

УДК 548.5, 535-12, 535.34

ВЫРАЩИВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА ГИДРОФОСФИТГУАНИЛМОЧЕВИНЫ

© 2019 г. А. А. Каминский¹, В. Л. Маноменова¹, Е. Б. Руднева¹, Н. И. Сорокина¹, В. В. Гребенев¹,
Н. Н. Козлова¹, А. А. Ангелуц², И. А. Ожередов^{2,3}, П. М. Солянкин^{2,3}, И. Ю. Денисюк⁴,
М. И. Фокина⁴, Н. А. Зулина⁴, А. П. Шкуринов^{2,3}, А. Э. Волошин^{1,*}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт проблем лазерных информационных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Шатура, Россия

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: labsol@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 25.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Синтезированы водные растворы гидрофосфитгуанилмочевины (GUNP). Получена зависимость равновесной концентрации GUNP в воде от температуры. Исследовано изменение плотности водных растворов GUNP в зависимости от их концентрации. Исследовано влияние водородного показателя растворов на растворимость GUNP в воде в температурном интервале +25–45°C. Определена область кристаллизации моноклинных кристаллов GUNP, принадлежащих к пр. гр. Cc. Выращены кристаллы GUNP методами снижения температуры и при постоянной температуре в условиях перемешивания водных растворов и без перемешивания. Исследованы свойства полученных кристаллов в оптическом и терагерцовом диапазонах.

DOI: 10.1134/S002347611904009X

ВВЕДЕНИЕ

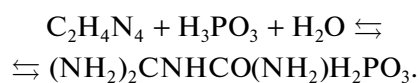
Новый перспективный нелинейно-оптический кристалл гидрофосфитгуанилмочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUNP) может быть успешно использован для нелинейно-оптического преобразования через генерацию второй и третьей оптических гармоник лазерного ИК-излучения [1–4], преобразования фемтосекундного излучения в терагерцовый диапазон частот. По эффективности нелинейно-оптического преобразования лазерного излучения кристалл GUNP превосходит широко применяемый кристалл KDP. Кроме того, данный материал, относящийся к классу полуорганических соединений, обладает высокой лазерной и механической прочностью. Например, по величине порога лазерного разрушения GUNP не уступает кристаллу LBO. Кристалл GUNP является перспективным нелинейно-оптическим материалом для физических, биологических и медицинских приборов (конфокальная микроскопия и эндоскопические приборы). Помимо этого, свойства кристалла GUNP делают его интересным объектом для изучения

разного рода нелинейно-оптических характеристик.

Целями данной работы были разработка методик роста крупных монокристаллов GUNP, уточнение их структуры и исследование их оптических свойств.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ GUNP

Синтез водных растворов GUNP проводили путем растворения в воде дициандиамида $(\text{HNC}(\text{NH}_2)\text{NHCN}$ или $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$) 99%, Aldrich, и фосфористой кислоты (H_3PO_3) 99%, Sigma Aldrich. Растворение в воде дициандиамида проводили при подогреве раствора. Полученные растворы смешивали:



Растворимость GUNP в воде исследована в интервале температур +27–47°C. Экспериментальные значения температур насыщения растворов GUNP определяли с помощью микрокри-

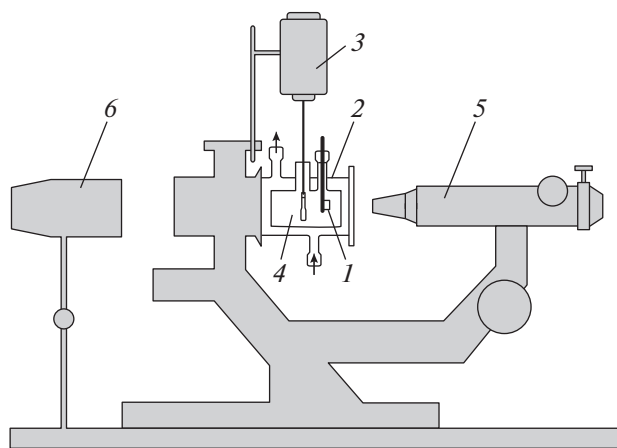


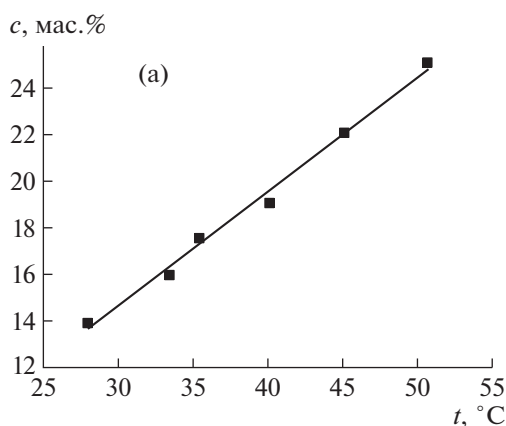
Рис. 1. Схема микрокристаллизационной установки: 1 – кристаллический образец, 2 – термостатируемая кварцевая кювета, 3 – система перемешивания раствора, 4 – внутренняя полость кюветы с раствором, 5 – оптическая система, 6 – система подсветки.

сталлизационной установки (рис. 1) по движению (или его отсутствию) макроступеней на поверхности кристалла, помещенного в раствор [5]. Точность измерений составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Кристаллические образцы для эксперимента получены в результате спонтанной кристаллизации из пересыщенных водных растворов GUNP при комнатной температуре.

