

SUMMARY

Spontaneous Raman scattering is an inelastic light scattering process that is characterized by the fact that the frequency difference between the incident and scattered radiation is independent on the frequency of the incident radiation. The energy difference between the incident and scattered photons is used for the excitation of one (or several) degrees of freedom (modes) of the material under study, which are then said to be Raman-active.

Since the invention of the laser the related technique of stimulated Raman scattering (SRS) became experimentally available. For a stimulated Raman experiment two laser beams are focused in a (transparent) sample. When the frequency difference between both lasers matches the eigenfrequency of a Raman-active mode, the beam with the lowest frequency, here denoted as "red", gains in intensity while the intensity of the beam with the highest frequency, denoted as "yellow", decreases after passage through the sample.

In chapter 1 several different theoretical approaches to stimulated Raman scattering and other nonlinear optical techniques are presented to give our experiments a broad theoretical basis.

In all our experiments we make use of two mode-locked dye lasers, which are synchronously pumped by one actively-mode-locked Argon-ion laser. The two dye lasers, which are tunable in frequency, produce pulses of typically 5 ps pulse width with a repetition rate of 82 MHz. After splitting and recombining the two laser beams, synchronized pairs of pulses are formed each consisting of one red pulse and one yellow pulse. When the frequency difference between the lasers fits the eigenfrequency of a Raman-active mode, each of these pairs can excite this mode. Using one pair to pump and a second pair to probe the Raman-active excitation, after a variable delay, its dynamics can be studied directly in the time domain. This technique is called time-resolved stimulated Raman scattering (TSRS). All materials studied up to now (CS_2 , C_6H_6 , diamond) showed an exponential decay in time, being related to the transverse relaxation time T_2 . Spontaneous Raman scattering yields similar information, the techniques are complementary and both have their pros and cons.

In chapter 2 stimulated Raman scattering is treated from an experimental point of view. As there are only a few TSRS setups in the whole world and I was the first in our group to develop this optical experiment, the technique itself gets a lot of attention. The interpretation of the

time-resolved measurements is not simple because other nonlinear effects, besides TSRS, are observable. They are denoted as the electronic contribution and the Kerr effect and result both in an intensity-dependence of the index of refraction of the material under study.

In chapter 3 the possible saturation of a Raman transition is considered. For this purpose the excited-state population is calculated and the intensities necessary for a "Raman echo" experiment are evaluated.

Although TSRS is reasonably well suited for the study of thin dielectric layers, signals produced by layers thinner than $0.1\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ are hardly detectable with our setup. One of the reason we started investigating surface plasmons (SP) is their capability to enhance this signal strength.

A surface plasmon is an electro-magnetic (EM) excitation bound to a metal-dielectric interface that travels almost at the speed of light along the interface. SP can be excited with the so-called Kretschmann geometry, consisting of a thin metal film evaporated onto a (glass) substrate with a dielectric, denoted as medium 3, on top. At certain angles, a light beam, coming through the glass, can excite SP at the metal-medium 3 interface.

In chapter 4 some characteristics of SP are described as well as an experiment we have performed to study their dynamics. In this "pump-probe" experiment a (first) yellow pulse creates SP and the metal film is heated due to SP decay resulting in a change in reflectivity of a (second) red probe pulse. The possibility to measure changes in reflectivity of 10^{-7} enabled us to observe the 50 fs decay of the SP, the subsequent (ns) diffusion of heat into the substrate and the (ps) acoustic oscillations that were produced by the acoustic phonons generated through SP decay.

The local EM field associated with SP can be far greater than the incident EM field. One therefore expects the stimulated Raman scattering, as well as other nonlinear effects to be "surface-enhanced" when these effects are observed with the help of SP. In the first part of chapter 5 calculations are presented to determine the signal strength in a surface-enhanced SRS experiment. While trying to perform this experiment we observed a number of new and interesting effects, being described in the second part of chapter 5. Apart from (local) superheating ($>40\text{ }^{\circ}\text{C}$), bistability of the reflectivity, self-trapping of SP and (ns) diffusion of heat into medium 3 could be observed. In conclusion SP are very sensitive local probes of all kind of properties at metal-dielectric interfaces.

