

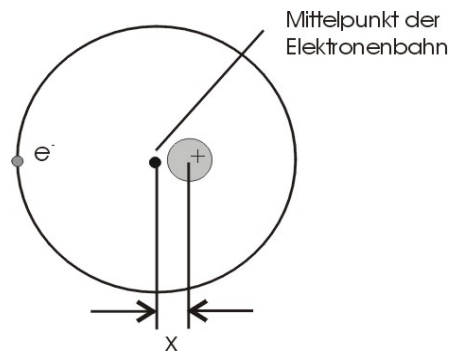
2. Nichtlineare Polarisierung

Die Polarisierung ist die Summe der induzierten Dipole pro Volumen, die durch Auslenkung der Elektronenwolke relativ zum viel schwereren Kern in einem äußeren elektrischen Feld erfolgt. Im linearen Fall bewirkt ein vergleichsweise kleines Feld kleine harmonische Auslenkungen. Im nichtlinearen Fall erfolgen große Auslenkungen, die nicht mehr proportional zum verursachenden elektrischen Feld sind.

Das lineare Modell eines elastisch gebundenen Elektrons beschreibt die lineare Optik sehr gut, z.B. die Dispersionseigenschaften $n(\omega)$

2.1 Elektronischer Oszillator (linearer Fall)

Wir betrachten einen eindimensionalen elektronischen Oszillator



$E(t)$: äußeres Feld
 $x(t)$: Auslenkung

Mit der rücktreibenden Kraft $F(t) = -k x(t)$ und der Dämpfung $\sigma \dot{x}(t)$ des Oszillators lautet die Bewegungsgleichung des Elektrons mit der Masse m

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \sigma \frac{dx(t)}{dt} + \frac{k}{m} x(t) = -\frac{e}{m} E(t)$$

Für das Feld E und die Auslenkung x gilt der Ansatz

$$E(t) = \text{Re}(E_0 \exp(i\omega t))$$

$$x(t) = \text{Re}(x_0 \exp(i\omega t))$$

Die Größe der Amplitude x_0 hängt von der Frequenz ω ab, genau genommen vom Abstand $(\omega - \omega_0)$ von der Resonanzfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

Einsetzen des Ansatzes in die Differentialgleichung führt auf

$$-\omega^2 x_0(\omega) + i\omega\sigma(\omega) + \omega_0^2 x_0(\omega) = -\frac{e}{m} E_0$$

$$\Leftrightarrow (\omega_0^2 - \omega^2) x_0(\omega) + i\omega\sigma x_0(\omega) = -\frac{e}{m} E_0$$

Für die Amplitude erhält man damit

$$x_0(\omega) = \frac{-(e/m)E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\sigma}$$

Im Bereich der Resonanz ($\omega \approx \omega_0$) gilt die Näherung

$$\begin{aligned} \omega_0^2 - \omega^2 &= (\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega) \\ \Rightarrow x_0(\omega \approx \omega_0) &= \frac{-(e/m)E_0}{2\omega_0(\omega_0 - \omega) + i\sigma\omega_0} \end{aligned}$$

Das Dipolmoment eines einzelnen Elektrons lautet

$$\mu(t) = -ex_0(t)$$

Die zugehörige Polarisierung bei N Oszillatoren pro Volumen ist

$$\begin{aligned} P(t) &= \text{Re}(P_0(\omega) \exp(i\omega t)) \\ P_0(\omega) &= -Nex_0(\omega) \Big|_{(\omega \approx \omega_0)} \left(\frac{Ne^2/m}{2\omega_0(\omega_0 - \omega) + i\omega_0\sigma} \right) E_0 \end{aligned}$$

Die Suszeptibilität χ beschreibt den Zusammenhang von Polarisierung und elektrischem Feld

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega)$$

bzw.
$$P_0(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E_0(\omega)$$

Nahe der Resonanz ω_0 gilt dann

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(2\omega_0(\omega_0 - \omega) + i\omega_0\sigma)}$$

oder allgemein

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0((\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\sigma)}$$