На рис. 2а графически показана полученная температурная зависимость растворимости GUNP в воде в интервале $+27\text{--}47^\circ\text{C}$, которая может быть аппроксимирована линейной функцией

$$c = -0.18 + 0.49t,$$

где t – температура насыщения раствора ($^\circ\text{C}$), c – равновесная концентрация GUNP в воде (мас. %).



Для приготовления раствора заданного объема, а также для определения значений пересыщения раствора в процессе роста кристалла необходимо знать, как изменяется плотность насыщенного раствора в зависимости от температуры. Измерения плотности d водных растворов GUNP проводили с использованием набора ареометров общего назначения АОН-1 в интервале температур насыщения $T = +25\text{--}45^\circ\text{C}$ при термостатировании растворов, погрешность результатов измерений составляла $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$ (рис. 2б).

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ GUNP

Рост кристаллов методом снижения температуры раствора проводили в диапазоне от 48 до 40°C , рост методом изотермического испарения растворителя – при 45°C с точностью поддержания температуры $\pm 0.02^\circ\text{C}$. Использовали кристаллизационные стаканы объемом от 1 до 1.8 л . В качестве затравочных кристаллов использовали пластины (001) размером $3 \times 3 \times 0.3 \text{ мм}^3$. Перегретые на $6\text{--}8^\circ\text{C}$ выше температуры насыщения растворы подвергали фильтрации через ядерные фильтры с диаметром пор 0.2 мкм . В процессе роста раствор перемешивался, скорость вращения мешалок варьировалась от 40 до 60 об./мин . Размер выращенных прозрачных монокристаллов GUNP достигал $50 \times 20 \times 2 \text{ мм}^3$ (рис. 3).

Средние значения нормальных скоростей роста граней $R_{(100)}$, $R_{(010)}$ и $R_{(001)}$ кристаллов GUNP, выращенных методом снижения температуры, не превышали 1.0 , 0.8 и 0.01 мм/сут соответственно при значениях пересыщения раствора $\sigma \approx 0.2\text{--}0.4\%$. При тех же значениях пересыщения и скоростей движения раствора средние значения нормальных скоростей роста граней (100) и (010) кристаллов GUNP, выращенных изотермическим методом, оказались выше, а скорость роста грани

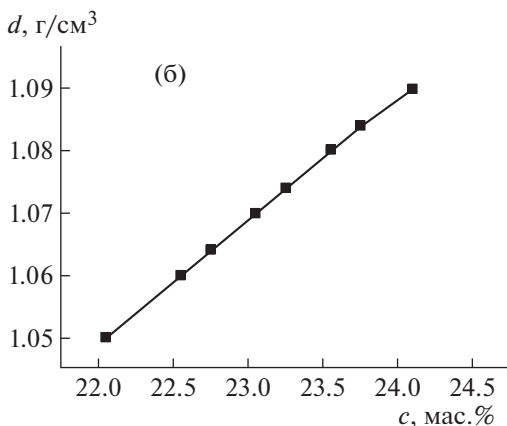


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости GUNP в воде (а) и зависимость плотности водных растворов GUNP от их концентрации (б).



Рис. 3. Кристаллы GUNP.

(001) не изменилась: $R_{(100)} \approx 1.5$, $R_{(010)} \approx 1.3$, $R_{(001)} \approx 0.01$ мм/сут. Следовательно, рост кристаллов GUNP целесообразно проводить при постоянной температуре методом отбора растворителя при максимально возможных скоростях перемешивания раствора.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ GUNP

Микроскопические исследования структуры кристалла выполняли на оптическом микроскопе Olympus STM6. На рис. 4 приведена микрофотография поверхности кристалла GUNP в проходящем свете в скрещенных поляризаторах. Более темные размытые полосы, вероятно, соответствуют доменным границам в кристалле. В целом кристалл однороден по большим полям, что является его несомненным достоинством.

Рентгеноструктурный анализ. Для рентгеноструктурного анализа отбирали наиболее совершенные монокристаллы GUNP размером до 0.5 мм, которые подвергали первичному рентгеноструктурному исследованию. В результате был выбран кристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей, эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. Полный набор интенсивностей дифракционных отражений при комнатной температуре получен на двухкоординатном CCD-дифрактометре Xcalibur S (ЦКП ИК РАН). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlis [6]. Остальные вычисления выполнены с использованием кристаллографического комплекса программ Jana2006 [7]. Модель атомной структуры кристалла получена методом Charge flipping по программе SUPERFLIP [7]. Уточнение структурных параметров проведено

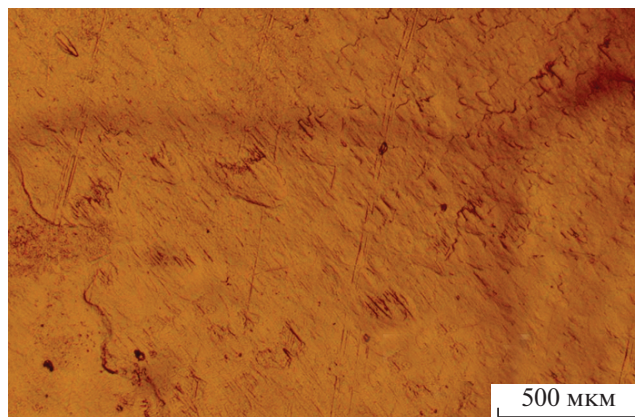


Рис. 4. Микрофотография кристалла GUNP – поляризационный контраст на пропускание.

