}{\tau} = \frac{3\pi\chi_{lin}}{n_0} \frac{\alpha^2 a^2}{\omega_0^6 \sqrt{\omega_0^2 - 4\gamma^2}}. \quad (23)$$

Опираясь на работу [12], мы показали, как коэффициенты  $a$  и  $b$  выражаются через известные тепловые и оптические характеристики вещества. Коэффициент  $\alpha$  в модели ангармонического осциллятора представляется как  $\alpha = q/m$ . Однако вследствие того, что эффективный заряд и эффективная масса колебательной моды достаточно сложные для точного расчета величины, целесообразно выразить параметр  $\alpha$  через нерезонансную линейную восприимчивости колебательной природы подобно тому, как это сделано в [12]

$$\alpha = \frac{\omega_0^2}{4\pi qN} (n_{0,v} - 1). \quad (24)$$

Подставив (4), (7), (8) и (24) в (23), получим выражение для отношения коэффициента нелинейного показателя преломления колебательной природы к времени установления колебательного нелинейного отклика, которое можно оценить, используя хорошо известные из справочной литературы тепловые, оптические и спектральные характеристики вещества

$$\frac{n_2}{\tau} = \frac{3}{64\pi^2 k_B^2} \frac{m^2 a^2}{q^2 N^2 n_0} \frac{\alpha_T^2 \omega_0^6}{\sqrt{\omega_0^2 - 4\gamma^2}} (n_{0,v} - 1)^3, \quad (25)$$



Диаграмма, характеризующая соотношение коэффициента нелинейного показателя преломления и времени установления нелинейного отклика для различных сред и разных типов нелинейности: 1 — колебательная нелинейность в ТГц диапазоне частот (результаты, полученные в данной работе), 2 — электронная нелинейность в ТГц диапазоне частот [43], 3 — электронная нелинейность в видимом диапазоне частот [15,26], 4 — ориентационная нелинейность [14], 5 — электронная нелинейность в полупроводниках [15], 6 — тепловая нелинейность [14].

**Таблица 3.** Отношение коэффициента нелинейного показателя преломления к максимальному времени установления нелинейного отклика для колебательного механизма нелинейности

Материал	$n_2, \text{cm}^2/\text{W}$	$\tau_{\text{max}}, \text{fs}$	$ n_2/\tau_{\text{max}} , \text{cm}^2/\text{J}$	$ n_2/\tau , \text{cm}^2/\text{J}$
$\alpha$ -pinene $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$2 \cdot 10^{-8}$	4	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
$\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-10}$	3	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
$\text{LiNbO}_3$ (о-волна: $\mathbf{k} \parallel X, \mathbf{E} \parallel Z$ )	$7 \cdot 10^{-11}$	20	$3.5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
$\text{LiNbO}_3(\text{e})$ (е-волна: $\mathbf{k} \parallel X, \mathbf{E} \parallel Z$ )	$2 \cdot 10^{-11}$	20	$1.2 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$
$\text{NaCl}$	$-8 \cdot 10^{-13}$	50	20	7
$\text{KCl}$	$-7 \cdot 10^{-13}$	50	10	4

или, если упростить константы,

$$\frac{n_2}{\tau} = 2.5 \cdot 10^{29} \frac{m^2 a_l^2}{q^2 N^2 n_0} \frac{\alpha_T^2 \omega_0^6}{\sqrt{\omega_0^2 - 4\gamma^2}} (n_{0,v}^2 - 1)^3, \quad (26)$$

а для случая пренебрежимо малого поглощения

$$\frac{n_2}{\tau} = 2.5 \cdot 10^{29} \frac{m^2 a_l^2}{q^2 N^2 n_0} \alpha_T^2 \omega_0^5 (n_{0,v}^2 - 1)^3. \quad (27)$$