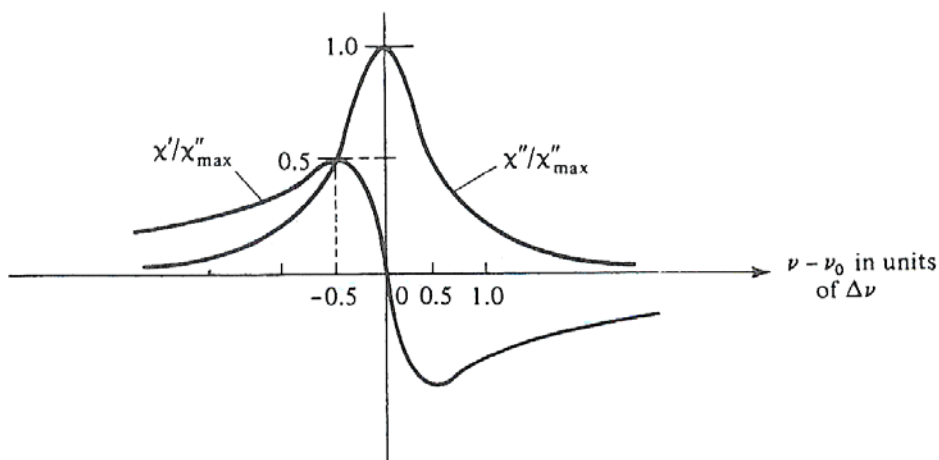
Hieraus folgt unmittelbar, dass χ komplex ist

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad \text{mit } (\chi', \chi'' \in \mathfrak{R}) \\ \Rightarrow P(t) &= \text{Re}(\varepsilon_0 \chi(\omega) E_0 \exp(i\omega t)) \\ &= \varepsilon_0 E_0 \chi'(\omega) \cos(\omega t) + \varepsilon_0 E_0 \chi''(\omega) \sin(\omega t) \end{aligned}$$

Der Anteil proportional zu χ' beschreibt eine Polarisierung, die in Phase mit dem elektrischen Feld ist, so dass kein Energieübertrag erfolgt. Dagegen ist für den Anteil χ'' die Polarisierung um $\pi/2$ gegen das verursachende elektrische Feld verschoben; damit kommt es zur Absorption von Strahlung und einem Energieübertrag auf das Dielektrikum. Nahe der Resonanz ($\omega \approx \omega_0$) gilt

$$\chi'(\omega) = \left(\frac{N e^2}{m \omega_0 \sigma \epsilon_0} \right) \frac{2(\omega_0 - \omega) / \sigma}{1 + 4(\omega - \omega_0)^2 / \sigma^2} \quad \text{Dispersionskurve}$$

$$\chi''(\omega) = \left(\frac{N e^2}{m \omega_0 \sigma \epsilon_0} \right) \frac{1}{1 + 4(\omega - \omega_0)^2 / \sigma^2} \quad \text{Lorentzkurve}$$



Die Größen von χ' (proportional zum Brechungsindex) und χ'' (proportional zur Absorption) sind über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{PV} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad , \quad \chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{PV} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Hier meint PV den Hauptwert (Prinzipal Value) des Integrals, berücksichtigt also die Polstelle des Integranden bei $\omega = \omega'$ (Cauchy-Hauptwert). Die Kramers-Kronig-Relationen sind von Bedeutung für die Berechnung der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ bzw. des Brechungsindex $n(\omega)$ aus der Messung der Absorptionskurve $\alpha(\omega')$ über einen großen Bereich ω' .

2.2 Optische Suszeptibilität

Es ist die Frage zu klären, wie sich die Resonanz bei ω_0 auf die Ausbreitung der elektromagnetischen Welle auswirkt

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} + \vec{P}_{\text{trans}} = \underbrace{\epsilon \epsilon_0 \vec{E}}_{\text{alle übrigen Resonanzen}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}}_{\text{Resonanz bei } \omega = \omega_0}$$

$$\Rightarrow \vec{D} = \epsilon_0 \underbrace{(\epsilon + \chi(\omega))}_{\epsilon'(\omega)} \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon'(\omega) \vec{E}$$

Betrachtet wird eine Welle mit $E(z,t) = \text{Re}(E_0 \exp(i\omega t - ik'z))$ und der Wellenzahl

$$\begin{aligned}
 k' &= \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega)} = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon + \chi(\omega)} \\
 &= \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon} \sqrt{1 + \frac{\chi(\omega)}{\varepsilon}} && \chi(\omega)/\varepsilon \ll 1 \\
 &= \underbrace{\omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} n}_k \left(1 + \frac{1}{2n^2} \chi(\omega) \right) && \sqrt{\varepsilon} \equiv n \\
 &= k \left(1 + \frac{1}{2n^2} \chi'(\omega) - \frac{i}{2n^2} \chi''(\omega) \right) && \chi = \chi' - i\chi'' \\
 &= k + \Delta k + i\gamma/2
 \end{aligned}$$