методом наименьших квадратов в полноматричном варианте.

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры монокристалла GUNP приведены в табл. 1, значения координат и эквивалентных тепловых параметров – в табл. 2, основные величины межатомных расстояний – в табл. 3.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и параметры уточнения структуры GUNP

Химическая формула	$(\text{NH}_2)_2\text{CNHCO}(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_3$ (GUNP)
T, K	293
Пр. гр., Z	$Cc, 4$
$a, b, c, \text{Å}$	6.7025(5), 6.8382(12), 16.3610(13)
$\beta, \text{град}$	96.502(6)
$V, \text{Å}^3$	745.05(15)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$
$\mu, \text{см}^{-1}$	0.347
Дифрактометр	Xcalibur S
Тип сканирования	ω
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	49.85
Число отражений: измеренных/с $I > 3\sigma(I)$ /независимых	32190/6045/5014
Число уточняемых параметров N_x	136
R/wR	0.0361/0.0366
S	1.88
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-0.21/0.44

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}(\text{\AA}^2)$ в структуре кристалла GUNP

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
P1	0.06753(4)	0.30790(3)	-0.003831(15)	0.02309(4)
O1_P1	0.05382(10)	0.37665(12)	0.08194(4)	0.03196(17)
O2_P1	-0.03525(17)	0.45671(16)	-0.06909(5)	0.0482(3)
O3_P1	0.27399(11)	0.26364(13)	-0.02751(5)	0.03465(19)
O1	0.22234(10)	0.00643(15)	0.22995(5)	0.0409(2)
C1	0.08468(11)	-0.05157(13)	0.17992(5)	0.02514(17)
C2	0.82099(11)	0.01609(11)	0.26680(4)	0.02308(16)
N1	0.11355(13)	-0.13081(15)	0.10747(5)	0.0336(2)
N2	-0.11547(10)	-0.03881(11)	0.19434(4)	0.02551(15)
N3	0.94768(12)	0.06609(15)	0.33140(4)	0.0326(2)
N4	0.62590(12)	0.01697(18)	0.27070(7)	0.0352(2)
H1_N4	0.584(3)	-0.007(3)	0.2393(14)	0.040(5)
H2_N4	0.603(4)	0.058(4)	0.2969(18)	0.060(7)
H3_N3	1.055(3)	0.075(3)	0.3235(11)	0.034(4)
H4_N3	0.907(3)	0.119(3)	0.3692(12)	0.036(4)
H5_N1	0.227(3)	-0.137(3)	0.0978(12)	0.043(4)
H6_N1	0.032(4)	-0.173(3)	0.0820(16)	0.051(5)
H7_N2	-0.206(2)	-0.073(2)	0.1583(10)	0.031(3)
H8	0.127(3)	0.276(3)	-0.0110(10)	0.019(4)
H9	-0.083(4)	0.515(4)	-0.0650(19)	0.065(8)

Таблица 3. Межатомные расстояния (\AA) в структуре кристалла GUNP

Атомы	Расстояния, \AA	Атомы	Расстояния, \AA
P1-O1_P1	1.4926(7)	-N2	1.3909(10)
-O2_P1	1.5759(10)	C2-N2	1.3572(10)
-O3_P1	1.5094(8)	-N3	1.3235(10)
C1-O1	1.2278(10)	-N4	1.3164(11)
-N1	1.3371(12)		

Водородные связи

$D-H\cdots A$	$D-H$, \AA	$H\cdots A$, \AA	$D-A$, \AA	$A-H\cdots D$, град
P1-H8 \cdots O3_P1	0.481(18)	1.053(19)	1.5094(8)	158(3)
O3_P1-H8 \cdots O1_P1	1.053(19)	1.788(17)	2.5651(11)	127.2(13)
O3_P1-H8 \cdots O2_P1	1.053(19)	1.839(17)	2.4865(14)	115.8(13)
O2_P1-H9 \cdots O3_P1	0.52(3)	2.08(3)	2.5883(15)	168(4)
N1-H5_N1 \cdots O1_P1	0.80(2)	2.23(2)	3.0272(12)	173(2)
N1-H6_N1 \cdots O3_P1	0.71(2)	2.38(2)	3.0725(12)	164(3)
N2-H7_N2 \cdots O1_P1	0.831(16)	1.952(16)	2.7761(10)	170.8(16)
N3-H3_N3 \cdots O1	0.75(2)	2.05(2)	2.6462(12)	136.8(18)
N3-H4_N3 \cdots O3_P1	0.79(2)	2.15(2)	2.9408(12)	173.4(19)
N4-H1_N4 \cdots O1	0.58(2)	2.41(2)	2.7125(11)	115(3)
N4-H2_N4 \cdots O2_P1	0.55(3)	2.48(3)	2.9514(14)	147(4)

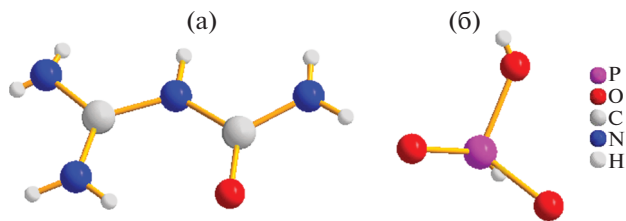


Рис. 5. Фрагменты структуры GUNP: а – катион гуанилмочевины (1+), б – гидрофосфит-ион (1–).