Формулу (26) можно использовать в качестве характеристического параметра для оценки эффективности материалов с точки зрения их применения в устройствах сверхбыстрой ТГц фотоники. Чем большее значение мы получаем по формуле (26), тем более эффективный материал мы имеем. Из формулы (26) видно, что отношение  $n_2/\tau$  для сред колебательной природы пропорционально квадрату коэффициента теплового расширения и приблизительно пятой степени частоты (в случае сред с малым поглощением) доминирующей валентной колебательной моды. Все аналитические формулы, приведенные в данной работе, записаны в системе СГС. Чтобы перевести формулу (26) в систему СИ, необходимо воспользоваться соотношением  $n_2^{SI} = 4.2 \cdot 10^{-3} n_2/n_0$  [12]

$$\frac{n_2^{SI}}{\tau} = 10^{27} \frac{m^2 a_l^2}{q^2 N^2 n_0^2} \frac{\alpha_T^2 \omega_0^6}{\sqrt{\omega_0^2 - 4\gamma^2}} (n_{0,v}^2 - 1)^3. \quad (28)$$

В табл. 3 приведены оценки модуля отношения  $n_2/\tau_{\text{max}}$ , полученные по аналитическим данным из табл. 1 и 2, а также с помощью формулы (28) для рассматриваемых в данной работе сред. Из табл. 3 видно, что в первом приближении для оценки эффективности нелинейности различных материалов в ТГц диапазоне вполне допустимо использовать приближенную формулу (28). Расчеты показали, что наибольшую эффективность по отношению  $n_2/\tau$  демонстрирует альфа-пинен, обладающий наибольшим коэффициентом нелинейного показателя преломления и минимальным временем инерционности. Жидкая вода также малоинерционна, как и альфа-пинен,

однако обладает меньшим  $n_2$ . В кристалле ниобата лития наблюдается достаточно высокое для твердых тел соотношение  $n_2/\tau$ . Наконец, изотропные кристаллы  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  по эффективности нелинейности в ТГц диапазоне на порядки уступают другим рассмотренным материалам.

На Рисунке приведено сопоставление соотношения  $n_2/\tau_{\text{max}}$  для разных механизмов нелинейности. Из диаграммы наглядно видно, что колебательная нелинейность в ТГц диапазоне существенно превосходит другие типы нелинейности по эффективности. Тепловая нелинейность и электронная нелинейность в полупроводниках очень большая, однако слишком инерционная, вследствие чего ее нельзя использовать для создания устройств управления излучением. Электронная нелинейность в видимом диапазоне малоинерционна, однако слишком мала.

В связи с возросшим в последние годы интересом к структурам на основе графена стоит отметить, что коэффициент нелинейного показателя преломления однослойного графена в ИК и ТГц диапазонах спектра составляет порядка  $10^{-7} - 10^{-8} \text{cm}^2/\text{W}$  [42,43] при экспериментально оцененной инерционности механизма нелинейности  $10 - 100 \text{fs}$  [43,44]. В таком случае для графена  $n_2/\tau_{\text{max}} \sim 10^5 \cdot 10^6 \text{cm}^2/\text{J}$ . По данному соотношению графен в первом приближении сравним с альфа-пиненом. Однако за гигантскую нелинейность графена в ТГц диапазоне отвечают скорее всего не ангармонические колебания атомов, а диффузное коллективное движение свободных электронов в поле ТГц излучения [45]. Поэтому для теоретической оценки нелинейности графена в ТГц диапазоне не применимы формулы, выведенные в настоящей работе.

## Заключение

В данной работе на основе теории колебательной нелинейности материалов получены и проанализированы аналитические выражения для их коэффициента нелинейного показателя преломления  $n_2$  и постоянных

**Таблица 4.** Характеристические параметры материалов, использованные в настоящей работе для расчетов  $n_2$ ,  $\tau_{\text{disp}}$ ,  $\tau_{\text{abs}}$  и  $n_2/\tau$ 

