

Eigenvektoren und Intensitäten der Raman-Linien von Polaritonen in ein- und zweiachsigem Ionenkristallen

G. Borstel und L. Merten

Fachbereich Physik der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **28a**, 1038–1039 [1973]; eingegangen am 5. April 1973)

Eigenvectors and Intensities of Raman Lines of Polaritons in Uniaxial and Biaxial Ionic Crystals

Explicit formulas are derived for the eigenvectors of polaritons (quasi-normal coordinates and electric field). With these eigenvectors Raman scattering cross sections can be calculated directly.

Zur Berechnung der Eigenvektoren von Polaritonen in Kristallen mit einer größeren Anzahl von ultrarot-aktiven optischen Gitterschwingungen wurden bisher stets numerische Methoden angewandt, die nur auf Computern durchgeführt werden konnten^{1–3}. Wie im folgenden gezeigt werden soll, lassen sich jedoch für die Eigenvektoren (Normalkoordinaten und elektrisches Feld) explizite Formeln angeben, mit denen die Intensitäten der Raman-Linien von Polaritonen direkt berechnet werden können.

1. Elektrisches Feld \mathbf{E} und Normalkoordinaten $Q_{(a)k}$

Der Kristall besitze n_1 ultrarot-aktive optische Schwingungen in x_1 -Richtung, n_2 Schwingungen in x_2 -Richtung und n_3 Schwingungen in x_3 -Richtung. $r = n_1 + n_2 + n_3$ bezeichne die Gesamtzahl der ultrarot-aktiven Schwingungen. k sei im folgenden ein Laufindex über alle Schwingungen und die zugehörigen Eigenvektoren. Er durchlufe der Reihe nach die Schwingungen in x_1 -, x_2 -, x_3 -Richtung.

Zur Berechnung der Eigenvektoren gehen wir aus von der ersten Grundgleichung der Polaritonen¹

$$-\omega^2 \mathbf{Q} = B^{11} \mathbf{Q} + B^{12} \mathbf{E}, \quad (1)$$

oder, in Komponentenschreibweise,

$$-\omega^2 Q_{(a)k} = B_{(a)kk}^{11} Q_{(a)k} + B_{k\alpha}^{12} E_\alpha. \quad (1')$$

Der Index (α) ist hierbei ein Hilfsindex zur Kennzeichnung der Kristallhauptrichtung α ($\alpha = 1, 2, 3$). Bezeichnen wir mit $\omega_{(a)k}$ die Frequenzen der transversalen optischen Gitterschwingungen in der Hauptrichtung a , so folgt für die Quasi-Normalkoordinaten $Q_{(a)k}$ aus Gl. (1'), wenn man noch

$$B_{(a)kk}^{11} = -\omega_{(a)k}^2 \quad (2)$$

berücksichtigt:

$$Q_{(a)k} = B_{k\alpha}^{12} E_\alpha / (\omega_{(a)k}^2 - \omega^2). \quad (3)$$

Weiterhin gilt für die elektrischen Feldkomponenten die folgende Beziehung (zur Herleitung siehe⁴,

Heft 7):

$$E_\alpha = \frac{s_\alpha}{s_\beta} \frac{n^2 - \varepsilon_\beta}{n^2 - \varepsilon_\alpha} E_\beta, \quad (4)$$

mit $n^2 \equiv c^2 k^2 / \omega^2$, $s_\alpha \equiv k_\alpha / k$, $s_\beta \equiv k_\beta / k$ bedeuten die Richtungskosinus, ε_α , ε_β die dielektrischen Funktionen. Diese lassen sich nach Kurosawa⁵ in der Form

$$\varepsilon_\alpha(\omega) = \varepsilon_\alpha^\infty \prod_j [(\omega_{(a)j}^l)^2 - \omega^2] / [\omega_{(a)j}^2 - \omega^2] \quad (5)$$

darstellen, wobei $\omega_{(a)j}^l$ die Frequenzen der longitudinalen optischen Schwingungen in der Hauptrichtung a bezeichnet. Kombiniert man Gl. (3) mit Gl. (4), so lassen sich alle Normalkoordinaten $Q_{(a)k}$ als Funktionen einer Komponente von \mathbf{E} , z. B. von E_1 , darstellen:

$$\begin{aligned} Q_{(1)k} &= \frac{B_{k1}^{12}}{\omega_{(1)k}^2 - \omega^2} E_1, \\ Q_{(2)k} &= \frac{B_{k2}^{12}}{\omega_{(2)k}^2 - \omega^2} \frac{s_2}{s_1} \frac{n^2 - \varepsilon_1}{n^2 - \varepsilon_2} E_1, \\ Q_{(3)k} &= \frac{B_{k3}^{12}}{\omega_{(3)k}^2 - \omega^2} \frac{s_3}{s_1} \frac{n^2 - \varepsilon_1}{n^2 - \varepsilon_3} E_1. \end{aligned} \quad (6)$$

Da E_1 als Normierungsfaktor angesehen werden kann, sind somit alle Normalkoordinaten nach Gl. (6) bestimmt. E_2 und E_3 werden durch Gl. (4) festgelegt.

II. Intensitäten der Raman-Linien von Polaritonen

Zwischen der Intensität I der Stokes-Komponente und dem Raman-Streutensor χ der erzeugten Polaritonen besteht die Beziehung^{6,7}:

$$I = (\mathbf{e}_s \cdot \chi \cdot \mathbf{e}_i)^2 (n_0 + 1). \quad (7)$$

Hierbei bedeutet n_0 den Bose-Einstein-Besetzungsfaktor, \mathbf{e}_i , \mathbf{e}_s bezeichnen Einheitsvektoren in Richtung der Polarisation der einfallenden bzw. gestreuten Strahlung.

Der Raman-Streutensor χ seinerseits lässt sich als Linearkombination der Normalkoordinaten und des elektrischen Feldes ausdrücken⁷:

$$\chi_{ij} = \sum_\alpha (\sum_k a_{ijk}^{(\alpha)} Q_{(a)k} + b_{ija} E_\alpha) \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (8)$$

$a_{ijk}^{(\alpha)}$ wird als atomarer Verschiebungstensor und b_{ija} als elektrooptischer Tensor bezeichnet.

Unter Berücksichtigung von Gl. (6) geht Gl. (8) über in:

$$\chi_{ij} = E_1 \frac{n^2 - \varepsilon_1}{s_1} \sum_\alpha \frac{s_\alpha}{n^2 - \varepsilon_\alpha} \left(b_{ija} + \sum_k \frac{a_{ijk}^{(\alpha)} B_{k\alpha}^{12}}{\omega_{(a)k}^2 - \omega^2} \right). \quad (9)$$

Betrachtet man nicht E_1 als Normierungskonstante, sondern eliminiert E_1 und normiert die Normalkoordinaten durch die Bedingung

$$\sum_{a,k} Q_{(a)k}^2 = 1, \quad (10)$$

so erhält man für χ_{ij} die symmetrische Form

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}(\omega(\mathbf{k})) = \frac{\sum_{\alpha} \frac{s_{\alpha}}{n^2 - \varepsilon_{\alpha}} \left(b_{ija} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_{ijk}^{(\alpha)} B_{k\alpha}^{12}}{\omega_{(\alpha)\mathbf{k}}^2 - \omega^2} \right)}{\sqrt{\sum_{\alpha, \mathbf{k}} \frac{s_{\alpha}^2 (B_{k\alpha}^{12})^2}{(\omega_{(\alpha)\mathbf{k}}^2 - \omega^2)^2 (n^2 - \varepsilon_{\alpha})^2}}}. \quad (11)$$

Mit Hilfe der Gl. (9) bzw. (11) lässt sich bei Kenntnis des Dispersionsverlaufs $n^2 = n^2[\omega(\mathbf{k})]$ der Raman-Streutensor in einfacher Weise berechnen. Der Dispersionsverlauf $n^2 = n^2[\omega(\mathbf{k})]$ ergibt sich dabei aus der verallgemeinerten Fresnel'schen Normalengleichung⁸.