Элементарная ячейка решетки моноклинной модификации монокристалла GUNP содержит 11 кристаллографически независимых неводородных атомов: один атом фосфора, два атома углерода, четыре атома азота и четыре атома кислорода. На этапе уточнения координат и значений тепловых параметров атомов в анизотропном приближении построены и проанализированы карты разностных синтезов электронной плотности в окрестности всех атомов структуры. Выявлены пики остаточной электронной плотности, соответствующие девяти атомам водорода. Тепловые параметры атомов водорода уточнены в изотропном приближении атомов смещения (табл. 2). Полученная модель структуры GUNP согласуется с данными [8]. Отметим, что в результате исследования строения GUNP установлено, что изученный в настоящей работе образец является монокристаллическим, в то время как в [8] образцы GUNP, даже очень мелкие, являются двойниками с соотношением компонент 40 : 60.

Структура GUNP состоит из катионов гуанилмочевины (1+) и гидрофосфит-ионов (1–) (рис. 5). Внутри гуанилмочевины (1+) есть одна водородная связь между кислородом (акцептором) и одним из водородов азота (донором) (табл. 3), в результате группировка атомов становится плоской. Аналогичная водородная связь образуется между двумя молекулами гуанилмочевины (1+) – кислородом одной молекулы (акцептором) и водородом одного из азотов другой молекулы. Таким образом, атомы гуанилмочевины (1+) и гидрофосфит-иона (1–) образуют в структуре GUNP разветвленную систему достаточно слабых водородных связей (рис. 6, табл. 3).

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 углеводов, в которых молекулы связаны так называемым π–π-стэкинг-взаимодействием. Такое взаимодействие основано на

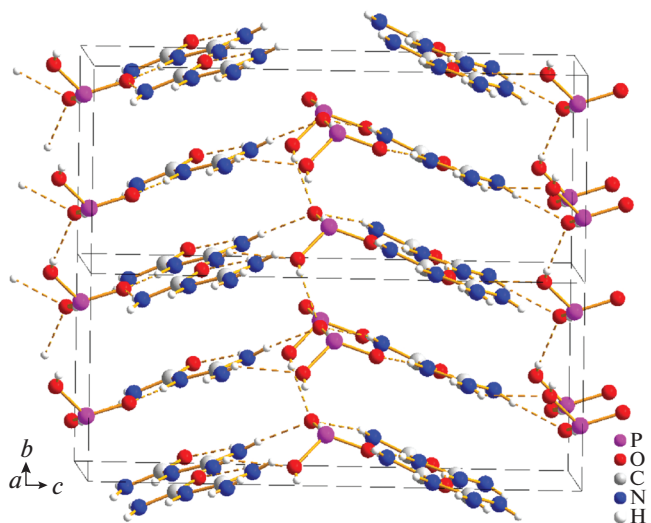


Рис. 6. Проекция структуры GUNP на плоскость (100).

сочетании ван-дер-ваальсовой связи между неполяризованными частями плоских молекул и электростатического притяжения между двумя (или несколькими) атомами, входящими в их состав [9]. В результате на основе развитой системы слабых связей формируется достаточно прочная кристаллическая решетка. В случае GUNP слои молекул дополнительно связаны между собой водородными связями O–H...O между гидрофосфит-ионами (1–) (рис. 6), что увеличивает прочность решетки.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Измерения проводили в потоке сухого аргона на комбинированном ТГ–ДСК (термогравиметрия–дифференциальная сканирующая калориметрия) анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур 300–503 К при скорости изменения температуры 5 К/мин. Для исследований использовали монокристаллические образцы, которые представляли собой плоские пластины, однородные в поляризованном свете, без видимых доменных границ. Таким образом, геометрия выращенных монокристаллов обеспечивала хороший тепловой контакт образца с дном тигля. Результаты ТГ–ДСК представлены на рис. 7. Температура $T_{onset} = 182.5^{\circ}\text{C}$ (кривая 2) соответствует плавлению образца и сопровождается резкой потерей массы (кривая 1), что указывает на высокое давление паров GUNP над расплавом. Хорошо видно, что на кривой ДСК присутствует еще один размытый по температуре пик с максимумом при $T = 198.5^{\circ}\text{C}$ (часть

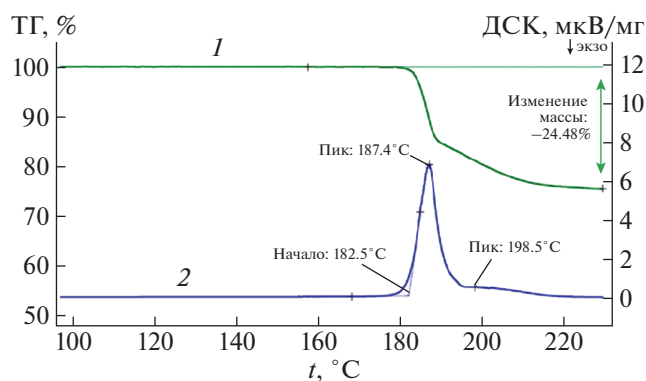


Рис. 7. Термограммы монокристаллов GUNP: 1 – ТГ, 2 – ДСК.