Параметр	$a_l, \text{cm}$	$n_0^*$	$n_{\text{el}}^*$	$\rho, \text{g/cm}^3$	$m \cdot 10^{24}, \text{g}$	$N \cdot 10^{-22}, \text{cm}^{-3}$
H <sub>2</sub> O	$2.8 \cdot 10^{-8}$ [47]	2.13 [48]	1.33	0.998 [49]	1.56	3.3
$\alpha$ -пинен C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$6 \cdot 10^{-8}$ [50]	1.62 [18]	1.47 [51]	0.86 [20]	1.53	0.38
LiNbO <sub>3</sub> (o)	$5.148 \cdot 10^{-8}$ [26]	6.63 [52]	2.21	4.63 [26]	7.6	1.9
LiNbO <sub>3</sub> (e)		5.1 [52]	2.14			
NaCl	$5.64 \cdot 10^{-8}$ [53]	2.45 [36]	1.53	2.17 [53]	23.2	2.2
KCl	$6.29 \cdot 10^{-8}$ [53]	2.1 [54]	1.47	1.99 [53]	31	1.6

Примечание. \* Данные приведены для 1 THz для всех веществ, кроме NaCl и KCl. В случае этих двух материалов — для 0.2 THz.

времени инерционности в поле импульсного ТГц излучения. Показано, что наблюдаемый у ряда материалов гигантский  $n_2$  в ТГц диапазоне обусловлен существенным вкладом квадратичного ангармонизма локальных молекулярных колебаний в макроскопический кубический по полю поляризаационный отклик данных веществ на поле ТГц излучения. Показано, что нерезонансное время установления колебательного нелинейного отклика  $\tau$  в ТГц диапазоне определяется в первую очередь дисперсией излучения при взаимодействии со средой и составляет 1–100 fs. Выведена аналитическая формула для отношения  $n_2/\tau$ , которая может использоваться в качестве характеристического параметра для оценки эффективности материалов с точки зрения их использования в устройствах сверхбыстрой ТГц фотоники. Показано, что в ТГц спектральном диапазоне величина данного отношения определяется квадратом коэффициента теплового расширения вещества и пятой степенью частоты его доминирующей валентной колебательной моды. Это означает, что для устройств ТГц фотоники лучше всего подходят материалы с большим коэффициентом теплового расширения и высокочастотными валентными колебательными модами. Как правило, такими физическими свойствами обладают жидкости. Оценки величины  $n_2/\tau$  для ряда жидкостей и кристаллических материалов в поле ТГц излучения показали, что колебательная нелинейность в ТГц спектральном диапазоне в разы эффективнее многих других типов нелинейности в различных областях спектра. Наибольшей величиной отношения  $n_2/\tau$  среди всех рассмотренных материалов с различными типами нелинейности в различных диапазонах спектра обладает жидкое органическое вещество  $\alpha$ -пинен. Для него  $n_2/\tau \sim 10^6 \text{ cm}^2/\text{J}$ .

## Приложение. Параметры для расчетов

В табл. 4 приведены параметры материалов, использованные в данной работе для аналитических расчетов. Эффективная масса колебательной моды для молекул типа  $A_xB_y$  (где  $x$  и  $y$  — число атомов типа А и В в молекуле соответственно) рассчитывалась по формуле

для приведенной массы  $m^{-1} = m_A^{-1} + m_B^{-1}$  где  $m_A$  — масса атома А;  $m_B$  — масса атома В [12]. Данный подход основан на предположении, что в качестве ангармонического осциллятора в материале выступают валентные колебания двух ионов молекулы среды — например, ионов О и Н в молекуле воды, или ионов С и Н в молекуле альфа-пинена. Молекула ниобата лития является более сложной структурой. Колебания каких групп атомов вносят основной вклад в нелинейное изменение показателя преломления судить сложно. Можно предположить, что, так как ионы лития и ниобия заряжены положительно, а ион кислорода — отрицательно, то в данной молекуле, в первом приближении, общий центр катионов Li и Nb колеблется относительно аниона О (см. также работу [46]). Из этих соображений эффективная масса молекулярного осциллятора в ниобате лития была рассчитана по формуле для приведенной массы трех ионов Li, Nb и О как  $m^{-1} = m_{\text{Li}}^{-1} + m_{\text{Nb}}^{-1} + m_{\text{O}}^{-1}$ . Концентрация молекулярных осцилляторов рассчитывалась по формуле  $N = \rho / \sum x_i m_i$ , где  $\rho$  — плотность вещества,  $m_i$  — масса атома  $i$  в молекуле вещества, а  $x_i$  — число атомов  $i$  в молекуле вещества [12]. В качестве эффективного заряда колебательной моды для простоты использовалось значение элементарного заряда  $q = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ Fr}$  [12].

## Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания (Паспорт № 2019–0903).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H. Hafez, X. Chai, A. Ibrahim, S. Mondal, D. Férachou, X. Ropagnol, T. Ozaki. *J. Opt.*, **18** (9), 093004 (2016). DOI: 10.1088/2040-8978/18/9/093004

- [2] T. Elsaesser, K. Reimann, M. Woerner. *Concepts and Applications of Nonlinear Terahertz Spectroscopy*, 1st ed. (Morgan & Claypool Publishers, San Rafael, 2019). DOI: 10.1088/2053-2571/aac931
- [3] J. O'Hara, S. Ekin, W. Choi, I. Song. *Technologies*, **7** (2), 43 (2019). DOI: 10.3390/technologies7020043
- [4] Y.H. Tao, A.J. Fitzgerald, V.P. Wallace. *Sensors*, **20** (3), 712 (2020). DOI: 10.3390/s20030712
- [5] A.N. Тсупкин, М.В. Мельник, М.О. Жуклова, И.О. Воронцова, С.Е. Путилин, С.А. Козлов, X.-Ch. Zhang. *Opt. Express*, **27** (8), 10419 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.010419
- [6] F. Novelli, Ch.Y. Ma, N. Adhlakha, E.M. Adams, Th. Ockelmann, D. Das Mahanta, P. Di Pietro, A. Perucchi, M. Havenith. *Appl. Sci.*, **10** (15), 5290 (2020). DOI: 10.3390/app10155290
- [7] K.J. Garriga Francis, M.L. Pac Chong, Y.E. X.-C. Zhang. *Opt. Lett.*, **45** (20), 5628 (2020). DOI: 10.1364/OL.399999
- [8] A. Тсупкин, М. Жуклова, М. Мельник, И. Воронцова, М. Кulya, С. Путилин, С. Козлов, S. Choudhary, R.W. Boyd. *Phys. Rev. Appl.*, **15** (5), 054009 (2021). DOI: 10.1103/physrevapplied.15.054009
- [9] H.M. Gibbs. *Optical Bistability: Controlling Light with Light*, 1st ed. (Academic Press, NY., 1985).
- [10] Н.Н. Розанов, В.Е. Семенов, Г.В. Ходова. *Квант. электрон.*, **10** (11), 2355, (1983). [N.N. Rozanov, V.E. Semenov, G.V. Khodova. *Quantum Electron.*, **12** (2), 193 (1982). DOI: 10.1070/QE1982v012n02ABEH005474].
- [11] Н.Н. Розанов. *Квант. электрон.*, **17** (10), 1340 (1990). [N.N. Rozanov. *Quantum Electron.*, **20** (10), 1250, (1990). DOI: 10.1070/QE1990v020n10ABEH007458].
- [12] K. Dolgaleva, D.V. Materikina, R.W. Boyd, S.A. Kozlov. *Phys. Rev. A*, **92** (2), 023809-1 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevA.92.023809
- [13] M. Zhukova, M. Melnik, I. Vorontsova, A. Тсупкин, S. Kozlov. *Photonics*, **7** (4), 98 (2020). DOI: 10.3390/photonics704009
- [14] С.А. Ахманов, В.А. Выслух, А.С. Чиркин. *М. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов*. 1 изд. (Наука, М., 1988).
- [15] D. Cotter. In: *Ultrafast phenomena 5: Proc. of the 5th OSA Topical Meeting Snowmass*, Colorado, June 16–19, 1986, ed. by G.R. Fleming, A.E. Siegman. Springer Series in Chemical Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 1986), p. 274.
- [16] М.С. Гусельников, М.О. Жукова, С.А. Козлов. *Оптич. журн.*, **89** (7), 3 (2022). DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-07-03-12 [M.S. Guselnikov, M.O. Zhukova, S.A. Kozlov. *J. Opt. Technol.* **89** (7), 371 (2022). DOI: 10.1364/JOT.89.000371].
- [17] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics*, 3rd ed. (Academic Press, San Diego, 2008).
- [18] Q. Jin, E. Yiwen, S. Gao, X.-C. Zhang. *Adv. Photon.*, **2** (1), 015001 (2020). DOI: 10.1117/1.AP.2.1.015001
- [19] K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, L. Pálfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgár. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [20] И.А. Каплунов, Г.И. Кропотов, В.Е. Рогалин, А.А. Шахмин. *Опт. и спектр.*, **128** (10), (2020). DOI: 10.21883/OS.2023.02.55021.4443-22 [I.A. Kaplunov, G.I. Kropotov, V.E. Rogalin, A.A. Shakhmin. *Opt. Spectrosc.*, **128** (10), 1583 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20100136].
