

Zur Theorie des stimulierten Raman-Effektes an Kristallen

G. Borstel, L. Merten und K. Rath

Fachbereich Physik der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 30 a, 1233–1236 [1975]; eingegangen am 1. Juli 1975)

Theory of Stimulated Raman Effect in Crystals

The theory of stimulated Raman effect in biaxial and uniaxial crystals is presented on the basis of a parametric process. For the system consisting of Stokes wave and polariton wave a dispersion relation is derived which allows to predict the threshold value of the stimulated process and the gain factor for real crystals.

1. Einleitung

Die Emission einer intensiven stimulierten, gegenüber der eingestrahnten Laserfrequenz frequenzverschobenen Strahlung wurde zuerst von Woodbury und Ng¹ am Nitrobenzol im Jahre 1962 beobachtet. Wenig später fanden Eckhardt et al.² den gleichen Effekt an einer Reihe weiterer Flüssigkeiten und deuteten ihn richtig als stimulierten Raman-Effekt.

Im Jahre 1963 postulierte Loudon³ das Auftreten des stimulierten Raman-Effekts auch an Festkörpern.

Über die erste Beobachtung des stimulierten Raman-Effekts an einem Kristall, nämlich LiNbO₃, berichteten Kurtz und Giordmaine⁴ im Jahre 1969. Alle weiteren erfolgreichen Experimente in Festkörpern gelangen bisher ausschließlich an relativ komplizierten Kristallen wie Quarz, LiJO₃ und KDP, die sämtlich einachsige sind und mehrere Gruppen von optischen Gitterschwingungen besitzen.

Die Polarisationswellen, die beim stimulierten Raman-Effekt im Kristall erzeugt bzw. vernichtet werden, müssen bei Vorwärtsstreuung wegen des Erhaltungssatzes des Quasi-Impulses Polaritonen sein. Da diese in anisotropen Kristallen eine meist erhebliche Richtungsdispersion zeigen, kann mit Hilfe des stimulierten Raman-Effekts eine abstimmbare Licht-Quelle stimulierter Strahlung verwirklicht werden. Derartige Experimente waren erstmalig am LiNbO₃⁵ erfolgreich. Die direkte Beobachtung des elektromagnetischen Anteils stimuliert erzeugter Polaritonen gelang Biraud-Laval und Chartier⁶ am Quarz. Entsprechende Untersuchungen am LiJO₃ wurden von Schrötter⁷ durchgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Merten, Physikalisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster (Westf.), Schloßplatz 7.

Die experimentelle Realisierung des stimulierten Raman-Effekts hat auch die Weiterentwicklung der Theorie angeregt. Dabei beziehen sich die vorliegenden theoretischen Arbeiten^{8–16} vor allem auf die Berechnung des *gain*-Faktors der Stokes-Welle und auf die Bestimmung des Schwellenwertes, d. h. der Abhängigkeit des Einsatzpunktes des stimulierten Stokes-Prozesses von der Laser-Leistung. Wir verstehen unter dem *gain*-Faktor den Ausdruck $g = 2 \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\gamma}$, wobei \mathbf{s} den Wellennormalenvektor und $\boldsymbol{\gamma}$ den Dämpfungsvektor der Welle bedeuten.

Obwohl, wie erwähnt, der stimulierte Raman-Effekt bisher nur an einachsigen Kristallen beobachtet wurde, beziehen sich die bisher entwickelten Theorien nur auf die einfachsten Kristalle, nämlich auf kubische Kristalle mit nur einer Gruppe von optischen Gitterschwingungen. Ziel dieser Arbeit ist es daher, eine verallgemeinerte Theorie des stimulierten Raman-Effekts an Kristallen zu gewinnen, die auch anisotrope Kristalle einschließt.

2. Theorie

Im folgenden betrachten wir die Wechselwirkung von vier Wellen im Kristall, der einfallenden Laserwelle $\mathbf{E}_1 := \mathbf{E}(\omega_1)$, der gestreuten Stokes-Welle $\mathbf{E}_s := \mathbf{E}(\omega_s)$, der Antistokes-Welle $\mathbf{E}_a := \mathbf{E}(\omega_a)$ und der Polariton-Welle $\mathbf{E}_p := \mathbf{E}(\omega_p)$. Hierbei bedeutet $\mathbf{E}(\omega)$ ($\omega = \omega_1, \omega_s, \omega_a, \omega_p$) das elektrische Feld bei der Frequenz ω . Der Vektor der Quasi-Normalkoordinaten des Polaritons sei mit $\mathbf{Q}_p := \mathbf{Q}(\omega_p)$ bezeichnet.