пика, перекрывающаяся с пиком, соответствующим плавлению, выделена пунктиром), а на кривой потери массы в области этих температур наблюдается резкое изменение скорости потери массы. После измерений образец представлял собой стекловидную массу желтого цвета с черными вкраплениями, что позволяет отнести второй пик и изменение скорости потери массы к разложению образца. Других тепловых аномалий в области температур 300–503 К не обнаружено. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными [3].

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ GUNP

Спектры поглощения и генерации в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Для исследования спектральных характеристик выращенных кристаллов использовали автоматический спектрофотометр Cary 5000 UV-Vis-NIR, позволяющий регистрировать спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн 200–3000 нм. Образцы представляли собой кристаллические пластинки толщиной 1–2 мм с рабочими торцевыми гранями (001). У всех исследованных образцов GUNP обнаружено достаточно большое пропускание в интервале длин волн 200–1500 нм (рис. 8).

Наряду с уточненными рентгеноструктурными и оптическими данными получены подтверждающие сведения о схожести спектров $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга моноклинных кристаллов GUNP, выращенных методом снижения температуры раствора, и кристаллов GUNP, исследованных ранее [4, 8]. Измерения с точностью ± 0.0003 мкм проводили методами спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) [10] с использованием экспериментальной техники, описанной в [11, 12].

Предварительный анализ показал, что спектры стоксовой и антистоксовой $\chi^{(3)}$ -генерации

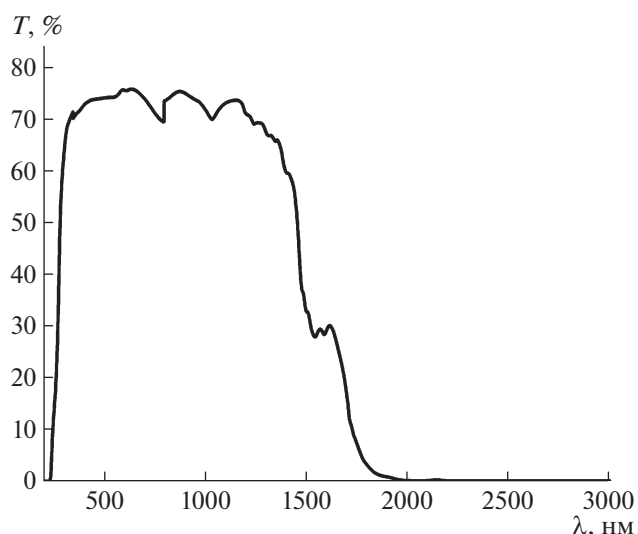


Рис. 8. Спектр пропускания кристалла GUNP.

исследуемых монокристаллов GUNP и кристаллов GUNP, изученных в [4, 8], обусловлены одноподобными ВКР-активными колебательными модами их структуры. В подтверждение на рис. 9 приведены два отобранных спектра стационарного $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга монокристалла GUNP, а в табл. 4 – результаты идентификации их компонент ВКР и четырехволновой параметрической $\chi^{(3)}$ -генерации. На рис. 9 и в табл. 4 использована нумерация ВКР-фононных мод согласно [8]. Целесообразность выбора этих двух спектров состояла в том, что они содержат линию $\lambda_{\text{опг}} = 0.6645$ мкм, которая не “вписывается” в спектр спонтанного рамановского (комбинационного) рассеяния кристалла GUNP (рис. 18 работы [4]). Эту линию также нельзя считать комбинационной фононной модой, поскольку она проявляется в спектре (рис. 9б) только с одной стоксовой линией $\lambda_{\text{St1-2}} = 0.5632$ мкм ($\omega_{\text{St1-2}} \approx 1038$ см⁻¹). Поэтому на настоящем этапе исследования кристалла GUNP можно предположительно приписать эту линию $\chi^{(2)}$ -нелинейному процессу оптической параметрической генерации (ОПГ), возможность возбуждения которой в кристалле GUNP описана в [4]. Тем не менее для установления действительной природы нелинейного лазинга на волне этой линии необходимы дополнительные исследования.

Исследование нелинейных свойств второго порядка. Измерения генерации квадратичных нелинейных коэффициентов путем генерации второй гармоники проводили на установке, представленной на рис. 10. В качестве источника излучения использовали Nd : YAG-лазер (LF-117) (1), работающий в импульсном режиме на длине волны 1064 нм с длительностью импульса 10 нс и ча-

