



005058584

На правах рукописи

Шкуринов Александр Павлович

**ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО
НЕЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА СРЕДЫ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВЕРХКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
С МОЛЕКУЛАМИ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ.**

Специальность 01.04.21 - лазерная физика

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

16 МАЙ 2013

Москва – 2013

Работа выполнена на физическом факультете Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, Романовский Юрий Михайлович
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, профессор, г. Москва

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, Хохлов Дмитрий Ремович
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой общей физики и магнитоупорядоченных сред, г. Москва

доктор физико-математических наук, Князев Борис Александрович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН, главный научный сотрудник, г. Новосибирск

доктор физико-математических наук, Гарнов Сергей Владимирович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, заместитель директора, заведующий Отделом колебаний, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

Защита состоится «17» мая 2013 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д002.063.03 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОФ РАН.

Автореферат разослан «17» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д002.063.03,
кандидат физико-математических наук



Т.Б. Воляк

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Поляризационные нелинейно-оптические эффекты, обусловленные зависимостью нелинейного отклика среды от состояния поляризации взаимодействующих с ней световых волн, составляют один из важных разделов волновой оптики и служат основой реальных методов исследования вещества. Новые возможности для анализа распространения света в нелинейной поляризационной спектроскопии конденсированных сред открываются при учете пространственной дисперсии нелинейного оптического отклика. Причины этого понятны, если принять во внимание, что тензоры нелокальной и локальной восприимчивостей имеют различную симметрию и, следовательно, описывают различные механизмы формирования оптического отклика. Изотропные однородные среды, образованные неацемическими смесями или растворами зеркально-ассиметричных (другими словами, хиральных) молекул, представляют собой широкий класс изотропных нецентросимметричных сред, которые обладают естественной оптической активностью. Макроскопическая симметрия сплошной среды накладывает специфические ограничения на характер протекаемых в ней нелинейных оптических процессов [1].

Существует несколько эффективных и развитых методов нелинейной спектроскопии, основанных на генерации второй гармоники (ГВГ), разностной (ГРЧ) и суммарной частоты (ГСЧ) и четырехволновом смещении (ЧВС). Процесс ГВГ, как и другие нелинейно-оптические процессы, происходящие с участием дипольных нелинейных восприимчивостей второго и более высоких четных порядков, запрещен в однородных изотропных центрально-симметричных средах [2]. Подобные эффекты (получившие название «запрещенных») проявляются только при учете «нелокальных» квадрупольных и магнитодипольных нелинейных восприимчивостей. Однако, если в исследуемом растворе преимущественно содержится один из двух зеркальных молекулярных изомеров, то данная изотропная среда лишается микроскопического центра инверсии, и в ней могут становиться отличными от нуля и дипольные нелинейные оптические восприимчивости четных порядков.

Исследование свойств различных поверхностей представляет несомненный интерес для многих областей науки и технологии. Информативный нелинейно-оптический сигнал, определяемый, например, ГВГ, ГСЧ и ГРЧ и несущий информацию о свойствах границы раздела двух сред, на которую могут быть нанесены тонкие

плёнки, молекулярные монослои, поверхностные наноструктуры и т.п., в общем случае имеет небольшую интенсивность. Это определяется тем, что он проявляется на фоне более мощного фонового сигнала из объема сред, граничащими с исследуемыми поверхностями. Для усиления нелинейно-оптических сигналов, определяемых непосредственно границей двух сред, в данной диссертационной работе предложено использовать высокую локализацию электромагнитного поля вблизи границы раздела исследуемых сред за счет возбуждения поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ), распространяющихся вдоль их границ. В работе показана эффективность применения предлагаемого метода усиления нелинейно-оптических сигналов для границ сред, имеющих действительные части диэлектрических проницаемостей разных знаков, например на границе вакуум–металл [3]. При возбуждении ПЭВ с помощью лазерных источников с сверхкоротких световых импульсов фемтосекундной длительности возможно исследование временной динамики нелинейно-оптического отклика поверхности за счет исследования свойств временной и пространственной локализации ПЭВ.

Нелинейно-оптические эффекты, описанные в данной работе, относятся к различным спектральным диапазонам электромагнитного излучения: от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного диапазона длин волн. Впервые проведены исследования различных нелинейно-оптических и поляризационных эффектов, относящихся к терагерцовому диапазону частот. Активное применение этого типа излучения до последнего времени было ограничено отсутствием удобной для лабораторного применения аппаратуры для его генерации и регистрации. Начиная с 50-х годов XX века различные, в основном непрерывные, ламповые и полупроводниковые источники электромагнитного излучения позволяли постепенно освоить низкочастотную часть этого диапазона, оставляя его по-прежнему доступным только ограниченному кругу специализированных лабораторий. С появлением широко доступных источников сверхкоротких импульсов фемтосекундной (ФИ) длительности [4] и с публикацией работ Гришковского [5] и Остона [6] появилось новое направление исследований, относящихся к терагерцовому диапазону частот, непосредственно связанное с развитием лазерной физики, — импульсная терагерцовая спектроскопия [7] и терагерцовая спектрохронография [A25].

Наряду со многими другими перспективными применениями, импульсное ТГц-излучение находит широкое применение в области полупроводниковых [8] и нанотехнологий [9], в кристаллографии [10] и молекулярной спектроскопии [11, 12]. В отличие от спектроскопии видимого и ближнего ИК-диапазонов, в которых исследуются в основном электронные переходы и колебательные процессы, связанные с внутримолекулярными движениями и валентными колебаниями, спектральный отклик молекулярных систем, относящийся к терагерцовому диапазону частот, несет информацию о низкочастотных колебаниях молекул, медленных движениях молекулярных групп [11] и о коллективных возбуждениях фононного типа в твердом теле [13].

Импульсная терагерцовая спектроскопия предполагает в своей основе генерацию и одновременную регистрацию широкополосного излучения. При этом спектральная информация, которую получает экспериментатор, во многом аналогична той, которую можно получить при применении ИК фурье-спектроскопии. Существенным отличием метода и его особенностью является возможность одновременно получения зависимостей частотной дисперсии показателя поглощения и преломления для исследуемых веществ. Ввиду того что первичным для спектрального анализа в импульсной спектроскопии является временной отклик вещества при прохождении через него импульса электромагнитного поля субпикосекундной длительности, то анализ временного профиля поля, прошедшего через вещество, несет также информацию и о динамике колебательно-вращательных и релаксационных процессов, происходящих в исследуемом веществе при воздействии на него импульса электромагнитного поля. Анализ временной динамики импульса ТГц-поля послужил основой разработки метода ТГц-спектроскопии с временным разрешением, аналогичного методу спектхронографии [14].

При переходе из оптического диапазона в терагерцовый диапазон частот естественно ожидать изменения и свойств ПЭВ вследствие значительного отличия диэлектрических свойств металлов и диэлектриков в этих диапазонах частот [15]. По крайней мере время жизни и длина пробега ПЭВ в терагерцовом диапазоне частот будут больше, чем в оптическом.

Исходя из сказанного выше, **основная цель диссертационной работы** определена как разработка, практическая реализация и апробация новых методов исследования поляризационных нелинейно-оптических эффектов второго и третьего поряд-

ков при взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов с молекулами в объеме среды и на поверхности с целью изучения их структуры, временной и амплитудной динамики основного и возбужденных электронных и колебательных состояний молекул в изотропных веществах (средах) и молекулярных кристаллах.

Актуальность работы обусловлена возросшим интересом к применению техники генерации импульсов пико- и фемтосекундной длительности для исследования структуры и функциональных особенностей сложных молекулярных систем, нано- и микроструктур, включая ранее недоступный для лазерных исследований терагерцовый диапазон частот, в котором возможно наблюдение новых физических эффектов. В диссертационной работе предложены нелинейно-оптические методы преобразования импульсов фемтосекундной длительности в широкополосное импульсное терагерцовое излучение и развиты методы импульсной терагерцовой спектроскопии и спектхронографии.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решаются следующие задачи:

1. Разработка новой концепции нелинейно-оптической спектроскопии изотропных оптически-активных сред, использующей сверхкороткие световые импульсы и основанной на унифицированном использовании их энергетических и спектральных свойств. Разработка и экспериментальная реализация новых лазерных “бесфоновых” структурно- и поляризационно-чувствительных нелинейно-оптических методов и следования оптически активных сред, состоящих из сложных органических молекул и биологических хромофоров в жидкой, газообразной и молекулярно-кристаллической фазах, при их взаимодействии с фемтосекундными лазерными импульсами. Экспериментальное исследование процесса генерации второй гармоники в нерацемических растворах энантиоморфных молекул. Разработка упрощенной модели, достаточной для анализа экспериментальных данных и позволяющей разделять вклады в нелинейно-оптический сигнал, определяемые взаимодействием сверхкоротких лазерных импульсов в объеме среды на ее поверхности.

2. Выявление новых возможностей для нелинейно-оптической спектроскопии, открывающихся при учете конечной угловой сходимости и конечной ширины спектра сфокусированного пучка лазерного фемтосекундного излучения для исследования оптически-активных жидкостей. Экспериментальное исследование свойств впервые

зарегистрированного автором данной работы процесса генерации «запрещенной» второй гармоники (ЗВГ) сфокусированного пучка фемтосекундных лазерных импульсов в объеме оптически-активной жидкости. Апробация процесса генерации «запрещенной» второй гармоники в качестве зондирующего процесса для исследования внутримолекулярной конформационной динамики энантиоморфных фотохромных соединений.

3. Разработка и реализация новой концепции применения сверхкоротких лазерных импульсов в нелинейной оптической спектроскопии поверхности, основанной на одновременном возбуждении двух и более независимых, но контролируемых во времени поверхностных электромагнитных волн при их когерентном взаимодействии. Разработка новой нелинейно-оптической схемы диагностики поверхности, чувствительной к оптической активности вещества и основанной на анализе состояния поляризации и интенсивности сигнала поверхностной второй гармоники в присутствии распространяющихся поверхностных электромагнитных волн. Проведение экспериментов по изучению процесса ГВГ от поверхности растворов энантиоморфных молекул. Разработка теоретической модели данного явления для анализа экспериментальных результатов.