SAMENVATTING

Spontane Raman-verstrooiing is een inelastisch licht-verstrooiings proces dat gekenmerkt wordt door het feit dat het frequentieverschil tussen het inkomende en het verstrooide licht onafhankelijk is van de frequentie van eerstgenoemde. Het energieverval tussen de inkomende en verstrooide fotonen wordt benut voor de excitatie van één (of meerdere) vrijheidsgraden (modes) van het te onderzoeken materiaal, die dan Raman-actief genoemd worden.

De aanverwante techniek van gestimuleerde Raman-verstrooiing (SRS) werkt als volgt: In een SRS experiment worden twee laserbundels gefocusseerd in een transparant materiaal. Wanneer het frequentieverschil tussen beide lasers overeenkomt met de eigenfrequentie van een Raman-actieve mode, zal de intensiteit van de bundel met de laagste frequentie, hier "rood" genoemd, toenemen en zal de intensiteit van de bundel met de hoogste frequentie, hier "geel" genoemd, afnemen bij doorgang door het preparaat.

In hoofdstuk 1 worden, om onze experimenten theoretisch te ondersteunen, verschillende beschrijvingswijzen besproken van zowel gestimuleerde Raman-verstrooiing als van andere niet-lineaire optische technieken.

Alle experimenten zijn gedaan m.b.v. twee "fase-gekoppelde" kleurstof-lasers, die gelijktijdig door één fase-gekoppelde Argon-ion laser gepompt worden. Beide kleurstoflasers zijn verstembaar in kleur en produceren pulsen met een typische pulsbreedte van 5 ps en een herhaalfrequentie van 82 MHz. Hiermee maken we gesynchroniseerde pulsparen die bestaan uit een rode puls en een gele puls. Indien het frequentieverschil tussen beide lasers overeenkomt met de eigenfrequentie van een Raman-actieve mode, kan elk pulspaar deze mode aanslaan. Door met één paar deze mode te exciteren en vervolgens met een tweede paar de mate van excitatie te observeren kan men de dynamica van deze mode rechtstreeks meten. Deze techniek heet "tijdsopgeloste gestimuleerde Raman-verstrooiing" (TSRS). In de tot nu toe bestudeerde materialen (CS_2 , C_6H_6 , diamant) bleek het verval steeds exponentieel en kon het beschreven worden met de zogenoemde transversale relaxatietijd T_2 . Soortgelijke informatie kan verkregen worden uit spontane Raman-metingen. Beide technieken vullen elkaar aan en hebben hun eigen voor- en nadelen.

In hoofdstuk 2 wordt de experimentele kant van de gestimuleerde Raman-verstrooiing besproken. Er wordt veel aandacht besteed aan de techniek zelf, aangezien er slechts enkele TSRS opstellingen in de wereld zijn en ik de eerste in onze groep ben die deze techniek ontwikkelt heeft. De tijdsopge-

loste metingen zijn soms moeilijk te interpreteren aangezien, behalve TSRS, ook andere niet-lineaire effecten bijdragen. Deze worden aangeduid als de "electronische bijdrage" en het "Kerr-effect" en resulteren beide in een intensiteits-afhankelijkheid van de brekingsindex van het bestudeerde medium.

In hoofdstuk 3 wordt de mogelijkheid van verzadiging van de Raman-overgang behandeld. Hiervoor wordt zowel de bezetting van het aangeslagen niveau als de intensiteit nodig voor het maken van een "Raman echo" berekend.

Hoewel TSRS redelijk geschikt is om de dynamica van dunne diëlectrische lagen te bestuderen, blijkt onze opstelling ongeschikt voor de detectie van lagen dunner dan 0.1-1 μm . Dit was één van de redenen waarom we oppervlakte-plasmonen (SP) zijn gaan bestuderen.