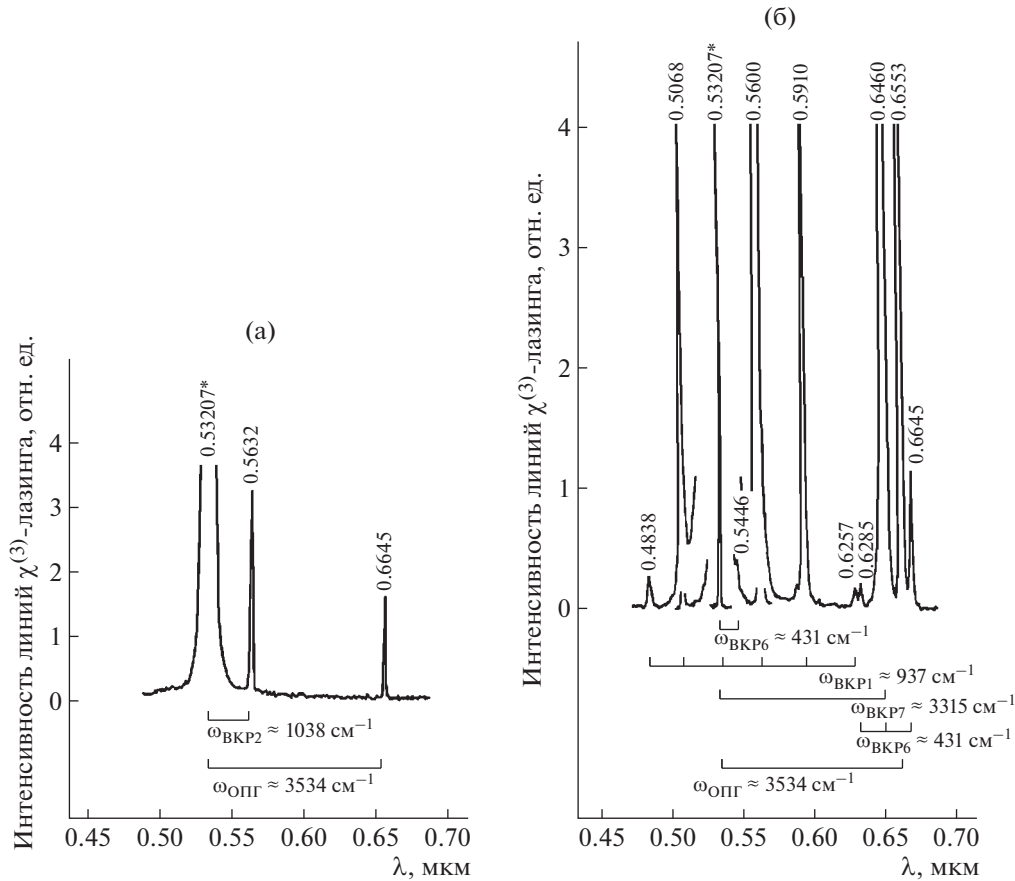


Рис. 9. Спектры $\chi^{(3)}$ -нелинейной генерации моноклинного кристалла GUNP, зарегистрированные при комнатной температуре при пикосекундной накачке: а – в геометрии возбуждения $\approx b(\approx a, \approx a) \approx b$; б – в геометрии возбуждения $\approx c(\approx b, \approx b) \approx c$. Линия возбуждения отмечена звездочкой, а эквидистантные зазоры между линиями указаны связующими скобками и обозначены ВКР-активными фоновыми модами $\omega_{ВКР2} \approx 1038 \text{ см}^{-1}$ (а) и $\omega_{ВКР1} \approx 937, \omega_{ВКР6} \approx 431, \omega_{ВКР7} \approx 3315 \text{ см}^{-1}$ (б), а также зазором между линиями накачки и ОПГ ($\omega_{ОПГ} \approx 3534 \text{ см}^{-1}$).

стойкой повторения импульсов 10 Гц. На пути лазерного луча устанавливали светофильтры для отсекающего излучения лампы накачки (2) и для уменьшения энергии излучения до 50 мДж (3). Часть излучения отводилась светоделительной пластинкой (4) для контроля уровня мощности, поступающей на фотодетектор (11), подключенный к одному из каналов двухканального осциллографа (12). Луч лазера диаметром 7 мм уменьшался оптической системой из двух линз (5) и (6) до диаметра 1.45 мм и падал под нормальным углом на исследуемый образец (7). Затем излучение второй гармоники (532 нм) собиралось линзой (8) и направлялось на фотодетектор (10) с зоной чувствительности 420–675 нм, подключенный к осциллографу (12), на котором проходила регистрация полученного сигнала. Перед фотоприемником устанавливали светофильтр (9), отсекающий основное излучение лазера длиной волны 1064 нм.

Эффективность генерации второй оптической гармоники исследовали в настоящей работе методом сравнения двух образцов, нелинейные вос-

приимчивости одного из которых известны [13]. Для количественной оценки нелинейной восприимчивости молекулярных кристаллов GUNP проведено сравнение данных кристаллов с кристаллами калий титанил фосфата (КТР) с параметрами, указанными в [14]. Измеренная величина нелинейно-оптического коэффициента d_{11} , пересчитанная с учетом различной толщины об-

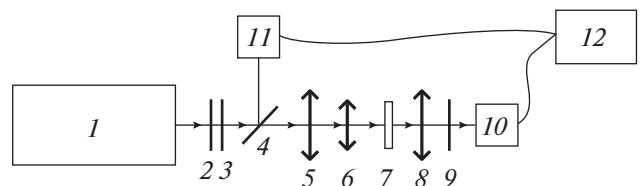


Рис. 10. Схема экспериментальной установки для измерения второй оптической гармоники: 1 – Nd:YAG-лазер, 2, 3, 9 – светофильтры, 4 – светоделительная пластинка, 5, 6, 8 – линзы, 7 – исследуемый образец, 10, 11 – фотодетекторы, 12 – двухканальный осциллограф.