4. Экспериментальное исследование явления усиления нелинейно-оптического отклика второго и третьего порядков в одномерной периодической структуре с сильной модуляцией показателя преломления в условиях брэгговской дифракции. Экспериментальное исследование эффекта несинхронного усиления сигнала ВГ и СЧ в многослойной периодической структуре (МПС) с глубокой модуляцией показателя преломления. Экспериментальное исследование одновременного влияния механизма несинхронного усиления нелинейно-оптического отклика второго порядка, связанного с локализацией поля на основной частоте вблизи края запрещенной фотонной зоны, и дисперсионного синхронизма в одномерной периодической структуре. Экспериментальное исследование эффекта компрессии фемтосекундных световых импульсов в тонкой МПС.

5. Создание экспериментальной техники — линейки спектрометров с временным разрешением, основанной на твердотельных источниках фемтосекундных лазерных импульсов и преобразователях частоты на базе нелинейно-оптических кристаллов и параметрических преобразователей частоты.

6. Разработка техники генерации импульсного терагерцового излучения, основанной на преобразовании частоты фемтосекундного лазерного излучения за счет нелинейно-оптических восприимчивостей второго и третьего порядков в кристаллических и газоплазменных средах. Разработка схемы широкополосной спектроскопии сложных молекул с помощью пико- и субпикосекундных импульсных источников терагерцового излучения и ее применение для исследования поликристаллических сред.

Научная новизна работы определяется результатами впервые проведенных экспериментов, представленных в диссертационной работе, решением фундаментальных задач и развитием новых методик нелинейно-оптической диагностики жидких, кристаллических и плазменно-газовых сред, созданием адекватной им экспериментальной техники и обнаружением ряда новых эффектов, а именно:

1. Создано семейство спектрометров, объединенных общей задачей исследования временной динамики поляризационно-чувствительного нелинейного отклика различных сред при взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов с молекулами в объеме и на поверхности. Выработаны общие подходы к процедуре исследования растворов органических соединений, сформулированы основные требования к параметрам лазерного излучения и к возможностям спектрометра, создаваемого на базе различных источников фемтосекундного лазерного излучения.

2. Обнаружено явление генерации “запрещенной” второй гармоники в объеме изотропной зеркально-ассиметричной среды при ее возбуждении одиночным сфокусированным пучком фемтосекундных лазерных импульсов. При экспериментальном исследовании энергетических, поляризационных и частотных свойств сигнала ЗВГ зарегистрирована интерференция вкладов оптических восприимчивостей среды различных порядков. На базе феноменологического подхода (на языке нелинейных оптических восприимчивостей) к описанию взаимодействия излучения с веществом построена полуклассическая модель взаимодействия одиночного сфокусированного пучка фемтосекундного лазерного излучения с оптически-активной жидкостью, которая правильно описывает поляризационные и спектральные свойства нелинейного сигнала на частоте ВГ, генерируемого в объеме изотропной оптически-активной жидкости и вблизи ее поверхности. Предложено и экспериментально реализовано применение процесса генерации ЗВГ в качестве зондирующего процесса при исследовании

внутримолекулярной конформационной динамики энантиоморфных (оптически-активных) фотохромных соединений в растворе в схеме накачка–зондирование.

3. Из анализа поляризационных зависимостей сигнала ВГ, генерируемого при отражении от поверхности нерацемических растворов энантиоморфных (оптически-активных) молекул, в рамках разработанной модели данного процесса произведена оценка относительных величин компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости, связанной с поверхностью оптически-активных растворов, состоящих из энантиоморфных молекул.

4. Предложен и экспериментально реализован процесс генерации неколлинеарной второй гармоники в оптически -активной жидкости по пятиволновой схеме $2\omega = \omega + \omega + \omega - \omega$. Для оптически-активного раствора L-арабинозы получена оценка $|\chi^{(4)D}| \approx 10^{-23}$ ед. СГСЭ. Для случая изотропных нецентросимметричных сред предложены новые спектроскопические схемы, основанные на измерении частотной дисперсии нелинейной восприимчивости четвертого порядка.

5. Впервые экспериментально исследован предсказанный ранее теоретически процесс генерации и усиления сигнала суммарной частоты фемтосекундных лазерных импульсов в одномерном фотонном кристалле (ОФК), выполненном в виде одномерной периодической структуры. Показано, что в случае, если частоты взаимодействующих импульсов излучения соответствуют противоположным краям заданной брэгговской «запрещенной фотонной зоны» (ЗФЗ), происходит значительное увеличение эффективности генерации сигнала ГСЧ. Экспериментально исследовано влияние механизма несинхронного усиления, связанного с локализацией полей на основных частотах внутри ОФК, на эффективность ГВГ и ГСЧ вблизи края ЗФЗ при одновременном выполнении условий дисперсионного синхронизма и, в частности, условий квазисинхронизма. Впервые экспериментально исследован процесс ЧВС внутри ОФК, эффективность которого связана с одновременным выполнением условий квазисинхронизма и несинхронного усиления. Экспериментально обнаружен и описан эффект компрессии как положительно, так и отрицательно «чирпированных» фемтосекундных световых импульсов вблизи края ЗФЗ в тонком ОФК длиной 5 мкм.

6. Экспериментально исследован процесс одновременной генерации сигналов на частотах вторых гармоник $2\omega_1$ и $2\omega_2$, суммарной частоты $\omega_1 + \omega_2$, и частоте четырехволнового смешения $2\omega_2 - \omega_1$ от фемтосекундных лазерных импульсов при одновре-

менном неколлинеарном возбуждении нескольких ПЭВ на поверхности металла, обладающего периодическим рельефом. Показано, что в симметричной схеме возбуждения ПЭВ происходит значительное (до 20 раз) увеличение эффективности ВГ. Экспериментально обнаружено существенное отличие в форме поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в условиях возбуждения ПЭВ для двух разных энантимеров оптически-активных молекул.

7. Экспериментально и теоретически показано, что доминирующим механизмом усиления генерации терагерцового излучения в плазме оптического пробоя является увеличение вероятности многофотонной ионизации. Однако появление переходного фототока также играет существенную роль. Скорость ионизации максимальна, если сдвиг фаз между первой и второй гармониками кратен π , тогда как начальный импульс фотоэлектронов максимален при сдвиге фаз, кратном $\pi/2$. Конкуренция между этими двумя эффектами может приводить к тому, что максимум генерации может наблюдаться при промежуточных значениях угла, не кратных $\pi/2$ или π .

8. Разработан теоретический подход, продемонстрированный экспериментально и позволяющий рассчитать спектр и форму терагерцового волнового пакета по временному профилю огибающей второй гармоники лазерного поля, генерируемого при нелинейном взаимодействии лазерного и терагерцового импульсов в плазме оптического пробоя. Показано, что спектральные и временные характеристики огибающей второй гармоники оптического излучения и терагерцового импульса совпадают только при малых длительностях лазерного излучения. Для достаточно больших длительностей лазерных импульсов центральная частота спектра второй гармоники смещается в область более низких частот, а ее временной профиль определяется интегралом по времени от электрического поля терагерцового излучения.

Все представленные результаты получены в два последних десятилетия и в большинстве случаев носят приоритетный характер.

Достоверность результатов экспериментальных исследований, впервые полученных в рамках выполненной диссертационной работы, определяется их согласием с экспериментальными данными, полученными позднее во многих других научных центрах в России и за рубежом: Калифорнийском университете (США) в группе под руководством профессора Р. Шена, университете города Левен (Бельгия) в группе профессора А. Персунса, на кафедре квантовой радиофизики физического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова в группе профессора О.А. Акципетрова и Центре терагерцовых исследований университета Трой (США) в группе профессора К. Жанга. Результаты экспериментальных исследований сопровождаются адекватной теоретической интерпретацией: теория генерации второй гармоники от поверхности оптически активной жидкости развита в сотрудничестве с лабораторией нелинейной поляризационной оптики, возглавляемой профессором В.А. Макаровым, теория генерации терагерцового излучения в плазме оптического пробоя развита в сотрудничестве с теоретическими группами И.А. Котельникова (ИЯФ СО РАН) и А.А. Фролова (ОИВТ РАН), теория нелинейно-оптических взаимодействий в условиях возбуждения поверхностных электромагнитных волн развита в сотрудничестве с теоретической группами А.В. Андреева (МГУ им. М.В. Ломоносова) и Ю.Е. Лозовика (Институт спектроскопии РАН), теория нелинейно-оптических взаимодействий фемтосекундных лазерных импульсов с периодическими структурами исследована в сотрудничестве с теоретическими группами В.А. Бушуева и Б.А. Манцизова (МГУ им. М.В. Ломоносова). Результаты исследований спектров терагерцового поглощения согласуются с результатами аналогичных исследований в группе профессора А.М. Желтикова (МГУ им. М.В. Ломоносова).

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 300 наименований. Каждая глава предваряется кратким введением с постановкой задачи, в котором также указаны работы автора, на основании которых она написана. В конце каждой главы сформулированы основные выводы по представленному материалу. В заключении приведены выводы по диссертации в целом.

Глава 1 посвящена результатам систематического исследования, разработке и созданию лазерно-оптической аппаратуры, выполненных с непосредственным участием или под руководством автора данной диссертационной работы, и предназначенных для реализации когерентных методов исследования амплитудных и поляризационных нелинейно-оптических эффектов, возникающих при взаимодействии пучков пикосекундных и фемтосекундных лазерных импульсов с объемом и поверхностью оптически-активной жидкости. В данной главе рассмотрены общие требования, предъявляемые к таким системам, описаны использовавшиеся в работе способы кон-

троля энергетических, временных и спектральных характеристик излучения. Описанные лазерные системы охватывают рабочий диапазон от видимого до терагерцового диапазона частот. Общим и оригинальным для всех описанных в этой главе лазерных систем является то, что они созданы путем последовательного развития фемтосекундных твердотельных лазерных источников на Ti:Sapphire с высокой частотой повторения импульсов.

Глава 2 посвящена исследованию нелинейных оптических эффектов в объеме и на поверхности изотропной оптически-активной жидкости при взаимодействии с ней пучка фемтосекундных лазерных импульсов, рассмотрению оригинальных методов усиления нелинейно-оптического отклика среды, основанных на возбуждении поверхностных электромагнитных волн и локализации поля в ОФК. Приводятся результаты исследований поляризационных нелинейно-оптических эффектов второго и третьего порядков при взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов с молекулами в объеме среды и на поверхности с целью изучения их структуры и динамики основного и возбужденных состояний молекул в изотропных веществах (средах).

