11

К теории комбинационного рассеяния, усиленнного наконечником (TERS) в двумерных материалах

© Д.М. Баско

Национальный центр научных исследований и Университет Гренобль-Альпы,
Гренобль, Франция

email: denis.basko@lpmmc.cnrs.fr

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.
В окончательной редакции 08.07.2024 г.
Принята к публикации 29.07.24 г.

Рассматрено комбинационное рассеяние, усиленнное наконечником (TERS), на фононах в двумерных материалах типа графена или дихалькогенидов переходных металлов. Основное внимание уделено вопросу о том, какую именно информацию о фононах на ненулевых волновых векторах можно извлечь из зависимости спектра комбинационного рассеяния от положения наконечника по отношению к образцу. Показано, что для однофононного нерезонансного рассеяния измеряемой величиной является свёртка по волновому вектору от спектральной функции фонона с интегральным ядром, которое определяется геометрией и диэлектрическими свойствами всей структуры. Явный вид этого интегрального ядра вычислен в простейшей модели, где наконечник представлен точечным поляризуемым диполем.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, TERS, спектральная функция.

DOI: 10.61011/OS.2024.08.59032.6873-24

Введение

Теоретическое изучение оптических свойств низкоразмерных структур было начато в пионерской работе В.М. Аграновича и О.А. Дубовского [1]. Опередив своё время на десятилетия, эта работа стала актуальной ближе к концу XX века, когда развитие нанотехнологий позволило выращивать структуры с наперёд заданными свойствами [2,3]. Уже в XXI веке, сильнейшим толчком к развитию оптики низкоразмерных структур послужило выделение двумерных монослоёв графена [4] и дихалькогенидов переходных металлов [5,6]. Одним из важных оптических методов изучения двумерных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния, главным образом, на фононах [7].

Для трансляционно инвариантных образцов закон сохранения импульса в плоскости образца накладывает ограничение на суммарный импульс возбуждений, испущенных или поглощённых в материале при комбинационном рассеянии в его стандартной версии: поскольку импульс фотона пренебрежимо мал по сравнению с любыми характерными масштабами в твёрдом теле, полный импульс возбуждений материала можно считать равным нулю. Ситуация может существенно измениться, когда рассеяние происходит в присутствии острого металлического наконечника, усиливающего локальное поле фотона. Если поле меняется на пространственных масштабах порядка атомных [8,9], то становится возможным зондировать возбуждения с существенно ненулевыми импульсами, что особенно важно в случае рассеяния на одном оптическом фононе.

Ещё одним преимуществом комбинационного рассеяния, усиленнного наконечником (TERS), является возможность менять расстояние z_{T} между наконечником и образцом в рамках одного эксперимента (в то время как в стандартной версии комбинационного рассеяния контрольными параметрами являются только частоты и поляризации падающего и рассеянного фотонов). Очевидно, что измеренная зависимость спектра от расстояния z_{T} [10] содержит информацию об испущенных фононах в образце. В теоретических работах [11,12] подробно изучена зависимость спектров TERS от геометрии эксперимента (в частности, от расстояния z_{T}), но так и не выяснен вопрос, какая именно величина, связанная с фононом, определяет спектр TERS и как восстановить эту величину по измеренной зависимости спектра от расстояния z_{T}.

В настоящей работе сформулирован ответ на этот вопрос для однофононного нерезонансного комбинационного рассеяния. Формально этот ответ выражен уравнениями (3) и (4). Искомой величиной оказывается спектральная функция фонона, зависящая от частоты ω и волнового вектора $\mathbf{q}$, включающая в себя как дисперсию, так и затухание фонона. Спектр TERS определяется свёрткой этой спектральной функции по $\mathbf{q}$ с неким интегральным ядром, которое получается из уравнений Максвелла для конкретной геометрии эксперимента и зависит от расстояния z_{T}. Зная измеренный спектр как функцию частоты и расстояния z_{T} и предположив изотропную зависимость спектральной функции от $\mathbf{q}$, можно в принципе восстановить последнюю путём обратной свёртки. Интегральное ядро сосчитано здесь в явном виде для простейшей модельной геометрии, в которой наконечник представлен точечным поляризуемым диполем.