Таблица 4. Спектральный состав стационарного $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга в моноклинном кристалле GUNP в условиях пикосекундного возбуждения ($\lambda_b = 0.53207$ мкм) при комнатной температуре

Геометрия возбуждения*	Стоксовый (St) и антистоксовый (ASt) лазинг			ВКР-активные фоновые моды, см ⁻¹			
	λ , мкм	Линия	Процесс $\chi^{(3)}$ -лазинга**	$\omega_{\text{ВКР1}}$	$\omega_{\text{ВКР2}}$	$\omega_{\text{ВКР6}}$	$\omega_{\text{ВКР7}}$
$\approx b(\approx a, \approx a) \approx b$ (рис. 9а)	0.4833	ASt ₂₋₁	$\omega_b + 2\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{ASt2-1}}$	≈ 937			
	0.5068	ASt ₁₋₁	$\omega_b + \omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{ASt1-1}}$	≈ 937			
	0.53207	λ_b	ω_b				
	0.5446	St ₁₋₆	$\omega_b - \omega_{\text{ВКР6}} = \omega_{\text{St1-6}}$			≈ 431	
	0.5600	St ₁₋₁	$\omega_b - \omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St1-1}}$	≈ 937			
	0.5910	St ₂₋₁	$\omega_b - 2\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St2-1}}$	≈ 937			
	0.6257	St ₃₋₁	$\omega_b - 3\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St3-1}}$	≈ 937			
	0.6285	ASt ₁₋₆ (St ₁₋₇)***	$\omega_{\text{St1-7}} + \omega_{\text{ВКР6}} = \omega_{\text{ASt1-6(St1-7)}}$			≈ 431	≈ 3315
	0.6460	St ₁₋₇	$\omega_b - \omega_{\text{ВКР7}} = \omega_{\text{St1-7}}$				≈ 3315
	0.6553	St ₁₋₆ (St ₁₋₇)***	$\omega_{\text{St1-7}} - \omega_{\text{ВКР6}} = \omega_{\text{ASt1-6(St1-7)}}$			≈ 431	≈ 3315
$\approx c(\approx b, \approx b) \approx c$ (рис. 9б)	0.6645	$\lambda_{\text{ОПГ}}$ ****	$\omega_{\text{ОПГ}} \approx 3534 \text{ см}^{-1}$				
	0.53207	λ_b	ω_b				
	0.5632	St ₁₋₂	$\omega_b - \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{St1-2}}$		≈ 1038		
	0.6645	$\lambda_{\text{ОПГ}}$ ****	$\omega_{\text{ОПГ}} \approx 3534 \text{ см}^{-1}$				

* Общепринятое обозначение геометрии лазерного возбуждения; в скобках указано направление поляризации возбуждающего излучения и ВКР-лазинга, за скобками указано направление возбуждающего лазерного излучения и ВКР-лазинга.

** Схемы процессов нелинейного лазинга приведены в сокращенной форме. Так, полная запись четырехволнового параметрического процесса нелинейного лазинга ASt₁₋₁ с длиной волны $\lambda_{\text{ASt1-1}} = 0.5068$ мкм обозначена $\omega_b + \omega_{\text{ВКР1}} = \omega_b + \omega_b - (\omega_b - \omega_{\text{ВКР1}}) = [\omega_b + \omega_b - \omega_{\text{St1-1}}] = \omega_{\text{ASt1-1}}$ (в квадратных скобках указаны три наиболее вероятные лазерные компоненты, обеспечивающие $\chi^{(3)}$ -нелинейный четырехволновой антистоксовый лазинг).

*** Например, ASt₁₋₆(St₁₋₇) означает кросс-каскадную генерацию первой антистоксовой компоненты $\lambda_{\text{St1-6}} = 0.6285 \text{ см}^{-1}$ (обусловленной взаимодействием с шестой ВКР-фононной модой $\omega_{\text{ВКР6}} \approx 431 \text{ см}^{-1}$), возбужденной стоксовой генерацией на волне линии $\lambda_{\text{St1-7}} = 0.6460$ мкм (взаимодействующей с седьмой ВКР-модой $\omega_{\text{ВКР7}} \approx 3315 \text{ см}^{-1}$).

**** Лазинг на длине волны $\lambda_{\text{ОПГ}} = 0.6645$ мкм предположительно приписан оптической параметрической генерации (ОПГ).

разцов, дает оценку около 5 пм/В, что позиционирует материал, как имеющий достаточно высокие нелинейные параметры. Это значение заметно превосходит величину, полученную в [3] ($d_{11} = 3.8$ пм/В). Различие данных можно объяснить не только экспериментальной погрешностью, но и разницей в структурном совершенстве кристаллов. Так, авторы [3] отмечали наличие большого количества рацемических микродвойников в исследованных ими кристаллах: двойники присутствовали даже в мельчайших образцах, использованных для рентгеноструктурного анализа. В настоящей работе не было отмечено наличия двойников как на уровне рентгеноструктурного анализа, так и на уровне оптических наблюдений — исследованные образцы весьма однородны и в поляризованном свете не показывают неоднородностей в поле зрения (рис. 4).

Спектр поглощения в терагерцовом диапазоне при комнатной температуре. Измерения поглощения кристалла GUNP в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот при комнатной температуре проводили на импульсном ТГц-спектрометре [15].

Спектрометр создан на базе фемтосекундного лазерного источника на Ti:Sa с длительностью импульса порядка 100 фс. При освещении полупроводниковой пластинки-генератора фемтосекундным излучением формируются сверхкороткие ТГц-импульсы с широким спектральным составом. Система детектирования излучения позволяет регистрировать временную форму электрического поля ТГц-импульсов (рис. 11).