Einige wichtige Spezialfälle seien noch gesondert behandelt:

a) Einachsige und kubische Kristalle

Bezeichnet der Index \perp die Richtung senkrecht zur optischen Achse, der Index \parallel die Richtung parallel zur optischen Achse, so geht Gl. (11) für einachsige Kristalle im Falle ordentlicher Polaritonen wegen $n^2 = n^2(\omega) = \varepsilon_{\perp}$ und $s_{\parallel} = 0$ über in:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}(\omega(\mathbf{k})) = \frac{b_{ij\perp} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_{ijk}^{(\perp)} B_{k\perp}^{12}}{\omega_{(\perp)\mathbf{k}}^2 - \omega^2}}{\sqrt{\sum_{\mathbf{k}} \frac{(B_{k\perp}^{12})^2}{(\omega_{(\perp)\mathbf{k}}^2 - \omega^2)^2}}}. \quad (11 \text{ a})$$

Da auch im Falle außerordentlicher Polaritonen der Dispersionsverlauf⁸ nach

$$n^2 = n^2(\omega(\mathbf{k})) = \varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel} / (\varepsilon_{\perp} s_{\perp}^2 + \varepsilon_{\parallel} s_{\parallel}^2),$$

wobei ε_{\perp} und ε_{\parallel} wieder durch die Kurosawa-Formel (5) gegeben sind, explizit bekannt ist, kann auch hier die Berechnung von $\chi_{ij} = \chi_{ij}(\omega(\mathbf{k}))$ direkt mit Hilfe von Gl. (11) erfolgen.

Der Raman-Streutensor der transversalen Polaritonen in kubischen Kristallen ergibt sich aus Gl. (11 a), indem man dort den Index \perp fortläßt.

b) Lange optische Phononen

Für den Grenzfall langer optischer Phononen lässt sich die Gleichung für χ_{ij} direkt aus Gl. (11) durch Grenzübergang $n^2 \rightarrow \infty$ herleiten. Übersichtlicher wird die Rechnung jedoch, wenn man den Grenzübergang bereits in Gl. (4) durchführt. Man erhält:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}(\omega(\mathbf{s})) = \frac{\sum_{\alpha} s_{\alpha} \left(b_{ija} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_{ijk}^{(\alpha)} B_{k\alpha}^{12}}{\omega_{(\alpha)\mathbf{k}}^2 - \omega^2} \right)}{\sqrt{\sum_{\alpha, \mathbf{k}} \frac{s_{\alpha}^2 (B_{k\alpha}^{12})^2}{(\omega_{(\alpha)\mathbf{k}}^2 - \omega^2)^2}}}. \quad (11 \text{ b})$$

Für lange optische Gitterschwingungen, die in α -Richtung polarisiert sind, geht Gl. (11 b) in eine bereits von Porto et al.⁹ [S. 2080, Gl. (6)] angegebene Relation über:

$$\chi_{ij}^{(\alpha)} = \chi_{ij}^{(\alpha)}(\omega(\mathbf{s})) = \frac{s_{\alpha} \left(b_{ija} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_{ijk}^{(\alpha)} B_{k\alpha}^{12}}{\omega_{(\alpha)\mathbf{k}}^2 - \omega^2} \right)}{\sqrt{\sum_{\alpha, \mathbf{k}} \frac{s_{\alpha}^2 (B_{k\alpha}^{12})^2}{(\omega_{(\alpha)\mathbf{k}}^2 - \omega^2)^2}}}. \quad (11 \text{ c})$$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

¹ G. Borstel u. L. Merten, Z. Naturforsch. **26 a**, 653 [1971].

² L. Merten u. G. Borstel, Z. Naturforsch. **27 a**, 1073 [1972].

³ D. J. Olechna, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2171 [1970].

⁴ G. Borstel, wird veröffentlicht in Z. Naturforsch. **28 a**, [1973].

⁵ T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan **16**, 1298 [1961].

⁶ R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 [1964].

⁷ E. Burstein, S. Ushioda, A. Pinczuk u. J. F. Scott, Light Scattering Spectra of Solids, G. B. Wright, ed., Springer-Verlag, New York 1969, p. 43.

⁸ L. Merten, Phys. Stat. Sol. **30**, 449 [1968].

⁹ C. M. Hartwig, E. Wiener-Avnear, J. Smit u. S. P. S. Porto, Phys. Rev. **B 3**, 2078 [1971].