Als Resultat erhält man, dass die Welle eine Absorption γ sieht sowie eine zusätzliche Phasenverschiebung Δk :

$$\begin{aligned}
 \Delta k &= \frac{k}{2n^2} \chi'(\omega) \quad , \quad \gamma = -\frac{k}{n^2} \chi''(\omega) \\
 \Rightarrow E(z,t) &= \text{Re}(E_0 \exp(i\omega t - i(k + \Delta k)z) \exp(\gamma z/2))
 \end{aligned}$$

Hier ist $\gamma = -\alpha$ der Absorptionskoeffizient

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{cn\varepsilon_0}{2} |E|^2 \quad \text{mit} \quad |E|^2 = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \\
 \Rightarrow I(z) &= \underbrace{\frac{cn\varepsilon_0}{2} |E_0|^2}_{I_0} \exp(\gamma z) = I_0 \exp(-\alpha z)
 \end{aligned}$$

Dies ist das Lambert-Beer-Gesetz der Absorption.

2.3 Physikalischer Ursprung nichtlinearer optischer Effekte

Die Polarisierung durch Lichtwellen in dielektrischen Kristallen beruht fast ausschließlich auf den schwach geladenen äußeren Valenzelektronen

$$P(t) = -Nex(t)$$

Hier ist N die Dichte der Valenzelektronen und x die Auslenkung der Elektronen aus der Gleichgewichtslage. Die Form des Energiepotentials $V(x)$ der Elektronen entspricht der Symmetrie der Kristalle. Für symmetrische Kristalle ist V daher eine symmetrische Funktion

$$V(x) = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 + \frac{m}{4} B x^4 + \underbrace{\dots}_{\text{höhere Ordnungen}}$$

Hier ist B eine Konstante und ω_0 ist die Resonanzfrequenz des elektronischen Oszillators.

Für die rücktreibende Kraft gilt

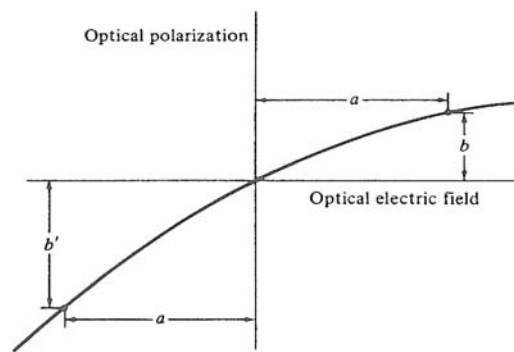
$$F(x) = -\frac{\partial}{\partial x} V(x) = -m\omega_0^2 x - mBx^3 - \dots$$

In Kristallen ohne Inversionszentrum enthält das Potential nur ungerade Terme in x

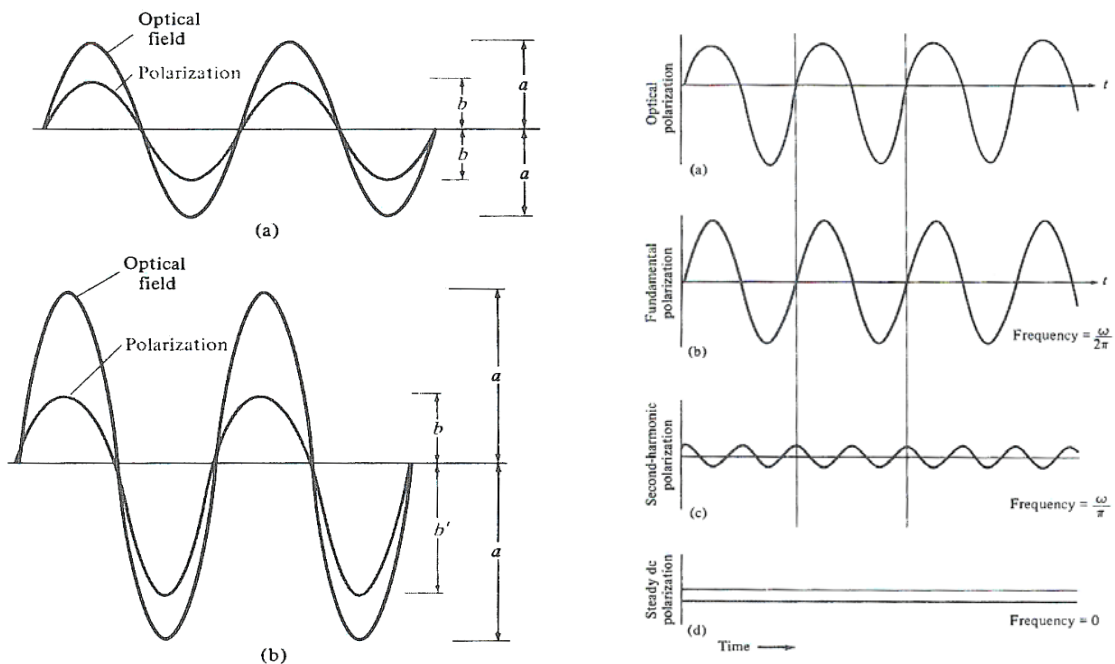
$$V(x) = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 + \frac{m}{3} D x^3 + \underbrace{\dots}_{\text{höhere Ordnungen}}$$