Измеряя временной профиль импульса, прошедшего через исследуемый образец, и анализируя фурье-образ этого импульса, можно определить спектральные свойства образца. Рабочий диапазон спектрометра составлял 0.1–2.5 ТГц. Полученный спектр поглощения образца кристалла приведен на рис. 12. В исследованном спектральном диапазоне обнаружены две узкие линии поглощения на частотах 0.93 и 1.84 ТГц, скорее всего связанные с фононным поглощением кристалла. Рост коэффициента поглощения с частотой может быть обусловлен рассеянием ТГц-излучения на неоднородностях в кристалле.

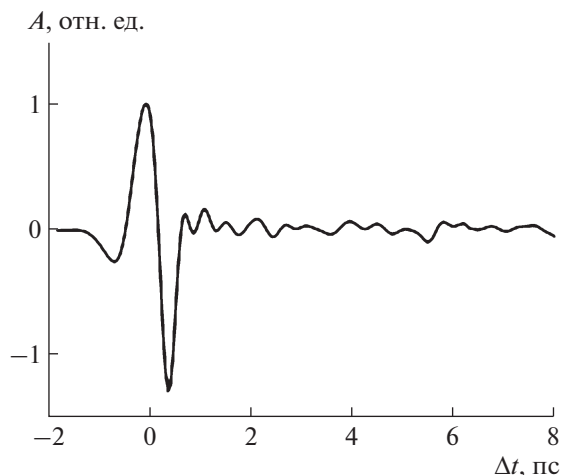


Рис. 11. Временной профиль ТГц-импульса.

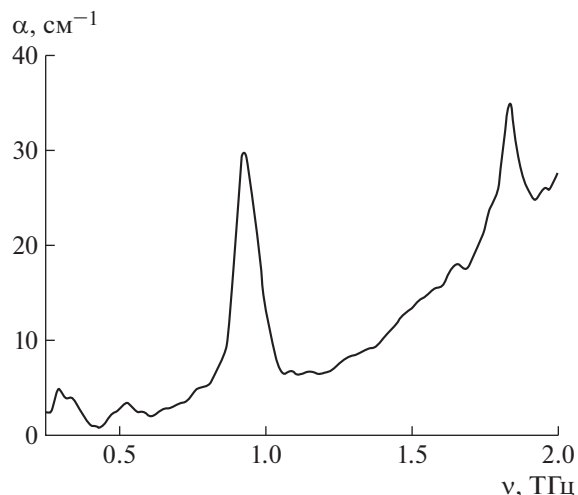


Рис. 12. Спектр поглощения образца в ТГц-диапазоне частот.

ВЫВОДЫ

Исследована растворимость кристаллов GUNP, измерена зависимость плотности их растворов от концентрации. Методами снижения температуры и отбора растворителя выращены монокристаллы размером до $50 \times 20 \times 2$ мм³. Показано, что выращивание методом отбора конденсата при постоянной температуре обеспечивает более высокие скорости роста граней (100) и (010). Уточнена кристаллическая структура GUNP, проведен ее кристаллохимический анализ. Изучены оптические свойства полученных кристаллов. Спектры пропускания демонстрируют прозрачность кристаллов в интервале длин волн 200–1500 нм, что позволяет использовать GUNP в качестве преобразователя частоты лазеров, работающих в ближнем ИК и видимом диапазонах. Показана схожесть спектров $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазеринга выращенных монокристаллов и кристаллов GUNP, исследованных в [4, 8]. В оптическом диапазоне определен коэффициент нелинейно-оптической восприимчивости $d_{11} = 5$ пм/В. В терагерцовом диапазоне частот обнаружены две линии поглощения на частотах 0.93 ТГц (31 см^{-1}) и 1.84 ТГц (61.3 см^{-1}), которые связаны с фоновым поглощением кристалла GUNP.

Авторы выражают благодарность О. Лаксу за участие в регистрации ВКР-спектров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части выращивания кристаллов, исследования их структуры и оптических спектров пропускания, Программы Президиума РАН “Экстремальные лазерные поля и их взаимодействие с веществом” в части ВКР-спектроскопии кристаллов, а также в рамках проекта Российского фонда фундамен-

тальных исследований 18-29-20104 мк в части исследования нелинейно-оптических свойств и оптических свойств в терагерцовом диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroupa J. // J. Opt. 2010. V. 12. P. 045706.
2. Kroupa J., Fridrichova M. // J. Opt. 2011. V. 13. P. 035204.
3. Fridrichova M., Kroupa J., Nemeц I. et al. // Phase Transitions. 2010. V. 83. № 10–11. P. 761.
4. Kaminskii A.A., Becker P., Rhee H. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2013. V. 250. № 9. P. 1837.
5. Glikin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 255. P. 150.
6. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42, release 29-05-2009 CrysAlis171.
7. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
8. Fridrichova M., Nemeц I., Cisarova I., Nemeц P. // Cryst. Eng. Commun. 2010. V. 12. P. 2054.
9. Студ Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига, 2007. 480 с.
10. Kaminskii A.A. // Laser Photonics Rev. 2007. V. 1. № 2. P. 93.
11. Каминский А.А., Богату Л., Бекер П. и др. // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178. Вып. 9. С. 935.
12. Kaminskii A.A., Rhee H., Lux O. et al. // Laser Phys. Lett. 2011. V. 8. № 12. P. 859.
13. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 8. P. 3798.
14. Brown A.J., Bowers M.S., Kangas K.W., Fisher C.H. // Opt. Lett. 1992. V. 17. № 2. P. 109.
15. Назаров М.М., Шкуринов А.П., Кулешов Е.А., Тучин В.В. // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 7. С. 647.