Глава 3 диссертационной работы посвящена развитию амплитудных и поляризационных методов импульсной терагерцовой спектроскопии. Рассматриваются как различные методы генерации и регистрации импульсного широкополосного терагерцового излучения, так и их приложения для спектроскопии молекулярных кристаллов и наноструктурированных поверхностей и оксидов.

В заключении сформулированы основные выводы и положения диссертационной работы.

Защищаемые положения

1. В изотропной среде, состоящей из оптически-активных молекул, нелинейно-оптический сигнал на частотах второй гармоники, суммарной частоты и многоволнового смещения, определяемый четными нелинейностями, чувствителен к знаку молекулярной оптической активности и молекулярной структуре. Учет конечного углового спектра сфокусированного пучка лазерного излучения фемтосекундной длительности и конечной ширины его частотного спектра при описании взаимодействия электромагнитного излучения с изотропной оптически-активной средой позволяет предсказать появление новых нелинейных поляризационных эффектов, чувствительных к зеркальной асимметрии исследуемой оптически-активной жидкости. Процесс генера-

ции когерентной "запрещенной" (запрещенной в дипольном приближении) второй оптической гармоники позволяет изучать внутримолекулярную конформационную динамику оптически-активных фотохромных молекул при их возбуждении фемтосекундным импульсом в оптическом диапазоне. Процесс генерации когерентной «запрещенной» ВГ фемтосекундных лазерных импульсов в объеме изотропной оптически-активной жидкости чувствителен к зеркальной асимметрии оптически-активной жидкости и обладает характером интерференционного нелинейного взаимодействия.

2. Использование поверхности оптически-активной жидкости позволяет развить новый вид спектроскопии, занимающий промежуточное положение между «бесфоновыми» хирально-чувствительными методами на основе объемных электрод и полных нелинейностей и хирально-чувствительными методами, базирующимися на регистрации эффектов нелокального взаимодействия. Измерение зависимости интенсивности s-поляризованной компоненты сигнала второй гармоники, отраженной от поверхности изотропной оптически-активной жидкости, как функции от угла поворота плоскости поляризации линейно-поляризованного излучения основной частоты дает информацию об относительной величине и фазе компонент тензора квадратичной восприимчивости, обусловленных энантиоморфизмом исследуемой системы. Сочетание возбуждения поверхностных электромагнитных волн и генерации волн на частотах ВГ, СЧ и ЧВС при отражении фемтосекундных лазерных импульсов от поверхности изотропной оптически-активной жидкости повышает уровень нелинейно-оптического сигнала и общую чувствительность нелинейно-оптических методов исследования оптически-активных молекул. Поляризационные зависимости ВГ, отраженной от границы металл-жидкость в условиях возбуждения ПЭВ для двух зеркальных энантиомеров хиральных молекул имеют существенно разную форму.

3. Импульсная терагерцовая спектроскопия позволяет изучать динамику изменений молекулярной структуры с пикосекундным временным разрешением, отражая при этом как их межмолекулярные, так и внутримолекулярные движения, а также позволяет получать косвенную информацию об энантиоморфизме исследуемой молекулярной системы. На примере молекул воды экспериментально показано, что чувствительность метода импульсной терагерцовой спектроскопии к присутствию регистрируемых молекул на диэлектрической поверхности может составлять несколько монослоев.

4. При использовании газовой среды для генерации широкополосного ТГц-излучения однозначно показано, что в режиме оптического пробоя добавление второй оптической гармоники фемтосекундного излучения к его излучению на основной частоте приводит к экспериментально наблюдаемому увеличению эффективности генерации терагерцевого излучения из зоны оптического пробоя в фокусе фемтосекундного лазерного импульса. При этом доминирующим механизмом усиления генерации терагерцевого излучения является увеличение вероятности многофотонной ионизации, которое вызвано наличием двухчастотного поля. В то же самое время появление при оптическом пробое переходного фототока также играет важную роль в процессе генерации импульсного терагерцевого излучения. Скорость ионизации максимальна, если сдвиг фаз между первой и второй гармониками кратен π , тогда как начальный импульс фотоэлектронов максимален при сдвиге фаз, кратном $\pi/2$. Конкуренция между этими двумя эффектами может приводить к тому, что максимум генерации может наблюдаться при промежуточных значениях угла, не кратных $\pi/2$ или π .

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации докладывались на крупных международных, всесоюзных и всероссийских конференциях по когерентной и нелинейной оптике, терагерцовой оптоэлектронике и молекулярной спектроскопии.

Всего опубликовано 116 работ, по теме диссертации – 109 работ, из них 85 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ. В списке публикаций Автореферата приведены 44 ссылки на работы, которые достаточно полно отражают основные направления и результаты исследований, представленных в диссертационной работе.

Основные результаты работы опубликованы в 85 научных статьях в журналах «Квантовая электроника», «Журнал экспериментальной и теоретической физики», «Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики», «Оптика и спектроскопия», «Physical Review Letters», «Physical Review B», «Applied Physics B», «Optics Letters», «Laser Physics», «Laser Physics Letters», «Optics Communications», «Journal of the Optical Society of America B», «Optics Express», «Applied Physics Letters» и докладывались более чем на 80 российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора. Автор участвовал в постановке задач исследова-

ний, в разработке методики и проведении эксперимента, в анализе результатов и формировании выводов. Экспериментальные установки, описанные в диссертационной работе, созданы ее автором лично или при непосредственном участии. Подготовка к публикациям результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

Благодарности

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность своим коллегам по кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета и Международного лазерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова за помощь и поддержку при выполнении представленных исследований. Соавтор работ, вошедших в диссертацию, Н.И. Коротеев, был научным руководителем тем, в рамках которых проводились исследования, и принимал участие в формировании данного направления на его начальном этапе, а также в обсуждении задач исследований и полученных результатов. Совместно с автором диссертации в выполнении экспериментов принимали участие аспиранты А.А. Ангелуц, А.В. Балакин, А.В. Бородин, М.Н. Есаулкин, И.И. Курицин, В.А. Мухин, М.М. Назаров, И.А. Ожередов, А.В. Пакулев, А.Ю. Реснянский, И.Н. Смирнова. Автор благодарит за сотрудничество в разные периоды работы А.В. Андреева, В.Г. Беспалова, Н.Н. Брандта, Р.А. Волкова, С.Н. Волкова, В.Я. Гайворонского, В.М. Гордиенко, И.Ю. Денисюка, К.Н. Дробовича, В.А. Еникееву, А.М. Желтикова, Т.М. Ильинову, В.П. Кандидова, С.А. Козлова, А.А. Коновко, О.Г. Косареву, И.А. Котельникова, Ю.Е. Лозовика, Б.И. Манцизова, С.П. Меркулову, В.Я. Панченко, Д.Ю. Парашука, В.Т. Платоненко, И.Р. Прудникова, А.Ю. Чижишева, А.Б. Федотова, А.А. Фролова, А.Б. Савельева-Трофимова, Д.А. Сапожникова, В.Н. Семиногова, Д.А. Сидорова-Бирюкова, В.И. Соколова, О.П. Черкасову, А.С. Чиркина, А.Н. Ходана, В.В. Шувалова. Автор выражает искреннюю признательность Г.Н. Кулипанову, А.Г. Литваку, В.А. Макарову, Ю.М. Романовскому, О.М. Саркисову и А.П. Сухорукову за постоянную поддержку диссертационной работы и ее автора.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы и выполненной работы, обозначены

ны направления исследований, сформулированы цель и поставленные задачи, показана новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора, приведен перечень опубликованных статей по теме диссертационной работы.

Глава 1. Фемтосекундные лазерные системы оптического и терагерцового диапазонов частот, созданные на основе твердотельных лазеров на Ti:Sapphire с килогерцовой частотой повторения импульсов

Практическое применение изложенного в Главе 1 нелинейно-оптического подхода к построению лазерных систем для исследования молекулярного энантиомерфизма (хиральности) структуры молекул представляет интерес, в первую очередь, для изучения молекул биологического происхождения. Поскольку большинство биологических молекул имеют низкий порог теплового и энергетического разрушения, это обуславливает необходимость поддерживать энергию следующих друг за другом импульсов, а также среднюю мощность используемого лазерного излучения на достаточно низком уровне.

На основе анализа литературных данных, начиная с момента выполнения диссертационной работы и до настоящего времени, разработано и создано семейство спектрометров, объединенных общей задачей проведения исследований временной динамики поляризационно-чувствительного нелинейного отклика различных сред при взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов с молекулами в объеме и на поверхности. Выработаны общие подходы к процедуре исследования растворов органических соединений, сложных биологических молекул, сформулированы основные требования к параметрам лазерного излучения и к возможностям спектрометра, создаваемого на базе различных источников фемтосекундного лазерного излучения. Описаны лазерные установки, которые созданы на базе твердотельных источников световых импульсов фемтосекундной длительности, приспособленных для исследований в видимой и терагерцовом диапазонах частот. Установки включают в себя две основные модификации по способу взаимодействия излучения с исследуемым образцом (геометрические схемы "на прохождение" и "на отражение") и две модификации по принципу спектрохронографических исследований (схема одновременного взаимодействия импульсов и схема типа накачка-зондирование с наличием регулируемой задержки между импульсами накачки и зондирования).

С помощью известных способов измерения и контроля характеристик лазерного излучения фемтосекундной длительности предложены методы характеризации излучения, используемого для проведения экспериментов. Измерены параметры фемтосекундного излучения на всех этапах его преобразования: генерация, усиление, преобразование длины волны.

Разработана и создана серия спектрометров, реализующая принцип импульсной генерации и детектирования терагерцового излучения. Показана возможность реализации импульсной терагерцовой спектроскопии в частотном диапазоне 0.1–10 ТГц.