Общие соотношения для нерезонансного однофононного рассеяния

Рассмотрим двумерный кристалл, расположенный в плоскости $z = 0$. Оптические фононы в таком кристалле можно описывать оператором фононного поля, состоящего из единственной скалярной компоненты $\hat{u}(\mathbf{r}_\parallel)$ в случае скалярных A_{1g}-фононов, или из двух компонент $\hat{u}_x(\mathbf{r}_\parallel)$, $\hat{u}_y(\mathbf{r}_\parallel)$ в случае вырожденных E_{2g}-фононов (например, в графене). Здесь $\mathbf{r}_\parallel = (x, y)$ обозначает координаты в плоскости кристалла. Трёхмерные фотоны описываются оператором электрического поля $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

Основной вклад в комбинационное рассеяние на фононах даёт процесс, в котором электронные возбуждения играют роль промежуточных состояний [13]. В случае нерезонансного однофононного рассеяния, когда энергии этих промежуточных состояний далеки от энергий падающего и рассеянного фотонов, можно пренебречь зависимостью фотон-фотон-фононной вершинной части от импульсов и частот и работать с эффективным гамильтонианом, описывающим локальное фотон-фотон-фононное взаимодействие в длинноволновом приближении,

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{\Xi_{ij\mu}}{2} \int d^2\mathbf{r}_\parallel \hat{E}_i(\mathbf{r}_\parallel) \hat{E}_j(\mathbf{r}_\parallel, 0) \hat{u}_\mu(\mathbf{r}_\parallel), \tag{1}$$

где $i, j = x, y$ — декартовы индексы в плоскости, а индекс μ нумерует компоненты фононного поля. Форма тензора $\Xi_{ij\mu} = \Xi_{ji\mu}$ определяется симметрией кристалла: $\Xi_{ij\mu} = \Xi\delta_{ij}$ для скалярных A_{1g}-фононов (для которых индекс μ отсутствует), или $\Xi_{xxy} = -\Xi_{yyy} = \Xi_{xyx} = \Xi_{yxx} = \Xi$ для E_{2g}-фононов (см. [14,15] для случая графена; здесь компонента $\hat{u}_x$ взята с противоположным знаком). Эффективная безразмерная константа связи Ξ может иметь плавную зависимость от частоты падающих фотонов и уровня электронного легирования. Она может быть выражена через наблюдаемую величину — эффективность η комбинационного рассеяния в свободном пространстве, т. е. абсолютной вероятностью для нормально падающего фотона с заданной линейной поляризацией и частотой $\omega_\text{i} = ck_\text{i}$ быть рассеянным в полный телесный угол 4π с любой поляризацией. А именно золотое правило Ферми в нижайшем порядке теории возмущений по гамильтониану (1) для скалярных фононов A_g даёт

$$\eta = \frac{4\pi\Xi^2}{3} \frac{\hbar\omega_\text{i}^2(\omega_\text{i} - \omega_\text{ph})^2}{\rho_0\omega_\text{ph}c^4}, \tag{2}$$

где ρ_0 обозначает плотность кристалла. Для двукратно вырожденных E_{2g}-фононов выражение такое же, но с дополнительным множителем 2.