Die Dynamik dieses Wechselwirkungsprozesses wird durch ein System von gekoppelten Wellengleichungen beschrieben. Dabei lassen sich die Grundgleichungen aus dem folgenden Ausdruck für die Dichte der Gesamtenergie U des Kristalls herleiten:

$$U = U^L + U^{NL}, \quad (1a)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wobei

$$U^L = -\left\{\frac{1}{2} \mathbf{Q}_p^* B^{11} \mathbf{Q}_p + \mathbf{Q}_p^* B^{12} \mathbf{E}_p + \frac{1}{2} (\mathbf{E}_p^* B^{22} \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_l^* B^{22} \mathbf{E}_l + \mathbf{E}_s^* B^{22} \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_a^* B^{22} \mathbf{E}_a) + \text{C. C.}\right\}, \quad (1b)$$

und

$$U^{NL} = -\left\{\mathbf{E}_p^* D_E \mathbf{E}_l \mathbf{E}_s^* + \mathbf{E}_p^* D_E \mathbf{E}_l^* \mathbf{E}_a + \mathbf{Q}_p^* D_Q \mathbf{E}_l \mathbf{E}_s^* + \mathbf{Q}_p^* D_Q \mathbf{E}_l^* \mathbf{E}_a + \text{C. C.}\right\}. \quad (1c)$$

Hierbei bezeichnet * die jeweils konjugiert komplexe Größe. Im Energieanteil U^L sind alle harmonischen, d. h. nicht-wechselwirkenden Anteile zusammengefaßt, während U^{NL} die nicht-linearen Anteile enthält, die die Wechselwirkung der Wellen im Kristall bedingen.

Bezeichnet r die Zahl der ultrarotaktiven Schwingungen des Kristalls, so ist B^{11} ein $r \times r$ -Tensor, B^{12} ein $r \times 3$ -Tensor, B^{22} ein 3×3 -Tensor, D_Q ein $r \times 3 \times 3$ -Tensor, und D_E ein $3 \times 3 \times 3$ -Tensor. D_Q wird als atomarer Verschiebungstensor, D_E als elektrooptischer Tensor bezeichnet. Beide sind grundsätzlich aus optischen Messungen bestimmbar. Die Tensoren B^{ik} lassen sich durch die hochfrequenten dielektrischen Konstanten ϵ_a^∞ und die Frequenzen ω_{aj}^{L0} , ω_{aj}^{T0} der in Hauptrichtung a rein longitudinalen (L0) bzw. rein transversalen (T0) langen optischen Gitterschwingungen ausdrücken¹⁷:

$$B_{(\alpha)jj}^{11} = -(\omega_{aj}^{T0})^2, \quad (2a)$$

$$(B_{j\alpha}^{12})^2 = \frac{\epsilon_a^\infty}{4\pi} \frac{\prod_i [(\omega_{ai}^{L0})^2 - (\omega_{aj}^{T0})^2]}{\prod_{i \neq j} [(\omega_{ai}^{T0})^2 - (\omega_{aj}^{T0})^2]}, \quad (2b)$$

$$B_{\alpha\alpha}^{22} = (\epsilon_a^\infty - 1)/4\pi. \quad (2c)$$

Als Grundgleichungen des Wechselwirkungsprozesses ergeben sich aus der Energiedichte zunächst die Bewegungsgleichung der Polaritonen

$$\ddot{\mathbf{Q}}_p + \Gamma \dot{\mathbf{Q}}_p = -\partial U / \partial \mathbf{Q}_p^*, \quad (3a)$$

und die Polarisation des Kristalls

$$\mathbf{P}(\omega) = -\partial U / \partial \mathbf{E}^*(\omega), \quad \omega = \omega_p, \omega_l, \omega_s, \omega_a. \quad (3b-3e)$$

Hierbei bedeutet Γ einen $r \times r$ -Tensor, der die Dämpfung der Polariton-Welle beschreibt.

Zu den Gln. (3a) – (3e) treten noch die elektromagnetischen Wellengleichungen

$$\text{rot rot } \mathbf{E}(\omega) + \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{D}}(\omega) = 0, \quad \omega = \omega_p, \omega_l, \omega_s, \omega_a, \quad (3f-3i)$$

wobei $\mathbf{D}(\omega) = \mathbf{E}(\omega) + 4\pi \mathbf{P}(\omega)$ die dielektrische Verschiebung bedeutet.

Die Gln. (3) bilden ein System von neun gekoppelten nicht-linearen Differentialgleichungen für die neun unbekannten vektoriellen Größen \mathbf{Q}_p , $\mathbf{P}(\omega)$, $\mathbf{E}(\omega)$ ($\omega = \omega_p, \omega_l, \omega_s, \omega_a$).