Показана перспективность использования в терагерцовой спектроскопии плазмы оптического пробоя газовой среды импульсом фемтосекундной длительности в качестве источника и детектора импульсного терагерцового излучения. Генерация низкочастотного излучения в плазме оптического пробоя представляет собой целый комплекс взаимосвязанных нелинейных явлений и процессов. Его детальное теоретическое рассмотрение должно включать в себя учет безыонизационного фотовозбуждения среды, нелинейной полевой ионизации молекул и атомов, рассеяния фотоэлектронов на ионах и нейтральных атомах, а также затухающее коллективное движение свободных электронов перетяжки.

Теоретически исследованы физические принципы генерации излучения в рамках гидродинамической теории, позволяющие предсказать поляризацию, частотный спектр и диаграммы направленности получаемого ТГц-излучения. Поляризация ТГц-излучения параллельна поляризации второй гармоники, что согласуется с развитой в работе теорией. Диаграмма направленности ТГц-излучения, возникающего при глубокой фокусировке двухцветного лазерного излучения в воздухе, имеет в общем случае коническую диаграмму направленности. Данное обстоятельство объясняется влиянием двух механизмов: поглощением ТГц-излучения в приосевой части плазменного шнура, а также ускорением электронов плазмы пондеромоторными силами, действующими со стороны лазерного поля.

Экспериментально и теоретически показано, что добавление второй оптической гармоники отвечает за экспериментально наблюдаемое усиление ТГц-излучения из зоны оптического пробоя в фокусе фемтосекундного лазерного импульса. Этот факт на качественном уровне согласуется с результатами описанных экспериментов, в которых мощность ТГц-излучения в схеме с параллельной поляризацией гармоник

существенно больше, чем в схеме с взаимно ортогональной поляризацией. Экспериментально и теоретически показано, что доминирующим механизмом усиления генерации терагерцового излучения является увеличение вероятности многофотонной ионизации. Однако появление переходного фототока также играет решающую роль. Скорость ионизации максимальна, если сдвиг фаз между первой и второй гармониками кратен π , тогда как начальный импульс фотоэлектронов максимален при сдвиге фаз, кратном $\pi/2$. Конкуренция между этими двумя эффектами может приводить к тому, что максимум генерации может наблюдаться при промежуточных значениях угла, не кратных $\pi/2$ или π .

Реализована схема когерентной регистрации импульсного ТГц-излучения (ТГИ), позволяющая эффективно детектировать это излучение в частотном диапазоне, полностью перекрывающем спектральную ширину источника низкочастотного излучения. Экспериментально доказана практическая адекватность этого метода описания с позиций классической феноменологии.

Для методики широкополосной регистрации ТГИ в воздухе предложен простой способ оценки напряженности электрического поля ТГц-импульса. Результатом применения этого метода является оценка амплитуды поля ТГИ, равная ~ 3 кВ/см.

Разработан теоретический подход, подтвержденный экспериментально, позволяющий рассчитать спектр и форму терагерцового волнового пакета по временному профилю огибающей ВГ, генерируемой при нелинейном взаимодействии лазерного и терагерцового импульсов в плазме оптического пробоя. Показано, что спектральные и временные характеристики огибающей второй гармоники оптического излучения и терагерцового импульса совпадают только при малых длительностях лазерного излучения. Для достаточно больших длительностях лазерных импульсов спектральная линия второй гармоники смещается в область более низких частот, а ее временной профиль определяется интегралом по времени от электрического поля терагерцового излучения.

Глава 2. Исследование нелинейных оптических эффектов в объеме и на поверхности оптически-активной жидкости при взаимодействии с пучком фемтосекундных лазерных импульсов

Вторая глава диссертационной работы посвящена исследованию нелинейных оптических эффектов в объеме и на поверхности оптически активных жидкостей при

взаимодействии с пучком фемтосекундных лазерных импульсов. В первом параграфе проводится анализ свойств пространственной симметрии изотропной среды, состоящей из оптически-активных молекул, ее оптических восприимчивостей и основных схем нелинейной спектроскопии, чувствительных к зеркальной асимметрии среды. Второй параграф посвящен исследованию поляризационно-чувствительных нелинейно-оптических свойств поверхности растворов оптически-активных молекул с помощью генерации «отраженной второй гармоники». Третий параграф посвящен развитию экспериментальных методик исследования нелинейных оптических поляризационных эффектов в объеме оптически-активной жидкости при взаимодействии со сфокусированным лазерным пучком фемтосекундных импульсов, и в четвертом параграфе эти методики применены для исследования свойств запрещенной второй гармоники в изотропной нецентросимметричной среде, в качестве которой взята мелкодисперсная суспензия пурпурных мембран (бактериородопсин, БР). Пятый параграф посвящен исследованию свойств растворов зеркально-асимметричных молекул в условиях усиления нелинейно-оптического отклика среды при возбуждении ПЭВ.

На основе анализа тензоров оптической восприимчивости оптически-активной жидкости во второй главе диссертационной работы проведено сравнение существующих методов оптического исследования оптически-активных сред. Практическая реализация любой методики исследования оптически-активной жидкости, в основу которой положен принцип регистрации линейных или нелинейных оптических нелокальных эффектов взаимодействия светового поля с веществом, затруднена из-за наличия сильного маскирующего действия локальных оптических эффектов того же порядка, протекание которых разрешено как в изотропном зеркально-симметричном растворителе, так и в зеркально-асимметричном растворе хиральных молекул. Сигнал от различных маскирующих эффектов может быть на несколько порядков больше, чем от соответствующего хирально-чувствительного эффекта. Следовательно, при разработке новых методов и схем оптической спектроскопии оптически-активных жидкостей, которые развиты в настоящей работе, были положены идеи «хиральной специфичности». Такой специфичностью обладают процессы локального взаимодействия четных степеней по приложенному полю. Класс таких взаимодействий представляет собой электродипольные процессы смешения нечетного числа волн. Например, процессы с участием трех волн, такие как генерация суммарной и разностной ча-

стот [16], оптическое выпрямление и электрооптический эффект, или процесс четвертого порядка БиоКАРС — пятиволновое смешение.

При анализе различных схем нелинейно-оптической диагностики оптически-активных сред введение в геометрию эксперимента свободной поверхности оптически-активной жидкости позволяет развить новый вид спектроскопии, занимающий промежуточное положение между бесфоновыми хирально-чувствительными методами на основе объемных электродипольных нелинейностей и хирально-чувствительными методами, базирующимися на регистрации эффектов нелокального взаимодействия.

Следуя методике и математическому аппарату, развитому в работе [A5], можно показать, что оптическое поле на частоте ВГ, генерируемое при отражении от поверхности хиральной жидкости, можно записать с помощью эффективного квадратичного "тензора" поверхностной восприимчивости $a_{\alpha\beta\gamma} E_{\alpha}^{SH} = a_{\alpha\beta\gamma} E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0$, где $\alpha, \beta, \gamma = s$ и p^I (для падающего поля E^0 основной частоты), либо s и p^R (для отраженного поля E^{SH} на частоте ВГ). Компоненты эффективного тензора $a_{\alpha\beta\gamma}$ однозначно выражаются через линейные комбинации компонент "истинных" тензоров квадратичных нелинейных восприимчивостей объема и поверхности (локальных и нелокальных). Среди компонент тензора $a_{\alpha\beta\gamma}$ можно выделить хирально-специфичные (хиральные), т.е. те, которые представляют собой линейную комбинацию исключительно хирально-специфических компонент тензоров нелинейных восприимчивостей объема и поверхности среды, а также хирально-неспецифические (ахиральные) компоненты, которые не содержат компонент тензоров нелинейных восприимчивостей среды, обусловленных хиральностью ее молекулярной структуры. Определение хирально-специфичных компонент тензора $a_{\alpha\beta\gamma}$ позволяет установить наличие или отсутствие зеркальной асимметрии в структуре молекул растворенного вещества. Аналогично "объемным", "поверхностные" эффекты также не свободны от маскирующего фона, но принципиально отличается тем, что порядок величины фона и полезного сигнала одинаков и, следовательно, интерференция этих сигналов может быть зарегистрирована надежнее. Корректное описание процесса генерации суммарной частоты и второй гармоники при отражении от поверхности требует учета вкладов как от поверхностного, так и от объемного нелинейных источников. В диссертационной работе подробно анализи-

руются экспериментальные условия оптимального проявления хирально-специфичных компонент нелинейно-оптических тензоров.

Использование различных экспериментальных схем, предусматривающих возбуждение поверхностных электромагнитных волн для усиления нелинейного отклика, может иметь полезные применения в нелинейной спектроскопии для повышения уровня сигнала, чувствительности, селективности, в том числе и оптически-активных сред. Во второй главе работы использование ПЭВ и симметричной схемы их возбуждения позволило разработать новую методику для определения относительных значений реальных и мнимых составляющих тензоров восприимчивости второго порядка для хиральной поверхности. Наблюдалась существенная разница в форме поляризационных зависимостей ГВГ «+» и «-» энантиомеров пинена. Это была первая попытка использования возбуждения ПЭВ на решетке, направленная на изучение нелинейно-оптических свойств хиральных сред, которая показала перспективность применения ПЭВ на решетке в спектроскопических целях в условиях усиления нелинейно-оптического отклика среды.

Существенная часть второй главы посвящена практической реализации разработанной в диссертационной работе методики по применению одиночного сфокусированного пучка фемтосекундных лазерных импульсов для исследования молекуляр-

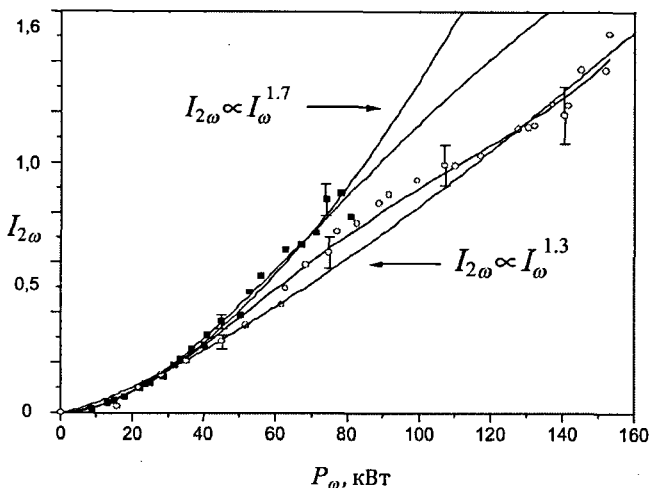


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЗВГ ($\lambda_{\omega}=598$ нм; $\lambda_{2\omega}=299$ нм) от пиковой мощности возбуждающего излучения: ■ и ○ — экспериментальные точки, соответствующие возбуждению образца эллиптически и линейно-поляризованным излучением соответственно.