- [21] H.H. Li. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **5** (2), 329 (1976). DOI: 10.1063/1.55553
- [22] G.M. Hale, M.R. Querry. *Appl. Opt.*, **12** (3), 555 (1973). DOI: 10.1364/AO.12.000555
- [23] K.B. Beć, C.W. Huck. *Front. Chem.*, **7**, (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00048
- [24] M. Pradhita, M. Masruri, M.F. Rahman. In: *Proc. IConSSE FSM SWCU* (2015), p. BC.90.
- [25] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, K. Nassau. *Appl. Phys. Lett.*, **9** (1), 72 (1966). DOI: 10.1063/1.1754607
- [26] D.N. Nikogosyan. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*, 1st ed. (Springer-Verlag, NY., 2005). DOI: 10.1007/b138685
- [27] J. Ilić Pajić, G. Ivanić, I. Radović, A. Grujić, J. Stajić-Trošić, M. Stijepović, M. Kiječvanin. *J. Chemical Thermodynamics*, **144**, 106065 (2020). DOI: 10.1016/j.jct.2020.106065
- [28] P.P. Markowicz, M. Samoca, J. Cerne, P.N. Prasad, A. Pucci. *Opt. Expr.*, **12** (21), 5209 (2004). DOI: 10.1364/opex.12.005209
- [29] G. S. Kell. *J. Chem. Eng. Data*, **12** (1), 66 (1967). DOI: 10.1021/je60032a018
- [30] Z. Wilkes, S. Varma, Y.-H. Chen, H. Milchberg, T. Jones, A. Ting. *Appl. Phys. Lett.*, **94** (21), 211102 (2009). DOI: 10.1063/1.3142384
- [31] D.E. Zelmon, D.L. Small, D. Jundt. *J. Opt. Soc. Am. B*, **14** (12), 3319 (1997). DOI: 10.1364/JOSAB.14.003319
- [32] J.D. Axe, D.F. O'Kane. *Appl. Phys. Lett.*, **9** (1), 58 (1966). DOI: 10.1063/1.1754600
- [33] И.А. Кулагин, Р.А. Ганеев, Р.И. Тугушев, А.И. Ряснянский, Т.Б. Усманов. *Квант. электрон.*, **34** (7), 657 (2004). [I.A. Kulagin, R.A. Ganeev, R.I. Tugushev, A.I. Rysnyansky, T. Usmanov.] *Quantum Electron.*, **34** (7), 657 (2004). DOI: 10.1070/QE2004v034n07ABEH002823]
- [34] J. Hebling, M.C. Hoffmann, K.L. Yeh, G. Tóth, K.A. Nelson. In: *Ultrafast Phenomena XVI*, ed. by P. Corkum, S. Silvestri, K. Nelson, E. Riedle, R. Schoenlein. Springer Ser. in Chemical Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 2009), v. 92, p. 651. DOI: 10.1007/978-3-540-95946-5\_211
- [35] R. DeSalvo, A.A. Said, D.J. Hagan, E.W. van Stryland, M. Sheik-Bahae. *IEEE J. Quant. Electron.*, **32** (8), 1324 (1996). DOI: 10.1109/3.511545
- [36] T. Ji, Z. Zhang, M. Chen, T. Xiao. In: *Proc. SPIE 8909, International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2013: Terahertz Technologies and Applications* (23 August 2013), p. 89090Z. DOI: 10.1117/12.2034616
- [37] P.D. Pathak, N.G. Vasavada. *Acta Crystallogr. A*, **26** (6), 655 (1970). DOI: 10.1107/s0567739470001602
- [38] A. Rao, K. Narender, K. Rao, N. Krishna. *J. Mod. Phys.*, **4** (2), 208 (2013). DOI: 10.4236/jmp.2013.42029.
- [39] W.L. Smith, J.H. Bechtel, N. Bloembergen. *Phys. Rev. B*, **12** (2), 706 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevB.12.706
- [40] В.Ю. Бодряков. *Неорганические материалы*, **56** (6), 666 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X20060032 [V.Y. Bodryakov. *Inorg. Mater.*, **56** (6), 633 (2020). DOI: 10.1134/S0020168520060035].
- [41] M.R. Querry. *Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet*, 1st ed. (NTIS Springfield, Virginia, 1987).
- [42] H. Zhang, S. Virally, Q. Bao, L. Kian Ping, S. Massar, N. Godbout, P. Kockaert. *Optics Lett.*, **37** (11), 1856 (2012). DOI: 10.1364/ol.37.001856
- [43] H.A. Hafez, S. Kovalev, J.-C. Deinert, Z. Mics, B. Green, N. Awari, M. Chen, S. Germanskiy, U. Lehnert, J. Teichert, Z. Wang, K.-J. Tielrooij, Zh. Liu, Z. Chen, A. Narita, K. Müllen, M. Bonn, M. Gensch, D. Turchinovich. *Nature*, **561**, 507 (2018). DOI: 10.1038/s41586-018-0508-1