$$\Rightarrow F(x) = -m\omega_0^2 x - mDx^2 - \dots$$

Die Konstanten B und D sind ein Maß für die Größe der Nichtlinearitäten. Das Koordinatensystem sei so gewählt dass $D > 0$ gilt. Eine positive Auslenkung ($x > 0$) bewirkt eine größere absolute rücktreibende Kraft, eine negative Auslenkung ($x < 0$) dagegen eine kleinere absolute rücktreibende Kraft. Die Kraft durch das elektrische Feld auf das Elektron sei positiv ($F = -eE$, also $E < 0$); dies bedeutet entsprechend eine größere Polarisierung. Ist die Kraft negativ ($E > 0$), so erhält man eine kleinere Polarisierung.



An den Kristall wird ein optisches elektrisches Feld $E(t) = \text{Re}(E_0 \exp(i\omega t))$ angelegt mit der optischen Kreisfrequenz ω und der Amplitude $a \equiv E_0$.



Eine Fourier-Analyse (rechte Abbildung) der Polarisierung $P(t)$ zeigt Anteile mit den Frequenzen Null, ω und 2ω . Der Zusammenhang von nichtlinearer Polarisierung $P^{(2\omega)}$ und dem optischen elektrischen Feld $E^{(\omega)}$ folgt aus der Bewegungsgleichung des Elektrons

$$F = m \ddot{x}$$

$$\frac{d^2}{dt^2} + \sigma \frac{d}{dt} + \omega_0^2 x(t) + D x^2(t) = -\frac{e E_0^{(\omega)}}{2m} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))$$

mit dem elektrischen Feld $E(t) = E_0^{(\omega)} \cos(\omega t) = 1/2 E_0^{(\omega)} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))$, dem Dämpfungsterm $F_R = -m\sigma \dot{x}$ und der rücktreibenden Kraft $F = -dV/dx = -\omega_0^2 x + D x^2$. Für die Auslenkung $x(t)$ macht man den Ansatz

$$x(t) = \frac{1}{2} (q_1 \exp(i\omega t) + q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.)$$

In dieser Darstellung wird der statische Anteil für $\omega = 0$ nicht berücksichtigt; dies hat jedoch keine Auswirkungen auf das Ergebnis. Einsetzen in die Differentialgleichung liefert

$$\begin{aligned} & -\frac{\omega^2}{2} (q_1 \exp(i\omega t) + c.c.) - 2\omega^2 (q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.) + \frac{i\omega\sigma}{2} (q_1 \exp(i\omega t) - c.c.) \\ & + i\omega\sigma (q_2 \exp(2i\omega t) - c.c.) + \frac{\omega_0^2}{2} (q_1 \exp(i\omega t) + q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.) \\ & + \frac{D}{4} (q_1^2 \exp(2i\omega t) + q_2^2 \exp(4i\omega t) + q_1 q_1^* + q_2 q_2^* + 2q_1 q_2 \exp(3i\omega t) + 2q_1 q_2^* \exp(-i\omega t) + c.c.) \\ & = \frac{-e E_0^{(\omega)}}{2m} (\exp(i\omega t) + c.c.) \end{aligned}$$