ной хиральности. Впервые зарегистрирован сигнал ЗВГ фемтосекундных лазерных импульсов в объеме мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран *Halobacterium Halobium*, содержащих молекулы бактериородопсина. Подтверждена хиральная чувствительность метода генерации ЗВГ. На основе экспериментального исследования зависимости энергии ЗВГ от энергии импульсов возбуждающего излучения и от состояния поляризации излучения основной частоты при различных условиях резонансности взаимодействия, а также на основе частотной зависимости эффективности процесса генерации ЗВГ установлено присутствие интерференции локального и нелокального процессов второго и локального процесса четвертого порядков по возбуждающему оптическому полю при формировании сигнала ЗВГ. Даны численные оценки для соотношения эффективных вкладов второго и четвертого порядка. Установлено, что при «резонансных» условиях возбуждения относительный вклад процессов четвертого порядка увеличивается в $\sim 10^2$ раз. Показано, что природа сигнала запрещенной ВГ имеет преимущественно когерентный характер.

Зависимость эффективности процесса ГВГ от интенсивности исходного ФИ исследована экспериментально при двух значениях длины волны входного излучения: вне однофотонной полосы поглощения бактериородопсина и в отсутствии ярко выраженных многофотонных резонансов (820 нм), а также в условиях резонансного возбуждения (598 нм). На рис. 1 приведены результаты измерения зависимостей интенсивности ЗВГ ($\lambda_{\omega}=598$ нм; $\lambda_{2\omega}=299$ нм) от пиковой мощности возбуждающего излучения в «резонансных» условиях возбуждения. При превышении уровня 80 кВт наблюдается существенное отклонение приведенных зависимостей от квадратичного характера, что свидетельствует о присутствии дополнительного вклада нелинейности четвертого порядка, который наиболее отчетливо проявляется при больших энергиях импульса возбуждения. «Нерезонансные» зависимости имели аналогичный характер, однако уровень мощности ФИ, при котором наблюдалось существенное отклонение экспериментальных зависимостей от квадратичного характера, имел значительно больше величины.

В работе [А4] было высказано и обосновано предположение, что в условиях резонансного возбуждения суспензии бактериородопсина в сигнале ВГ проявляются, в первую очередь, вклады, обусловленные электродипольными нелинейностями второго (генерация СЧ) и четвертого (генерация ВГ) порядков по возбуждающему полю.

Зависимость интенсивности ЗВГ на рис. 1 подтверждает данное предположение, проявляя характер интерференционной связи процессов второго и высшего (четвертого) порядков.

Наличие интерференции нелинейных процессов различных порядков также подтверждается тем, что уширение спектра импульса при генерации ЗВГ больше, чем следовало бы ожидать при чисто квадратичном, и слегка меньше, чем в процессе четвертого порядка.

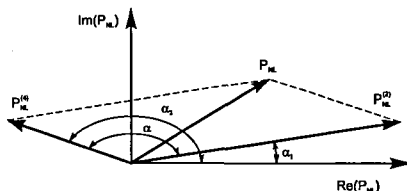
$$\bar{P}_{NL}(2\omega) = \bar{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) + \bar{P}_{NL}^{(4)}(2\omega)$$

$$\chi^{(2)} = |\chi^{(2)}| \exp(i\alpha_1);$$

$$\chi^{(4)} = |\chi^{(4)}| \exp(i\alpha_2)$$

$$I(2\omega) \propto |P_{NL}(2\omega)|^2$$

$$I(2\omega) \propto I^2(\omega) + 2(|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|) \cos(\alpha) \cdot I^3(\omega) + (|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|)^2 \cdot I^4(\omega)$$



Численные результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей:

1) при возбуждении образца излучением с $\lambda = 820$ нм

$$b = (0,08 \pm 0,002) \text{ мкДж}^{-1} \text{ и } \alpha = 153 \pm 2^\circ \Rightarrow |\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}| \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЕ.}$$

2) при возбуждении образца излучением с $\lambda = 598$ нм

$$b = (26 \pm 2,8) \text{ мкДж}^{-1} \text{ и } \alpha = 151 \pm 1^\circ \Rightarrow |\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}| \approx 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ СГСЕ.}$$

Процесс генерации запрещенной ВГ применен в качестве зондирующего для исследования внутримолекулярной конформационной динамики хиральной фотохромной молекулы БР в схеме по типу накачка–зондирование.

На рис. 2 приведены результаты измерения зависимости интенсивности сигнала ЗВГ от временной задержки зондирующего ФИ относительно возбуждающего для линейно поляризованных ФИ при параллельной ориентации плоскостей их поляризации.

Аппроксимация экспериментальных данных выполнена с помощью функции $F(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t-t') \cdot \eta(t') dt'$, где $f(\tau)$ - отклик среды, $\eta(t)$ - аппаратная функция,

$$f(\tau) = \theta(t) \cdot \sum_{i=1}^m a_i \cdot \exp\left\{-\frac{t}{\tau_i}\right\}; \theta(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0; \\ 1, & t > 0. \end{cases}; \eta(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{нак}}(t-t') \cdot I_{\text{зонд}}^2(t') dt'$$



Рис. 2. Зависимость изменений интенсивности сигнала ВГ ФИ от временной задержки зондирующего импульса (820 нм) относительно импульса, возбуждающего фотоцикл бактериородопсина (590 нм).

На рис. 2 приведены также результаты теоретической привязки модельной кинетической кривой, являющейся обобщением этой функции на случай нелинейного зондирования в предположении гауссовой временной формы ФИ и линейной зависимости изменений нелинейно-оптической восприимчивости образца от концентрации промежуточных фотопродуктов фотохимического цикла БР. Приведенная зависимость имеет двухэкспоненциальный характер, причем в первые моменты времени после действия возбуждающего импульса (соответствующее времени существования состояния I460) наблюдается значительное уменьшение эффективности процесса ГВГ по отношению к невозбужденному состоянию БР. Через временной промежуток ~ 1 пс (образование интермедиата J625) происходит восстановление первоначальной эффективности ГВГ, а затем более медленное снижение эффективности процесса (переход к интермедиату K 610, имеющему несколько более низкую гиперполяризуемость по сравнению с исходным состоянием БР). Характерные времена изменения амплитуды сигнала ВГ в мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран согласуются с характерными временами образования первичных фотопродуктов БР. Существенное сни-

жение эффективности и изменение поляризационных характеристик ВГ в первую пикосекунду после возбуждения также свидетельствует о принципиально иной структуре состояния I460 относительно следующего за ним состояния J625. Это подтверждает вывод о том, что I460 — электронное возбужденное состояние БР. Таким образом, показано, что процесс ГВГ даже в нерезонансных условиях чувствителен к внутренней структуре исследуемых соединений и может быть использован для исследования внутримолекулярной конформационной динамики хиральных фотохромных соединений.

Измеренные времена изменения амплитуды сигнала ЗВГ согласуются с характерными временами образования фотопродуктов бактериородопсина в первые несколько пикосекунд после фотовозбуждения, полученными с помощью альтернативного метода исследования — спектроскопии наведенного поглощения. На основании этого предложен новый метод исследования внутримолекулярной конформационной динамики хиральных фотохромных соединений, базирующийся на использовании процесса генерации запрещенной ВГ в качестве зондирующего в схеме накачка — зондирование. Это позволило реализовать прямой структурно-чувствительный метод исследования временной динамики сложных биологических молекул, обладающих свойством энантиоморфизма.

Глава 3. Импульсная терагерцовая спектроскопия молекулярных кристаллов и наноструктурированных оксидов

В результате исследования последовательности модельных соединений — молекул мероцианинового ряда — показана чувствительность спектров поглощения в ТГц-диапазоне частот к элементам молекулярной структуры: свойствам концевых заместителей, длине сопряженной цепи и присутствию донорно-акцепторных групп. Наблюдалось достоверное соответствие между линиями поглощения в ТГц-диапазоне частот и специфическими типами молекулярных колебаний: (а) либронными колебаниями бензольного кольца, входящего в состав основной цепи хромофора и в состав донорной/акцепторной цепи концевых групп; (б) колебаниями изгибного типа, которые локализованы на атомах азота или углерода в открытой полиметиновой цепи красителей. Приписка этих колебаний к отдельным элементам молекулярной структуры произведена по соотношению изменений в топологии спектров поглощения в ТГц-диапазоне с направленными структурными изменениям в строении молекулярных систем. Показано, что использование методов моделирования колебательных движений

молекул в приближении изолированной молекулы может быть использовано для косвенной интерпретации соотношения спектральных особенностей в спектрах поглощения в ТГц-диапазоне частот с изменениями в молекулярной структуре.

Показано, что на основании анализа спектров ТГц-поглощения при комнатной температуре можно выделить высокочастотные колебания, которые проявляются в виде аномально узких линий в спектрах. Ранее аналогичные линии наблюдались в молекуле лактозы, но природа колебаний, приводящих к появлению таких спектральных особенностей, была не изучена. В данной работе в результате сравнительного анализа ряда молекул последовательно й модификации удалось идентифицировать аналогичное колебание, отнести его к специфичным колебаниям зонтичного типа на атоме азота. Из литературы известно, что в следствие регбридизации связей такие изгибные колебания, проявляющиеся в спектрах поглощения в ТГц-диапазоне, могут оказывать параметрическое воздействие на сопряженную систему молекулы красителя, что приводит к серьезному возрастанию нелинейно-оптического отклика в видимом и ИК-диапазонах.

Впервые в терагерцовом диапазоне частот исследованы свойства высокопористых материалов на основе наноструктурированного оксигидроксида алюминия (НОА). Используя модель эффективной среды, получены спектры поглощения и преломления для наноразмерных фибрилл — основного компонента структуры материалов НОА. Показатель преломления фибриллы имеет значение 3.00 ± 0.25 , близкое к показателю преломления объемного сапфира. Величина показателя поглощения фибрилл в значительной мере зависит от условий приготовления материала (температуры и длительности отжига). Таким образом, задавая температуру и время отжига, можно получить значение поглощения в широком диапазоне, например, от 10 до 50 см^{-1} на 1 ТГц и от 30 до 150 см^{-1} на 2 ТГц.