- [44] Q. Bao, H. Zhang, Z. Ni, Y. Wang, L. Polavarapu, Z. Shen, Q.-H. Xu, D. Tang, K.P. Loh. *Nano Research*, **4** (3), 297 (2010). DOI: 10.1007/s12274-010-0082-9
- [45] H.A. Hafez, S. Kovalev, K. Tielrooij, M. Bonn, M. Gensch, D. Turchinovich. *Adv. Opt. Mater.*, **8** (3), 1900771 (2019). DOI: 10.1002/adom.201900771
- [46] F. Zhang, H.-W. Wang, M. Hayashi, Sh. Pan. *J. Phys. Chem. C*, **126** (36), 15509 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04766
- [47] X. Chen, C. Boo, N.Y. Yip. *Water Res.*, **201**, 117311 (2021). DOI: 10.1016/j.watres.2021.117311
- [48] J. Zhou, X. Rao, X. Liu, T. Li, L. Zhou, Y. Zheng, Z. Zhu. *AIP Adv.*, **9** (3), 035346 (2019). DOI: 10.1063/1.5082841
- [49] J.B. Patterson, E.C. Morris. *Metrologia*, **31** (4), 277 (1994). DOI: 10.1088/0026-1394/31/4/001
- [50] R.V. Vaz, A.L. Magalhães, A.A. Valente, C.M. Silva. *J. Supercrit. Fluids*, **107**, 690 (2016). DOI: 10.1016/j.supflu.2015.07.033
- [51] R.A. Clará, A. C. G. Marigliano, H.N. Sólamo. *J. Chem. Eng. Data*, **54** (3), 1087 (2009). DOI: 10.1021/jc8007414
- [52] X. Wu, C. Zhou, W. R. Huang, F. Ahr, F.X. Kärtner. *Opt. Expr.*, **23** (23), 29729 (2015). DOI:10.1364/oe.23.029729
- [53] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская. Под ред. М.П. Шаскольской. *Акустические кристаллы*. (Наука, М., 1982).
- [54] A.S. Meijer, J.J.H. Pijpers, H.K. Nienhuys, M. Bonn, W.J. van der Zande. *J. Opt. A*, **10** (9), 0953036 (2008). DOI: 10.1088/1464-4258/10/9/095303