Diese Gleichung gilt für alle Zeiten t , also sind die Koeffizienten für Oszillationen mit den Frequenzen ω und 2ω jeweils gleich (Koeffizientenvergleich). Terme mit ω ergeben

$$-\frac{\omega^2}{2} q_1 + \frac{i\omega\sigma}{2} q_1 + \frac{\omega_0^2}{2} q_1 + \frac{D}{4} 2q_1^* q_2 = \frac{-e E_0^{(\omega)}}{2m}$$

Eine berechtigte Annahme ist, dass die Nichtlinearität klein sei, dass also gilt

$$|D q_2| \ll \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \sigma^2}$$

Hieraus erhält man unmittelbar die lineare Auslenkung und die (lineare) Suszeptibilität

$$q_1 = -\frac{e E_0^{(\omega)}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\sigma}$$

$$\chi^{(\omega)} = \frac{N e^2}{m \epsilon_0 ((\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\sigma)}$$

Für den Vergleich der Terme 2ω erhält man

$$-2\omega^2 q_2 + i\omega\sigma q_2 + \frac{\omega_0^2}{2} q_2 = -\frac{D}{4} q_1^2$$

$$q_2 = \frac{-De^2 (E_0^{(\omega)})^2}{2m^2 ((\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\sigma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 + 2i\omega\sigma)}$$

Die nichtlineare Polarisierung $P^{(2\omega)}(t)$ bei der Frequenz 2ω ist dann

$$P^{(2\omega)}(t) = -eN \frac{1}{2} (q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.) \equiv \frac{1}{2} (d^{(2\omega)} (E_0^{(\omega)})^2 \exp(2i\omega t) + c.c.)$$

mit dem nichtlinearen optischen Koeffizienten $d^{(2\omega)}$. Dieser hängt über die Beziehung $d^{(2\omega)} = \epsilon_0 \chi^{(2\omega)}$ mit der Suszeptibilität zweiter Ordnung zusammen.

Für die Amplitude der nichtlinearen Polarisierung $P_0^{(2\omega)}$ erhält man

$$P^{(2\omega)}(t) = \frac{1}{2} (P_0^{(2\omega)} \exp(2i\omega t) + c.c.)$$

$$P_0^{(2\omega)} = d^{(2\omega)} E_0^{(\omega)} E_0^{(\omega)}$$

Mit diesem Ergebnis lässt sich der nichtlineare Koeffizient $d^{(2\omega)}$ darstellen als

$$d^{(2\omega)} = -Neq_2 / (E_0^{(\omega)})^2$$

und mit Hilfe von

$$\chi^{(\omega)} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 ((\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\sigma)}$$

$$\chi^{(2\omega)} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 ((\omega_0^2 - (2\omega)^2) + i(2\omega)\sigma)}$$

$$d^{(2\omega)} = \frac{mD (\chi^{(\omega)})^2 \chi^{(2\omega)} \epsilon_0^3}{2N^2 e^3}$$

Diese Gleichung verknüpft $d^{(2\omega)}$ mit den linearen Suszeptibilitäten $\chi^{(\omega)}$ und $\chi^{(2\omega)}$ und dem nichtlinearen Koeffizienten D . Dies erlaubt die theoretische Vorhersagen von $d^{(2\omega)}$.

2.4 Tensorcharakter nichtlinearer optischer Effekte

Bisher wurde der Zusammenhang von Polarisation und elektrischem Feld skalar behandelt. In anisotropen Kristallen ist der Tensorcharakter der Suszeptibilität zu berücksichtigen; somit lautet die Schreibweise z.B. für die x -Komponenten von $P_0^{(2\omega)}$

$$\begin{aligned} P_{0,x}^{(2\omega)} &= d_{xxx}^{(2\omega)} E_{0,x}^{(\omega)} E_{0,x}^{(\omega)} + d_{xyy}^{(2\omega)} E_{0,y}^{(\omega)} E_{0,y}^{(\omega)} + d_{xzz}^{(2\omega)} E_{0,z}^{(\omega)} E_{0,z}^{(\omega)} \\ &\quad + 2d_{xzy}^{(2\omega)} E_{0,z}^{(\omega)} E_{0,y}^{(\omega)} + 2d_{xzx}^{(2\omega)} E_{0,z}^{(\omega)} E_{0,x}^{(\omega)} + 2d_{xxy}^{(2\omega)} E_{0,x}^{(\omega)} E_{0,y}^{(\omega)} \\ &= \sum_{j,k=x,y,z} d_{x,jk}^{(2\omega)} E_{0,j}^{(\omega)} E_{0,k}^{(\omega)} \end{aligned}$$