Показано, что чувствительность метода импульсной терагерцовой спектроскопии может составлять от долей до нескольких монослоев воды на поверхности материала. Установлена связь между структурными и химическими изменениями материалов НОА и величиной их поглощения в ТГц-диапазоне. Исследовано влияние различных форм молекулярной воды и ее производных на стабильность структурно-фазового состояния материалов НОА, подтвердившее, что физико-химические свой-

ства исследованных наноматериалов не выходят за рамки известных свойств системы вода–кислород–алюминий.

При заданных параметрах приготовления материалов НОА (температура отжига и т.п.) применение модели эффективной среды позволяет оценить для них величины диэлектрических проницаемостей отдельных фибрил.

Синтезированные материалы НОА не проявляют четко выраженных резонансных спектральных особенностей в терагерцовом диапазоне частот, что позволяет создавать на их основе матрицы или подложки для исследования спектров отдельных молекул, причем влияние поглощения самой подложки можно корректно учесть.

Основные результаты и выводы

1. Обоснованно и создано семейство спектрометров, объединенных общей задачей проведения исследований временной динамики поляризационно-чувствительного нелинейного отклика различных сред при взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов с молекулами в объеме и на поверхности в частотном диапазоне от видимого до терагерцового диапазона. Выработаны общие подходы к процедуре исследования растворов органических соединений, сформулированы основные требования к параметрам лазерного излучения и к возможностям спектрометров, созданных на базе различных источников фемтосекундного лазерного излучения. Установки включают в себя основные две модификации по способу взаимодействия излучения с исследуемым образцом (геометрические схемы "на прохождение" и "на отражение") и две модификации по принципу спектрохронографических исследований (схема одновременного взаимодействия импульсов и схема типа накачка–зондирование с наличием регулируемой задержки между импульсами накачки и зондирования). Разработаны и реализованы несколько схем полностью газоплазменных широкополосных спектрометров импульсной терагерцовой спектроскопии, продемонстрирована их работоспособность и практическая применимость для спектроскопии и диагностики.

2. Установленная связь пространственной симметрии изотропной зеркально-асимметричной жидкости с видом тензоров ее нелинейных оптических восприимчивостей позволила классифицировать нелинейные оптические процессы по признаку наличия или отсутствия хиральной специфики. На основе анализа тензоров оптической восприимчивости оптически -активной жидкости проведено сравнение суще-

ствующих методов оптического исследования таких сред и сформулированы принципы, которые следует положить в основу разработки новых методов спектроскопии, более чувствительных к хиральности молекулярной структуры. Показано, что разработку новых методов и схем оптической спектроскопии оптически-активных жидкостей предпочтительнее основывать на хирально-специфических нелинейно-оптических взаимодействиях, свободных от ахирального фона. Такой спецификой обладают процессы локального взаимодействия оптических полей четных степеней по амплитудам приложенных полей, представляющие собой электродипольные процессы смещения нечетного числа волн.

3. Показано, что наличие поверхности оптически-активной жидкости позволяет развить новый вид спектроскопии оптически-активных сред, занимающий промежуточное положение между бесфоновыми хирально-чувствительными методами на основе объемных электродипольных нелинейностей и хирально-чувствительными методами, базирующимися на регистрации эффектов нелокального взаимодействия. Аналогично "объемным", "поверхностные" эффекты также не свободны от маскирующего фона, но принципиально отличается тем, что порядок величины фона и полезного сигнала одинаков и, следовательно, интерференция этих сигналов может быть зарегистрирована надежнее. Корректное описание процесса генерации суммарной частоты и второй гармоники при отражении от поверхности требует учета вкладов как от поверхностного, так и от объемного нелинейных источников.

4. Использование поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) для усиления нелинейного отклика может иметь много полезных применений в спектроскопии, в частности для повышения уровня сигнала, чувствительности, селективности. Использование ПЭВ в симметричной схеме возбуждения позволило развить новую методику для определения относительных значений реальных и мнимых составляющих тензоров восприимчивости второго порядка для хиральной поверхности. Наблюдалась существенная разница в форме поляризационных зависимостей генерации второй гармоники «+» и «-» энантиомеров раствора оптически-активных молекул. Это была первая попытка использования возбуждения ПЭВ на решетке, чтобы изучить нелинейные оптические свойства хиральных сред. Показана перспективность применения ПЭВ на решётке в спектроскопических целях.

5. Осуществлена практическая реализация разработанной методики по применению одиночного сфокусированного пучка фемтосекундных лазерных импульсов для исследования молекулярной хиральности. Впервые зарегистрирован сигнал запрещенной второй гармоники фемтосекундных лазерных импульсов в объеме мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран *Halobacterium Halobium*, содержащих молекулы бактериородопсина. Подтверждена хиральная чувствительность метода генерации запрещенной второй гармоники. Экспериментально установлено наличие интерференции локального и нелокального процессов второго и локального процесса четвертого порядков по возбуждающему оптическому полю при формировании сигнала запрещенной второй гармоники. Даны численные оценки для соотношения эффективных вкладов второго и четвертого порядка. Установлено, что при резонансных условиях возбуждения относительный вклад процессов четвертого порядка увеличивается в $\sim 10^2$ раз. Показано, что природа сигнала запрещенной второй гармоники имеет преимущественно когерентный характер.

6. Процесс генерации запрещенной второй гармоники применен в качестве зондирующего для исследования внутримолекулярной конформационной динамики хиральной фотохромной молекулы бактериородопсина в схеме по типу накачка – зондирование. Измеренные времена изменения амплитуды сигнала запрещенной второй гармоники согласуются с характерными временами образования фотопродуктов бактериородопсина в первые несколько пикосекунд после фотовозбуждения, полученные с помощью спектроскопии наведенного поглощения. На основании этого предложен новый метод исследования внутримолекулярной конформационной динамики хиральных фотохромных соединений, базирующийся на использовании процесса генерации запрещенной второй гармоники в качестве зондирующего в схеме накачка–зондирование.

7. В качестве одного из методов усиления нелинейно-оптического отклика исследуемой среды разработаны методики применения фотонно-кристаллических структур в качестве экспериментального образца исследования. На основе анализа нелинейно-оптических свойств фотонных кристаллов сформулированы основные требования к параметрам лазерного излучения и к необходимым возможностям лазерных комплексов, создаваемых на базе источников фемтосекундного лазерного излучения для ис-

следования нелинейно-оптических эффектов в одномерных фотонных кристаллах (ОФК).

8. В тонком ОФК, приготовленном в виде многослойной периодической структуре (МПС) с сильной модуляцией показателя преломления и нелинейной восприимчивости, выбранной в качестве модели тонкого одномерного фотонного кристалла, обнаружен и исследован эффект увеличения эффективности генерации суммарной частоты и второй гармоники фемтосекундных лазерных импульсов в случае, если частота основного излучения соответствует краю брэгговской запрещенной зоны. Показано, что эффективность нелинейно-оптических процессов второго порядка значительно возрастает в том случае, если условия несинхронного усиления, связанного с локализацией поля основной частоты, и условия квазисинхронизма выполняются одновременно.

9. Показано, что в тонком ОФК, приготовленном в виде МПС с сильной модуляцией линейного показателя преломления, возможна компрессия фемтосекундных лазерных импульсов при длине фотонного кристалла всего 5 мкм. Наблюдаемая компрессия как положительно, так и отрицательно chirпированных лазерных импульсов, падающих на МПС, не может быть описана квадратичной дисперсией, и для ее описания необходимо учитывать вклады более высокого порядка.

10. Показано экспериментально и подтверждено с помощью теоретических моделей, что генерация низкочастотного излучения в плазме оптического пробоя представляет собой целый комплекс взаимосвязанных нелинейных явлений и процессов. Его детальное теоретическое рассмотрение должно включать в себя учет безыонизационного фотовозбуждения среды, нелинейную полевую ионизацию молекул и атомов, рассеяние фотоэлектронов на ионах и нейтральных атомах, а также затухающее коллективное движение свободных электронов в лазерном филаменте.

11. Теоретически исследованы физические принципы генерации низкочастотного излучения в рамках гидродинамической теории, позволяющие предсказать его поляризацию, частотный спектр и диаграммы направленности. Показано, что поляризация ТГц-излучения, генерируемого в плазме оптического пробоя в случае бигармонической накачки (ω и 2ω), параллельна поляризации второй гармоники 2ω , что согласуется с развитой в работе теорией.

12. Экспериментально исследовано явление генерации двух ТГц-импульсов на переднем и заднем фронте перетяжки, разделенных интервалом в 9 пс. Наблюдался эффект аномально большой керровской нелинейности плазмы пробоя в оптическом диапазоне.

13. Показано, что добавление второй гармоники отвечает за экспериментально наблюдаемое усиление терагерцевого излучения из зоны оптического пробоя в фокусе фемтосекундного лазерного импульса. Этот факт на качественном уровне согласуется с результатами описанных экспериментов, в которых мощность ТГц-излучения в схеме с параллельной поляризацией гармоник существенно больше, чем в схеме с взаимно ортогональной поляризацией.

14. Экспериментально и теоретически показано, что доминирующим механизмом усиления генерации терагерцевого излучения является увеличение вероятности многофотонной ионизации. Однако появление переходного фототока также играет решающую роль. Скорость ионизации максимальна, если сдвиг фаз между первой и второй гармониками кратен π , тогда как начальный импульс фотоэлектронов максимален при сдвиге фаз, кратном $\pi/2$. Конкуренция между этими двумя эффектами может приводить к тому, что максимум генерации может наблюдаться при промежуточных значениях угла, не кратных $\pi/2$ или π .

15. Разработан теоретический подход, подтвержденный экспериментально, позволяющий рассчитать временной профиль импульса ТГц-излучения и его спектр по временному профилю огибающей второй гармоники, генерируемой при нелинейном взаимодействии лазерного и терагерцевого импульсов в плазме оптического пробоя.