Das Grundgleichungssystem (3) läßt sich mit dem Ansatz inhomogener ebener Wellen im Kristall lösen, wenn wir die Amplitude des einfallenden Laser-Lichtes $\mathbf{E}(\omega_l)$ als konstant annehmen. Im Rahmen dieser Näherung wird der Prozeß als parametrischer Prozeß bezeichnet. Zusätzlich vernachlässigen wir die Koppelung* mit der Antistokes-Welle $\mathbf{E}(\omega_a)$. Dann gilt

$$\mathbf{Q}_p = \hat{\mathbf{Q}}_p \exp\{\gamma_p \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - i \omega_p t\}, \quad (4a)$$

$$\mathbf{E}_p = \hat{\mathbf{E}}_p \exp\{\gamma_p \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - i \omega_p t\}, \quad (4b)$$

$$\mathbf{E}_s = \hat{\mathbf{E}}_s \exp\{\gamma_s \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i \omega_s t\}, \quad (4c)$$

$$\mathbf{E}_l = \hat{\mathbf{E}}_l \exp\{i \mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - i \omega_l t\}. \quad (4d)$$

Dabei bedeuten \mathbf{k}_p , \mathbf{k}_s , \mathbf{k}_l und γ_p , γ_s die jeweiligen Wellenvektoren bzw. Dämpfungsfaktoren.

Das Gleichungssystem (3) ist mit diesem Ansatz unter Berücksichtigung der Konstanz der Amplitude des einfallenden Laser-Feldes und Vernachlässigung der Antistokes-Welle nur dann lösbar, wenn

$$\mathbf{k}_l = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_p, \quad (5a)$$

$$\omega_l = \omega_s + \omega_p, \quad (5b)$$

$$\gamma_p = \gamma_s = : \gamma, \quad (5c)$$

gilt.

Wir erhalten damit aus (3a) – (3e) die Gleichungen

$$-\omega_p^2 \hat{\mathbf{Q}}_p - i \omega_p \Gamma \hat{\mathbf{Q}}_p = B^{11} \hat{\mathbf{Q}}_p + B^{12} \hat{\mathbf{E}}_p + D_Q \hat{\mathbf{E}}_l \hat{\mathbf{E}}_s^*, \quad (6a)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_p = (B^{12})^T \hat{\mathbf{Q}}_p + B^{22} \hat{\mathbf{E}}_p + \hat{D}_E \hat{\mathbf{E}}_l \hat{\mathbf{E}}_s^*, \quad (6b)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_s = B^{22} \hat{\mathbf{E}}_s + (D_E \hat{\mathbf{E}}_l)^T \hat{\mathbf{E}}_p^* + (D_Q \mathbf{E}_l)^T \hat{\mathbf{Q}}_p^*. \quad (6c)$$

Hierbei bezeichnet der obere Index T den jeweils transponierten Tensor.

* Bez. der Koppelung mit der Antistokes-Welle siehe¹⁸.

Durch Elimination von $\hat{\mathbf{Q}}_p$ und Einführung der Tensoren

$$\varepsilon_1(\omega_p) = \varepsilon^\infty - 4\pi(B^{12})^T (B^{11} + i\omega_p \Gamma + \omega_p^2 I)^{-1} B^{12}, \quad (7a)$$

$$\varepsilon_2(\omega_p, \hat{\mathbf{E}}_1) = 4\pi \{D_E \hat{\mathbf{E}}_1 - (B^{12})^T (B^{11} + i\omega_p \Gamma + \omega_p^2 I)^{-1} (D_Q \hat{\mathbf{E}}_1)\}, \quad (7b)$$

$$\varepsilon_3(\omega_p, \hat{\mathbf{E}}_1) = \varepsilon^\infty - 4\pi(D_Q \hat{\mathbf{E}}_1)^T (B^{11} + i\omega_p \Gamma + \omega_p^2 I)^{-1} (D_Q \hat{\mathbf{E}}_1), \quad (7c)$$

lassen sich die Gln. (6) schließlich mit Hilfe der Relation $\mathbf{D}(\omega) = \mathbf{E}(\omega) + 4\pi\mathbf{P}(\omega)$ auf die Form bringen:

$$\hat{\mathbf{D}}_s^* = \varepsilon_1 \hat{\mathbf{E}}_p + \varepsilon_2 \hat{\mathbf{E}}_s^*, \quad (8a)$$

$$\hat{\mathbf{D}}_p = \varepsilon_2^T \hat{\mathbf{E}}_p + \varepsilon_3 \hat{\mathbf{E}}_s^*, \quad (8b)$$

wobei

$$\mathbf{D}_p = \hat{\mathbf{D}}_p \exp\{\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - i\omega_p t\}, \quad (4e)$$

$$\mathbf{D}_s = \hat{\mathbf{D}}_s \exp\{\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i\omega_s t\}. \quad (4f)$$