Een oppervlakte-plasmon is een electro-magnetische (EM) golf die gebonden is aan de grenslaag tussen een metaal en een diëlectricum en bijna met de lichtsnelheid langs deze grenslaag beweegt. SP kunnen gecreëerd worden in de Kretschmann-geometrie, bestaande uit een dunne metaallaag opgedampt op een (glazen) ondergrond met een diëlectricum, aangeduid als "medium 3", er bovenop. Onder de zogenoemde "plasmonhoek" kan een lichtbundel vanuit het glas SP aanslaan op de (metaal-medium 3) grenslaag.

Hoofdstuk 4 behandelt enkele eigenschappen van SP. Hier wordt ook een "excitatie-observatie" experiment beschreven dat als volgt werkt: Een (eerste) gele puls creëert SP die vervallen en het metaal verhitten. Als gevolg hiervan zal een (tweede) rode observatie puls op een iets andere manier worden gereflecteerd. De mogelijkheid om veranderingen van 10^{-7} in reflectiviteit te meten stelde ons in staat om zowel het 50 fs verval van de SP te bestuderen als de daaropvolgende (ns) warmtediffusie in de glazen ondergrond en de (ps) geluidsgolf, beide geproduceerd via SP verval.

Het locale EM veld behorende bij de SP kan veel groter zijn dan het inkomende EM veld. Hierdoor verwacht men dat gestimuleerde Raman verstrooiing en andere niet-lineaire effecten op de grenslaag versterkt zullen worden. Het eerste deel van hoofdstuk 5 beschrijft een berekening van de verwachte "oppervlakte-versterking". Het tweede deel van hoofdstuk 5 beschrijft de nieuwe interessante verschijnselen die we gemeten hebben toen we een oppervlakte-versterkt SRS experiment uitvoerden. Deze omvatten (locale) oververhitting ($>40\text{ }^{\circ}\text{C}$), bistabiliteit van het reflectievermogen, "zelf opsluiking" van SP en (ns) warmtediffusie naar medium 3. Ik concludeer dat m.b.v. oppervlakte-plasmonen allerlei eigenschappen van een metaal-diëlectricum grenslaag op zeer gevoelige wijze kunnen worden gemeten.

POPULAIRE SAMENVATTING

Spectroscopie is de tak van de natuurkunde die de wisselwerking tussen licht en moleculen bestudeert. Moleculen zijn de bestanddelen waaruit elk materiaal is opgebouwd. Vroeger werden bij optisch onderzoek lampen als lichtbron gebruikt. Sinds de uitvinding van de laser in 1960 gebruikt men meestal laserlicht, omdat dit geconcentreerd is in een nauwe bundel van meestal hoge intensiteit. Bovendien heeft het laserlicht meestal 'één' kleur die met geen enkele andere kleur is vermengd.

Bij een lage lichtintensiteit is het gedrag van de moleculen lineair. Dit betekent dat een verdubbeling van de lichtintensiteit een twee maal zo grote reactie geeft. Bij hoge intensiteiten blijkt dit niet meer het geval te zijn en treden de zogenoemde niet-lineaire optische effecten op. Deze effecten zijn om twee redenen interessant.

Natuurkundig gezien zijn niet-lineaire optische effecten interessant vanwege het simpele feit dat ze optreden en nog niet nauwkeurig zijn bestudeerd. Wetenschappelijk onderzoek is altijd gericht op het bestuderen van verschijnselen die nog niet volledig begrepen zijn. Onderzoekers proberen, door middel van experimenten, kennis te vergaren over de optredende processen. Zuiver wetenschappelijk onderzoek is enkel en alleen gericht op het vergaren van kennis. Toepassing van de verkregen resultaten is niet noodzakelijk om het onderzoek te rechtvaardigen.

Een tweede reden voor de interesse in de niet-lineaire optica is toch de duidelijke aanwezigheid van toepassingsgebieden, bijvoorbeeld het toenemende gebruik van glasvezels voor communicatie-doeleinden. De hoge lichtintensiteiten in deze glasvezels, en de optredende niet-lineaire effecten, kunnen aanleiding geven tot storing en vervorming van de verzonden berichten. Dit vraagt nader onderzoek. Een ander toepassingsgebied betreft de ontwikkeling van optische computers. Deze kunnen berekeningen uitvoeren op basis van niet-lineaire optische effecten. Zulke computers kunnen in principe veel sneller werken dan de huidige elektronische computers.