16. В результате исследования последовательности специально синтезированных молекул мероцианинового ряда показана чувствительность спектров ТГц-поглощения к элементам молекулярной структуры: свойствам концевых заместителей, длине сопряженной цепи и присутствию донорно-акцепторных групп. Наблюдалось достоверное соответствие между линиями поглощения в ТГц-диапазоне частот и специфическими типами молекулярных колебаний: (а) либронными колебаниями бензольного кольца, входящего в состав основной цепи хромофора и в состав донорной/акцепторной цепи концевых групп; (б) колебаниями изгибного типа, которые локализованы на атомах азота или углерода в открытой полиметиновой цепи красителей.

17. Показано, что на основании анализа спектров поглощения в ТГц-диапазоне частот при комнатной температуре можно выделить высокочастотные колебания, которые проявляются в виде аномально узких линий в спектрах. Ранее аналогичные линии наблюдались в молекуле лактозы, но природа колебаний, приводящих к появлению таких спектральных особенностей, была не изучена. В данной работе в результате сравнительного анализа ряда молекул последовательного ряда удалось идентифицировать аналогичное колебание, отнеся его к специфичным колебаниям зонтичного типа молекулярной группы на атоме азота. Вследствие регбридизации связей такие изгибные колебания ТГц-диапазона могут оказывать параметрическое воздействие на сопряженную систему молекулы красителя и индуцировать серьезное возрастание нелинейно-оптического отклика в видимом и ТГц-диапазонах.

18. Впервые в терагерцовом диапазоне частот исследованы свойства высокопористых материалов на основе наноструктурированного оксигидроксида алюминия (НОА). Используя модель эффективной среды, получены спектры поглощения и преломления для фибрилл — основного компонента структуры материалов НОА.

19. Показано, что чувствительность метода импульсной терагерцовой спектроскопии составляет от долей до нескольких монослоев воды на поверхности материала. Установлена связь между структурными и химическими изменениями материалов НОА и величиной их поглощения в терагерцовом диапазоне. Исследовано влияние различных форм молекулярной воды и ее производных на стабильность структурно-фазового состояния материалов НОА, подтвердившее, что физико-химические свойства исследованных наноматериалов не выходят за рамки известных свойств системы вода–кислород–алюминий.

20. При заданных параметрах приготовления материалов НОА (температура отжига и т.п.) применение модели эффективной среды позволяет оценить для них свойства их микроскопических диэлектрических проницаемостей.

21. Синтезированные материалы НОА не проявляют четко выраженных резонансных спектральных особенностей в терагерцовом диапазоне частот, что позволяет создавать на их основе матрицы или подложки для исследования спектров отдельных молекул, причем влияние поглощения самой подложки можно корректно учесть.

Перечень избранных статей, опубликованных по теме диссертационной работы и отражающих основные выводы и защищаемые положения

- A1. А.В. Дубровский, Н.И. Коротеев, **А.П. Шкуринов**. Экспериментальное наблюдение процесса четырех-волнового смешения в оптически активной жидкости: генерация второй гармоники, чувствительной к зеркальной асимметрии биомолекул // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т. 56. – № 11. – С.551-555.
- A2. **A.P. Shkurinov**, A.V. Dubrovskii and N.I. Koroteev. Second Harmonic Generation in an Optically Active Liquid: Experimental Observation of a Fourth-Order Optical Nonlinearity due to Molecular Chirality // Physical Review Letters. – 1993. – V.70.- N.8. - P.1085-1088.
- A3. А.А. Ангелуц, Н.И. Коротеев, И.А. Ожередов, **А.П. Шкуринов** // Генерация второй гармоники фемтосекундных импульсов при отражении от металлической поверхности: усиление периодической модуляцией рельефа.- 1996.- Письма в ЖЭТФ, Т.63, №3, С. 165-169.
- A4. А.В. Балакин, Д. Буше, Н.И. Коротеев, П. Масселин, А.В. Пакулев, Э. Фертейн, **А.П. Шкуринов** // Экспериментальное наблюдение интерференции процессов трех- и пяти- волнового смешения при генерации второй оптической гармоники в растворе бактериородопсина.-1996.-Письма в ЖЭТФ.- Т.64.- N10.-С. 718-723.
- A5. А.А. Ангелуц, А.А. Гончаров, Н.И. Коротеев, И.А. Ожередов, **А.П. Шкуринов** // Генерация второй гармоники при отражении сфокусированных пучков фемтосекундных импульсов от металлической поверхности с периодическим рельефом.-1997.- Квантовая Электроника.- №1.-С. 67-70.
- A6. А.В. Балакин, Д. Буше, Н.И. Коротеев, П. Масселин, А.В. Пакулев, Э. Фертейн, **А.П. Шкуринов** // Поляризационные характеристики "запрещенной" второй оптической гармоники фемтосекундных лазерных импульсов в растворе Бактериородопсина.-1997.-ЖЭТФ.- Т.85.- №1.- С.52-60.
- A7. A.V. Balakin, D. Boucher, E. Fertein, P. Masselin, A.V. Pakulev, A.Yu. Resniansky, **A.P. Shkurinov** and N.I. Koroteev. Experimental observation of the interference of three- and five-wave mixing processes into the signal of Second harmonic generation in bacteriorhodopsin solution // Optics Commun.-1997.- V141, N5-6.-P.343-352.
- A8. А.В. Балакин, Д. Буше, Н.И. Коротеев, П. Масселин, А.В. Пакулев, Э. Фертейн, **А.П. Шкуринов** // Спектральная зависимость возбуждения "запрещенной" второй оптической гармоники в водной суспензии пурпурных мембран фемтосекундными лазерными импульсами в условиях электронного резонанса.-Письма в ЖЭТФ.-1998.- Т.67.- В.4.- С. 269-274.
- A9. А.А. Ангелуц, А.В. Балакин, Д. Буше, И.Г. Ильина, Н.И. Коротеев, П. Масселин, О.В. Михалев, А.В. Пакулев, Э. Фертейн, **А.П. Шкуринов** // Генерация второй гармоники при отражении от поверхности раствора зеркально-асимметричных молекул: новый инструмент для исследования молекулярной хиральности.-1999.- Оптика и Спектроскопия.- Т.87.- №1.- С.151-156.
- A10. A.V. Balakin, D. Boucher, V.A. Bushuev, N.I. Koroteev, B.I. Mantsyzov, P. Masselin, I.A. Ozheredov, **A.P. Shkurinov**. Enhancement of second-harmonic generation with femtosecond laser pulses near the photonic band edge for different polarizations of incident light. Optics Letters, V.24, No.12, 1999, pp.793-795.
- A11. А.В. Андреев, О.А. Андреева, А.В. Балакин, Д. Буше, П. Масселин, И.А. Ожередов, И.Р. Прудников, **А.П. Шкуринов** // О механизмах генерации второй гармоники в одномерных периодических средах.-Квантовая Электроника. – 1999.-Т.28, №1, 1999.- С.632-637.
- A12. А.В. Балакин, Д. Буше, В.А. Бушуев, Б.И. Манцызов, П. Масселин, И.А. Ожередов, **А.П. Шкуринов** // Усиление генерации сигнала суммарной частоты в многослойных периодических структурах на края брэгговской запрещенной зоны.-1999.- Письма в ЖЭТФ.- Т.70, В.11.-С. 725-729.

- A13. A.V. Balakin, V.A. Bushuev, B.I. Mantsyov, I.A. Ozheredov, E.V. Petrov, **A.P. Shkurinov**, P. Masselin, G. Mouret // Enhancement of sum frequency generation near the photonic band gap edge under the quasi-phase matching conditions.- 2001.-Physical Review E.- V.E63, P.046609-1 – 046609-10.
- A14. Yu.E. Lozovik, S.P. Merkulova, M.M. Nazarov, **A.P. Shkurinov**, P. Masselin // Time resolved nonlinear surface plasmon optics.- 2002. - Письма в ЖЭТФ.- Т75.- В.9-10.- С.551-554
- A15. A.V. Andreev, A.V. Balakin, A.B. Kozlov, I.A. Ozheredov, I.R. Prudnikov, **A.P. Shkurinov**, P. Masselin, G. Mouret // Nonlinear process in photonic crystals under the noncollinear interaction.-2002.- J. Opt. Soc. Am. B.- V19.- N9.- P.2083-209311.
- A16. A.V. Andreev, M.M. Nazarov, I.R. Prudnikov, P. Masselin, **A.P. Shkurinov** // Noncollinear excitation of surface electromagnetic waves: Enhancement of nonlinear optical surface response.- 2004.- Phys. Rev. B.-V. B69, P.035403.
- A17. A.В. Андреев, А.А. Корнеев, Л.С. Мукина, М.М. Назаров, И.Р. Прудников, **А.П. Шкуринов** // Особенности возбуждения поверхностных плазмонов при неколлинеарном рассеянии света.-2005.-Квантовая Электроника.- Т.35.- №1, С. 27-32.
- A18. В.Я. Гайворонский, М.М. Назаров, Д.А. Сапожников, Е.В. Шепелявый, С.А. Шкельнюк, А.В. Шуваев, **А.П. Шкуринов** // Конкуренция линейных и нелинейных процессов при генерации когерентного терагерцового излучения в кристалле ZnTe.-2005.- Квантовая Электроника, №5, С. 407-414.
- A19. М.М. Nazarov, L.S. Mukina, A.V. Shuvaev, D.A. Sapozhnikov, V.A. Trofimov, **A.P. Shkurinov** // Excitation and Propagation of Surface Electromagnetic Waves Studied by Terahertz Spectrochronography.-2005.- Laser Phys. Letters.- V2.- N.10.- P. 471-475.
- A20. A.V. Balakin, A.A. Goncharov, N.I. Koroteev, M.M. Nazarov, **A.P. Shkurinov**, D. Boucher, P. Masselin // Chiral-sensitive second harmonic generation enhanced by surface electromagnetic waves. - Nonlinear Optics.-2000.- V23, P.331-346.
- A21. Yu.E. Lozovik, S.P. Merkulova, M.M. Nazarov, **A.P. Shkurinov** // From two-beam surface plasmon interaction to femtosecond surface optics and spectroscopy.- Physics Letters.- 2000.-V.A276.-P.127-132.
- A22. A.V. Andreev, A.V. Balakin, D. Boucher, P. Masselin, G. Mouret, I.A. Ozheredov, **A.P. Shkurinov** // Compression of femtosecond laser pulses in thin one-dimensional photonic crystals.-2001.- Phys. Rev. E.- V.63.- P.016602.
- A23. A.V. Andreev, A.A. Korneev, L.S. Mukina, M.M. Nazarov, I.R. Prudnikov, **A.P. Shkurinov** // Simultaneous generation of second and third optical harmonics on a metal grating.- 2006.- Physical Review B.- V.74.- P. 235421-1 - 235421-7.
- A24. L.S. Mukina, M.M. Nazarov, **A.P. Shkurinov** // Propagation of THz plasmon pulse on corrugated and flat metal surface.- 2006.-Surface Science.- V.600, N20.- P.4771-4776.
- A25. В.Н. Сафонов, В.А. Трофимов, **А.П. Шкуринов** // О точности измерения мгновенных спектральных интенсивностей фемтосекундных импульсов.- 2006.-ЖТФ.- Т.76, В.4, Стр. 78-84.
- A26. M. Nazarov, J.-L. Coutaz, F. Garet, **A. Shkurinov** // THz surface plasmon jump between two metal edges. – 2007.- Optics Communications.- V. 277.- P. 33-39.
- A27. А.В. Шуваев, М.М. Назаров, А.С. Чиркин, **А.П. Шкуринов** // Черенковское излучение, возбуждаемое сверхкоротким лазерным импульсом с наклонным амплитудным фронтом.-2007.-Известия вузов. Радиофизика.- Т.50.- №10-11.- С. 922-9287.
- A28. М.М. Назаров, Е.А. Кулешев, В.В. Тучин, **А.П. Шкуринов** // Терагерцовая импульсная спектроскопия биологических тканей.- 2008.- Квантовая Электроника.- Т.38.- №7.- С. 647 – 654.
- A29. N.N. Brandt, A.Yu. Chikishev, A.V. Kargovsky, M.M. Nazarov, O.D. Parashchuk, D.A. Sapozhnikov, I.N. Smirnova, N.V. Sumbatyan, **A.P. Shkurinov** // Terahertz Time-Domain and Raman spectroscopy of the sulfur-containing peptide dimers: low-frequency markers of disulfide bridges. -2008. - Vibrational Spectroscopy.- V. 47.-P.53-58.