Mit dem Ansatz inhomogener ebener Wellen für die dielektrischen Verschiebungen nach (4e) und (4f) lauten die Wellengleichungen für Polariton- und Stokes-Welle nach (3f) – (3i):

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{D}}_p &= \frac{c^2}{\omega_p^2} \{(\mathbf{k}_p - i\boldsymbol{\gamma})^2 I - (\mathbf{k}_p - i\boldsymbol{\gamma})(\mathbf{k}_p - i\boldsymbol{\gamma})\} \cdot \hat{\mathbf{E}}_p \\ &= :T(\mathbf{k}_p, \omega_p, \boldsymbol{\gamma}) \hat{\mathbf{E}}_p, \end{aligned} \quad (8c)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{D}}_s^* &= \frac{c^2}{\omega_s^2} \{(\mathbf{k}_s + i\boldsymbol{\gamma})^2 I - (\mathbf{k}_s + i\boldsymbol{\gamma})(\mathbf{k}_s + i\boldsymbol{\gamma})\} \cdot \hat{\mathbf{E}}_s^* \\ &= :S(\mathbf{k}_s, \omega_s, \boldsymbol{\gamma}) \hat{\mathbf{E}}_s^*. \end{aligned} \quad (8d)$$

Die Gln. (8) können zu

$$\{(S - \varepsilon_3) \varepsilon_2^{-1} (T - \varepsilon_1) - \varepsilon_2^T\} \hat{\mathbf{E}}_p = 0 \quad (9)$$

zusammengefaßt werden. Die notwendige Bedingung für die Existenz einer nichttrivialen Lösung für $\hat{\mathbf{E}}_p$ ist das Verschwinden der Determinante von (9):

$$|(S - \varepsilon_3) \varepsilon_2^{-1} (T - \varepsilon_1) - \varepsilon_2^T| = 0. \quad (10)$$

Gleichung (10) stellt damit die Dispersionsrelation des gekoppelten Systems dar. Bei Grenzübergang $\hat{\mathbf{E}}_1 \rightarrow 0$ folgt nach (7) $\varepsilon_2^T \rightarrow 0$ und $\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon^\infty$ und daher nach (10)

$$|S - \varepsilon^\infty| = 0 \quad \text{oder} \quad |T - \varepsilon_1| = 0. \quad (11)$$

Die erste Determinantengleichung ist offenbar die Dispersionsrelation der ungekoppelten hochfrequenten Stokes-Welle $\mathbf{E}(\omega_s)$, die zweite Determinantengleichung stellt, da ε_1 von $\hat{\mathbf{E}}_1$ unabhängig ist, die Dispersionsrelation der Polaritonen im ungestörten Kristall dar. Sobald $\hat{\mathbf{E}}_1 \neq 0$ gilt, werden beide

Systeme gekoppelt, wobei die Dispersionsrelation gemäß (10) modifiziert wird.

Für die Anwendungen ist es wichtig, daß die Richtung des Dämpfungsvektors $\boldsymbol{\gamma}$ durch die Randbedingungen festgelegt wird. Dies läßt sich einfach zeigen: Ist die Oberfläche des als halbinendlich angenommenen Kristalls durch $z=0$ gegeben und bezeichnet

$$\mathbf{E}_p^v = \hat{\mathbf{E}}_p^v \exp\{i\mathbf{k}_p^v \cdot \mathbf{r} - i\omega_p t\} \quad (4b')$$

den elektrischen Feldanteil des Polaritons im äußeren Medium (Vakuum), so folgt aus den Stetigkeitsbedingungen für die Tangentialkomponenten von \mathbf{E}_p^v und \mathbf{E}_p für $\mathbf{r} = (x, y, 0)$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_{px}^v \exp\{i(k_{px}^v x + k_{py}^v y)\} \\ = \hat{\mathbf{E}}_{px} \exp\{\gamma_x x + \gamma_y y\} \exp\{i(k_{px} x + k_{py} y)\}, \\ \hat{\mathbf{E}}_{py}^v \exp\{i(k_{px}^v x + k_{py}^v y)\} \\ = \hat{\mathbf{E}}_{py} \exp\{\gamma_x x + \gamma_y y\} \exp\{i(k_{px} x + k_{py} y)\}, \end{aligned}$$

unter anderem die Relation

$$\gamma_x = \gamma_y = 0.$$

Der Dämpfungsvektor $\boldsymbol{\gamma}$ hat also notwendig die Form

$$\boldsymbol{\gamma} = (0, 0, \gamma_z), \quad (12a)$$

d. h. die Dämpfung ist stets senkrecht zur Kristalloberfläche $z=0$ gerichtet.