Het onderzoek dat in dit proefschrift staat beschreven is zuiver wetenschappelijk gericht. De doelstelling was meer inzicht te krijgen in niet-lineaire optische processen. Onze kennis is na 4 jaren onderzoek inderdaad sterk toegenomen. Dit blijkt onder andere uit verschillende publikaties in internationale natuurkundige tijdschriften. Via deze publikaties kunnen onze resultaten ook door andere natuurkundigen

worden gebruikt.

Voor mijn onderzoek heb ik gebruik gemaakt van lasers die zeer korte lichtpuls^{en} geven. Met deze pulsen, die een pulsduur hebben van slechts 5 picoseconde (één picoseconde is een miljoenste van een miljoenste seconde), heb ik geprobeerd om de relaxatie van verschillende "vrijheidsgraden" te bestuderen. De vrijheidsgraden die ik heb bestudeerd zijn moleculaire vibraties in vloeistoffen en vaste stoffen en roostertrillingen in diamant.

De gebruikte techniek is steeds dezelfde en is een "aanslag-opvraag"-procedure. De eerste lichtpuls geeft de te onderzoeken vrijheidsgraad een tik. De aangeslagen trilling zal na verloop van tijd in sterkte verminderen. We noemen dit de relaxatie van de trilling. Als we net na de eerste puls een tweede lichtpuls door het materiaal sturen zal deze lichtelijk verstoord worden door de nog aanwezige trilling. Door nu het tijdsverschil tussen de eerste "aanslagpuls" en de tweede "opvraagpuls" te variëren kunnen we de relaxatie van de aangeslagen vrijheidsgraad direct meten. We noemen zo'n experiment dan tijds-opgelost.

De methode die we gebruiken om trillingen aan te slaan heet "gestimuleerde Raman verstrooiing". Als je een gele laserbundel op een materiaal richt blijkt er meestal niet alleen verstrooid geel licht maar ook een klein beetje rood licht af te komen. Als je een groene laserbundel gebruikt blijkt meestal ook een beetje geel licht geproduceerd te worden. De lichtenergie die via deze verstrooiing verdwijnt veroorzaakt de trillingen in het materiaal. Dit effect is genoemd naar zijn ontdekker, de Indiër Sir Chandradekhara Raman. Het woord "gestimuleerd" houdt verband met het feit dat het Raman effect ook optreedt wanneer je zowel geel als rood licht aanbiedt. In dat geval resulteert het Raman effect in een versterking van de doorgelaten rode bundel en een verzwakking van de doorgelaten gele bundel. Bij gestimuleerde Raman verstrooiing bestaan zowel de eerderbeschreven aanslagpuls als de opvraagpuls feitelijk uit een "pulspaar" van een gele en een rode puls.

In hoofdstuk 1 worden diverse niet-lineaire optische theorieën behandeld, waarbij de nadruk natuurlijk op gestimuleerde Raman verstrooiing ligt. In hoofdstuk 2 worden de gebruikte apparaten en meettechnieken globaal beschreven. Tevens worden hier de belangrijkste tijdsopgeloste resultaten, verkregen met de "aanslag-opvraag" procedure, gepresenteerd. Behalve het

Raman effect zijn nog twee andere effecten zichtbaar: de "electronische bijdrage" en het "Kerr-effect". In hoofdstuk 3 wordt nader ingegaan op de vraag hoe sterk het systeem bij gestimuleerde Raman verstrooiing door de lichtpulsen wordt verstoord. Bovendien staat in hoofdstuk 3 de aanverwante techniek van "coherente anti-Stokes Raman verstrooiing (CARS)" beschreven. De resultaten verkregen met deze techniek worden vergeleken met de resultaten verkregen met behulp van gestimuleerde Raman verstrooiing.