- A30. M.M. Nazarov, A.V. Shepelev, V.A. Skuratov, A.P. Shkurinov, D.L. Zagorski // Heavy ions irradiated crystal GaAs as an active non-linear matrix for the generation of THz radiation.-2008.- Radiation Measurements.- V.43 P.591–593.
- A31. M. Nazarov, F. Garet, D. Armand, A. Shkurinov, J.-L. Coutaz // Surface plasmon THz waves on gratings.- 2008.-C. R. Physique.- V.9.- P.232–247.
- A32. R.R. Musin, Q. Xing, Y. Li, M. Hu, L. Chai, Q. Wang, Y.M. Mikhailova, M.M. Nazarov, A.P. Shkurinov, A. M. Zheltikov // Design rules for phase-matched terahertz surface electromagnetic wave generation by optical rectification in a nonlinear planar waveguide.-2008.- Applied Optics.- V.47.- N4.- P. 489–494.
- A33. M.M. Nazarov, S.A. Makarova, O.G. Okhotnikov, A.P. Shkurinov // The use of combination of nonlinear optical materials to control terahertz pulse generation and detection.-2008.- Applied Physics Letters.- V.92.- N2.- art. no. 021114.
- A34. G. Gaborit, D. Armand, J.-L. Coutaz, M.M. Nazarov, A.P. Shkurinov // Excitation and focusing of terahertz surface plasmons using a grating coupler with elliptically curved grooves.- 2009.- Applied Physics Letters.- V.94.- N23.-art. no. 231108.
- A35. А.В. Бородин, В.Я. Гайворонский, О.Д. Качковский, Я.А. Простота, А.В. Карговский, М.М. Назаров, Д.А. Сапожников, Ю.Л. Сломинский, И.Н. Смирнова, А.П. Шкуринов // Структурно-чувствительные изменения в спектрах терагерцового поглощения производных мероцианиновых красителей. – 2009.- Оптика и спектроскопия.- Т.107.- № 4. - С. 535–545.
- A36. О.П. Черкасова, В.И. Федоров, М.М. Назаров, А.П. Шкуринов // Терагерцовая спектроскопия биологических молекул.- 2009.- Известия вузов. Радиофизика.-Т.52.- № 7.- С. 576–582.
- A37. М.М. Назаров, А.А. Ангелуц, Д.А. Сапожников, А.П. Шкуринов // Выбор нелинейных оптических и полупроводниковых преобразователей фемтосекундного лазерного импульса в терагерцовый диапазон.-2009.- Известия вузов. Радиофизика.- т. 52.- № 8, С. 595-606.
- A38. А.В. Андреев, М.М. Назаров, И.Р. Прудников, А.П. Шкуринов // Запрещённые зоны в спектрах терагерцовых поверхностных плазмонов на металлических дифракционных решётках.- 2009.- Письма в ЖЭТФ.- Т.90.- №3.-С. 195-198.
- A39. A.V. Balakin, A.V. Borodin, I.A. Kotelnikov, A.P. Shkurinov // Terahertz emission from a femtosecond laser focus in a two-color scheme. – 2010. - JOSA B.- V. 27.- N1.- P.16-26.
- A40. А.А. Ангелуц, А.А. Голубков, В.А. Макаров, А.П. Шкуринов // Восстановление спектра диэлектрической проницаемости плоскопараллельной пластины по угловым зависимостям ее коэффициентов пропускания. - Письма в ЖЭТФ.-2011. - Т.93.- №4. С. 209-213.
- A41. А.В. Бородин, И.А. Котельников, А.П. Шкуринов // Многоцветная ионизация атомов двухцветным лазерным импульсом. - ЖЭТФ. – 2011.- Т. 139.- В. 6.- С. 1081-1087.
- A42. В.И. Мухин, А.Н. Ходан, М.М. Назаров, А.П. Шкуринов // Исследование свойств наноструктурированного оксидгидроксида алюминия в терагерцовом диапазоне частот.-Известия вузов. Радиофизика.– 2011. - Т.54. № 8-9. - С.656-665.
- A43. А.А. Фролов, А.В. Бородин, М.Н. Есаулов, А.П. Шкуринов // Теория лазерно-плазменного метода детектирования терагерцового излучения. - ЖЭТФ. – 2012. - Т.141. - В.6. - С. 1027-1040.
- A44. A.V. Borodin, A.V. Esaulkov, I.I. Kuritsyn, I.A. Kotelnikov, A.P. Shkurinov // On the role of photoionization in generation of terahertz radiation in the plasma of optical breakdown. - JOSA B.-2012. - V. 29.- N8.- P.1911-1919.

Цитированная литература

1. С.А. Ахманов, Р.В. Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, М.: Изд. АН СССР, 1964.
2. С. Келих, Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981.
3. R. Petit (Ed.) Electromagnetic theory of gratings. New York: Springer-Verlag, 1980.
4. J. D. Kafka, M.L. Watts, J.-W. J. Pieterse // Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked Ti:sapphire laser.- IEEE J. Quantum Elect. - 1992.- Vol. 28. - P. 2151 – 2162.
5. M. van Exter, C. Fattinger, D. Grischkowsky // High-brightness terahertz beams characterized with an ultrafast detector.- Appl. Phys. Lett. - 1989.- V. 55. - P. 337-339.
6. D.H. Auston, K.P. Cheung, P.R. Smith // Picosecond photoconducting Hertzian dipoles.- Appl. Phys. Lett. - 1984.- V. 45. - P. 284-286.
7. M. van Exter, C. Fattinger, D. Grischkowsky // Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor.- Opt. Lett. - 1989.- V. 14. - P. 1128-1130.
8. H.-C. Hung, C.-J. Wu, S.-J. Chang // Terahertz temperature-dependent defect mode in a semiconductor-dielectric photonic crystal.- J. Appl. Phys. - 2011.- V. 110. - P. 093110-6.
9. E. A. Zibik, T. Grange, B.A. Carpenter, N.E. Porter, R. Ferreira, G. Bastard, D. Stehr, S. Winnerl, M. Helm, H.Y.Liu, M.S. Skolnick, L.R. Wilson // Long lifetimes of quantum-dot intersublevel transitions in the terahertz range.- Nat Mater. - 2009.- V. 8. - P. 803-807.
10. Y. Kawada, T. Yasuda, A. Nakanishi, K. Akiyama, H. Takahashi // Single-shot terahertz spectroscopy using pulse-front tilting of an ultra-short probe pulse.- Opt. Express. - 2011.- V. 19. - P. 11228-11235.
11. M.C. Beard, G.M. Turner, C.A. Schmuttenmaer // Measuring Intramolecular Charge Transfer via Coherent Generation of THz Radiation.- J. Phys. Chem. A. - 2002.- V. 106. - P. 878-883.
12. H. Zhang, K. Siegrist, D.F. Plusquellic, S.K. Gregurick // Terahertz Spectra and Normal Mode Analysis of the Crystalline VA Class Dipeptide Nanotubes.- J. Am. Chem. Soc. - 2008.- V. 130. - P. 17846-17857.
13. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский // Квазичастицы в физике конденсированного состояния. – М.: Физматлит.- 2007.
14. A. Freiberg, P. Saari // Picosecond Spectrochronography.- IEEE J. Quantum Electron. - 1983.- V. 19. - P. 622-630.
15. D. Qu, D. Grischkowsky, W. Zhang // Terahertz transmission properties of thin, subwavelength metallic hole arrays.- Optics Letters – 2004 - V. 29, no. 8, P.896-898.
16. J.A. Giordmaine // Nonlinear optical properties of liquids. - Phys. Rev., v.138, 1965, p.A1599-A1606.

Отпечатано в типографии МГУ
119991, ГСП-1, г.Москва,
Ленинские Горы, д.1, стр.15.
Подписано в печать 15.04.2013г.
Заказ № 0492. Тираж 100 экз.