Da $\hat{\mathbf{E}}_1$, \mathbf{k}_1 , ω_1 als fest vorgegebene reelle Größen angesehen werden können und die Wellenvektoren bzw. Frequenzen durch (5a, 5b) miteinander verknüpft werden, sind die einzigen Unbekannten der Gl. (10) die Größen \mathbf{k}_p , ω_p , $\boldsymbol{\gamma}$. Der uns hier interessierende *gain*-Faktor $g_p = 2\mathbf{s}_p \cdot \boldsymbol{\gamma}$ ($\mathbf{s}_p := \mathbf{k}_p / |\mathbf{k}_p|$) des Polaritons wird offenbar dann maximal, wenn \mathbf{k}_p parallel zu $\boldsymbol{\gamma}$ ist, d. h. wenn

$$\mathbf{k}_p = (0, 0, k_{pz}) \quad (12b)$$

gilt. Führt man nun die komplexe Variable $K := k_{pz} - i\gamma_z$ ein, so wird (10) ein Polynom achten Grades in K , dessen Wurzeln für jeden vorgegebenen Wert der Polaritonfrequenz ω_p bestimmt werden können. Speziell für kubische Kristallproben und Einstrahlung senkrecht zur Oberfläche $z=0$

vereinfacht sich (10) zu einem Polynom vierten Grades in K

$$\left(\frac{c^2 K^2}{\omega_p^2} - \varepsilon_1(\omega_p) \right) \left(\frac{c^2 (k_1 - K)^2}{(\omega_1 - \omega_p)^2} - \varepsilon_3(\omega_p, E_1) \right) - \varepsilon_2^2(\omega_p, E_1) = 0, \quad (13)$$

wobei E_1 , k_1 , ε_1 , ε_2 , ε_3 nunmehr skalare Größen sind.

Bezüglich einer eingehenden algebraischen Analyse der Lösungsgesamtheit sei auf eine weitere Veröffentlichung¹⁸ verwiesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

- ¹ E. J. Woodbury u. W. K. Ng, Proc. I. R. E. **50**, 2367 [1962].
- ² G. Eckhardt, R. W. Hellwarth, F. J. McClung, S. E. Schwarz, D. Weiner u. E. J. Woodbury, Phys. Rev. Lett. **9**, 455 [1962].
- ³ R. Loudon, Proc. Phys. Soc. London **82**, 393 [1963].
- ⁴ S. K. Kurtz u. J. A. Giordmaine, Phys. Rev. Lett. **22**, 192 [1969].
- ⁵ J. Gelbwachs, R. H. Pantell, H. E. Puthoff u. J. M. Yarborough, Appl. Phys. Lett. **14**, 258 [1969].
- ⁶ S. Biraud-Laval u. G. Chartier, Phys. Lett. **30 A**, 177 [1969].
- ⁷ H. W. Schrötter, Z. Naturforsch. **26 a**, 165 [1971].
- ⁸ N. Bloembergen, Nonlinear Optics, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam 1965.
- ⁹ Y. R. Shen u. N. Bloembergen, Phys. Rev. **137**, A 1787 [1965].

- ¹⁰ Y. R. Shen, Phys. Rev. **138**, A 1741 [1965].
- ¹¹ N. Bloembergen, Amer. J. Phys. **35**, 989 [1967].
- ¹² C. H. Henry u. C. G. B. Garrett, Phys. Rev. **171**, 1058 [1968].
- ¹³ R. Loudon, Light Scattering Spectra of Solids, G. B. Wright, ed., Springer-Verlag, New York 1969, p. 25.
- ¹⁴ V. L. Strizhevskii, Sov. Phys. JETP **35**, 760 [1972].
- ¹⁵ A. S. Barker, Jr. u. R. Loudon, Rev. Mod. Phys. **44**, 18 [1972].
- ¹⁶ F. de Martini, Light Scattering in Solids, M. Balkanski, ed., Flammarion, Paris 1971, p. 201.
- ¹⁷ L. Merten, Festkörperprobleme XII, Verlag Vieweg, Braunschweig 1972, p. 343.
- ¹⁸ J. Wenk u. L. Merten, wird bei Z. Naturforsch. eingereicht.