Voor het bestuderen van optische verschijnselen op of in de buurt van oppervlakken blijkt het gebruik van oppervlakte-plasmonen van essentieel belang. Een oppervlakte-plasmon kan beschouwd worden als licht dat gevangen is op de grenslaag van een metaal en een ander materiaal. Voor de experimenten maken we gebruik van een glazen prisma, waarop we een zeer dunne laag (met een dikte van 50 miljoenste millimeter) zilver dampen. Oppervlakte-plasmonen kunnen nu geproduceerd worden met een laserbundel die onder een bepaalde hoek door het glas heen op de zilverlaag gericht staat. De details van zo'n experiment zijn beschreven in hoofdstuk 4. Bovendien worden in hoofdstuk 4 enkele experimenten genoemd die we verricht hebben om het gedrag van oppervlakte-plasmonen nader te bestuderen.

Allereerst hebben we geprobeerd de levensduur van deze oppervlakte-plasmonen te meten. Omdat ze korter leven dan onze lichtpulsen konden we jammer genoeg geen gebruik maken van de aanslag-opvraag techniek. Toch konden we hun levensduur bepalen. Oppervlakte-plasmonen staan niet stil, maar reizen bijna met de lichtsnelheid langs het zilveroppervlak. Door de laserbundels heel scherp te focuseren (tot op 5 duizendste van een millimeter) en de opvraagbundel te verplaatsen ten opzichte van de aanslagbundel konden we kijken hoe groot de afstand is die de oppervlakte-plasmonen gemiddeld aflegden voordat ze uiteenvielen. Omdat we hun snelheid kunnen berekenen konden we zo hun gemiddelde levensduur bepalen.

Bij vertraging van de opvraagpuls ten opzichte van de aanslagpuls bleek het signaal toch zwakker te worden. Onze interpretatie is dat we, in dat experiment, met de aanslag-opvraag techniek keken naar de vervalsprodukten van de oppervlakte-plasmonen. Dit verval bleek onder andere een schokgolf in de zilverlaag te produceren. Verder bleek de zilverlaag gedurende korte tijd iets opgewarmd te worden door de aanslagpuls. Deze warmte lekte echter snel (5 miljardste van een seconde) weg naar het glazen prisma.

Oppervlakte-plasmonen kunnen prima gebruikt worden voor het bestuderen van optische effecten op of in de buurt van een oppervlak. Ze zitten als het ware vast aan dit oppervlak en hebben een hele sterke wisselwerking met moleculen in de buurt van dit oppervlak. In het eerste deel van hoofdstuk 5 wordt de sterkte van deze wisselwerking uitgerekend. In het tweede deel van hoofdstuk 5 wordt een experiment beschreven waarmee we geprobeerd hebben gestimuleerde Raman verstrooiing met behulp van oppervlakte-plasmonen te meten. Dit is tot nog toe niet gelukt, maar we hebben wel diverse andere nog onbekende en interessante effecten ontdekt. Onze metingen wijzen onder andere uit dat de temperatuurstijging ten gevolge van het verval van oppervlakte-plasmonen aanzienlijk is en kan oplopen tot 100 °C. Deze temperatuursverhoging blijkt grote invloed te hebben op het gedrag van de oppervlakte-plasmonen. Ook blijkt dat de vloeistof die we voor deze metingen boven het zilver hadden aangebracht veel heter kan worden dan de temperatuur waarop het doorgaans kookt. De vloeistof kan zelfs tot meer dan 40 °C boven het normale kookpunt worden oververhit!

Het onderzoek dat in dit proefschrift staat beschreven is uitgevoerd in het kader van een beleidsruimte van de stichting "Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM)". Dit is een landelijke stichting die met overheidsgelden het wetenschappelijk onderzoek in Nederland stimuleert. Iedereen kan in principe een aanvraag voor financiering van een projekt indienen, maar een commissie van "wijze" natuurkundigen beslist uiteindelijk welke aanvragen gehonoreerd worden. Ons onderzoek past goed in het Nederlandse natuurkundebeleid. In 1983 kreeg het een financiële bijdrage van de stichting FOM toegewezen. Gelukkig betekent mijn promotie niet het einde van dit onderzoek. Het wordt (zelfs nu al) voortgezet door een "nieuwe" assistent in opleiding (a.i.o.), te weten Rogier Groeneveld.