Die allgemeine Schreibweise lautet

$$P_i^{(2\omega)} = \sum_{j,k=x,y,z} d_{ijk}^{(2\omega)} E_{0,j}^{(\omega)} E_{0,k}^{(\omega)}$$

Betrachtet man ein Umpolen des elektrischen Feldes der Form $E_0^{(\omega)} \rightarrow -E_0^{(\omega)}$ für den Fall eines zentrosymmetrischen Kristalls, so "sieht" das Feld denselben Kristall und damit gilt

$$-P_i^{(2\omega)} = \sum_{j,k} d_{ijk}^{(2\omega)} (-E_{0,j}^{(\omega)}) (-E_{0,k}^{(\omega)})$$

Diese Gleichung und die vorherige sind nur zu erfüllen für $d_{ijk}^{(2\omega)} = 0 \quad \forall_{i,j,k}$, d.h. zentrosymmetrische Kristalle zeigen keine Frequenzverdopplung.

Häufig benutzt man zur Darstellung von Tensorelementen kontrahierte Indizes der Form $(ijk) \rightarrow (il)$ und nutzt hierbei weiter die Symmetrie $d_{ijk} = d_{ikj}$ aus. Die letzten beiden Indizes werden dabei nach folgender Vorschrift zusammengefasst

$$\begin{array}{lll} 11 \rightarrow 1 & 22 \rightarrow 2 & 33 \rightarrow 3 \\ 23, 32 \rightarrow 4 & 13, 31 \rightarrow 5 & 12, 21 \rightarrow 6 \end{array}$$

also z.B. $d_{311} \rightarrow d_{31}$, $d_{222} \rightarrow d_{22}$ und $d_{131} \rightarrow d_{15}$.

Durch die Kristallsymmetrie (z.B. Spiegelebenen oder Drehachsen) reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Elemente des Tensors \hat{d} , d.h. es gibt eine Anzahl Elemente mit $d_{ijk} = 0$ und meist nur wenige von Null verschiedene Koeffizienten. Häufig findet man besonders große Werte für die Nichtdiagonalelemente des \hat{d} -Tensors.

Table 8-1 The Nonlinear Optical Coefficients of a Number of Crystals*

Crystal	$d_{ijk}^{(2\omega)}$ in Units of $1/9 \times 10^{-22}$ MKS
LiIO ₃	$d_{15} = 4.4$
NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP)	$d_{36} = 0.45$ $d_{14} = 0.50 \pm 0.02$
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$d_{36} = 0.45 \pm 0.03$ $d_{14} = 0.35$
KD ₂ PO ₄	$d_{36} = 0.42 \pm 0.02$ $d_{14} = 0.42 \pm 0.02$
KH ₂ AsO ₄	$d_{36} = 0.48 \pm 0.03$ $d_{14} = 0.51 \pm 0.03$
Quartz	$d_{11} = 0.37 \pm 0.02$
AlPO ₄	$d_{11} = 0.38 \pm 0.03$
ZnO	$d_{33} = 6.5 \pm 0.2$ $d_{31} = 1.95 \pm 0.2$ $d_{15} = 2.1 \pm 0.2$
CdS	$d_{33} = 28.6 \pm 2$ $d_{31} = 30 \pm 10$ $d_{36} = 33$
GaP	$d_{14} = 80 \pm 14$
GaAs	$d_{14} = 72$
BaTiO ₃	$d_{33} = 6.4 \pm 0.5$ $d_{31} = 18 \pm 2$ $d_{15} = 17 \pm 2$
LiNbO ₃	$d_{15} = 4.4$ $d_{22} = 2.3 \pm 1.0$
Te	$d_{11} = 517$
Se	$d_{11} = 130 \pm 30$
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	$d_{33} = 10.4 \pm 0.7$ $d_{32} = 7.4 \pm 0.7$
Ag ₃ AsS ₃ (proustite)	$d_{22} = 22.5$ $d_{36} = 13.5$
CdSe	$d_{31} = 22.5 \pm 3$
CdGeAs ₂	$d_{36} = 363 \pm 70$
AgGaSe ₂	$d_{36} = 27 \pm 3$
AgSbS ₃	$d_{36} = 9.5$
ZnS	$d_{36} = 13$

*Some authors define the nonlinear coefficient d by $P = \epsilon_0 d E^2$ rather than by the relation $P = d E^2$ used here.