Мы будем предполагать, что кристалл возбуждается классическим монохроматическим внешним полем с частотой $\omega_\text{i} > 0$, что может быть предствлено сдвигом оператора электрического поля, $\hat{E}_i(\mathbf{r}) \to \hat{E}_j(\mathbf{r}) + \mathscr{E}_j(\mathbf{r})e^{-i\omega_\text{i}t} + \mathscr{E}_j^*(\mathbf{r})e^{i\omega_\text{i}t}$, в гамильтониане (1). Важно заметить, что пространственный профиль возбуждающего поля $\mathscr{E}_j(\mathbf{r})$ должен быть определён из решения уравнений Максвелла в данной геометрии и в присутствии наконечника. Интенсивность рассеянного сигнала на частоте $\omega_\text{s} > 0$, измеренного в произвольной точке $\mathbf{r}_0$, пропорциональна коррелятору электрического поля [16],

$$S(\mathbf{r}, \omega_\text{s}) = \lim_{T\to\infty} \int\limits_{-T}^{T} \frac{dt}{2T} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{i\omega_\text{s}\tau} \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t+\tau)\rangle, \tag{3}$$

где операторы поля взяты в гайзенберговском представлении с учётом взаимодействия с фононами и внешним осциллирующим полем (последнее обстоятельство делает формально необходимым усреднение по времени, поскольку коррелятор может зависеть не только от разности времён). Если детектирование производится после фокусирования объективом, то вместо поля в данной точке должен стоять интеграл по соответствующему телесному углу.

Разложение оператора эволюции в представлении взаимодействия до второго порядка по константе связи Ξ и по полю накачки даёт следующее выражение для коррелятора электрического поля, входящего в выражение для сигнала [3] (взятого в разных пространственных точках для большей общности):

$$\begin{aligned} &\lim_{T\to\infty} \int\limits_{-T}^{T} \frac{dt}{2T} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_\text{s}\tau} \langle \hat{E}_{j1}(\mathbf{r}_1, t)\hat{E}_{j2}(\mathbf{r}_2, t+\tau)\rangle \\ &= \Xi_{ij\mu}\Xi_{i'j'\mu'} \int d^2\mathbf{r}_\parallel d^2\mathbf{r}'_\parallel G^R_{j_2 j}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_\parallel, \omega_\text{s})\mathscr{E}_i\mathbf{r}_\parallel) \\ &\times i\hbar D^<_{\mu\mu'}(\mathbf{r}_\parallel - \mathbf{r}'_\parallel, \omega_\text{s} - \omega_\text{i})\mathscr{E}^*_{i'}(\mathbf{r}'_\parallel) G^A_{j'j_1}(\mathbf{r}'_\parallel, \mathbf{r}_1, \omega_\text{s}), \end{aligned} \tag{4}$$

где подразумевается свёртка по всем повторяющимся индексам. Функции Грина фотонов (G) и фононов (D) определены ниже.

Запаздывающая функция Грина фотона $G^R_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ определяет отклик электрического поля на внешнюю трехмерную поляризацию $\mathbf{P}^\text{ext}(\mathbf{r}', t')$, осциллирующую на частоте ω, без учёта взаимодействия (1), с учётом всего диэлектрического/металлического окружения, в том числе наконечника. В предположении, что это окружение полностью задается локальной диэлектрической функцией $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$, запаздывающая функция Грина может быть найдена из уравнений Максвелла,

$$\left[\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)\frac{\omega^2}{c^2} - \boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\nabla}\times\right]\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi\frac{\omega^2}{c^2}\mathbf{P}^\text{ext}(\mathbf{r}, \omega), \tag{5a}$$

$$E_i(\mathbf{r},\omega) = -\int d^3\mathbf{r}' G^R_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\, P^{\text{ext}}_j(\mathbf{r}',\omega), \qquad (5b)$$

т. е., $G^R_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)$ (с точностью до множителя) есть оператор, обратный дифференциальному оператору в левой части уравнения (5a), с граничными условиями, соответствующими расходящимся волнам. Опережающая функция Грина $G^A_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = [G^R_{ji}(\mathbf{r}',\mathbf{r},\omega)]^*$.

Входящая в выражение (4) фононная фунция Грина $D^<_{\mu\mu'}(\mathbf{r}_\parallel,\omega)$ связана со спектральной функцией фонона или мнимой частью опережающей функции Грина $D^A_{\mu\mu'}(\mathbf{q},\omega)$ в импульсном представлении,

$$i\hbar D^<_{\mu\mu'}(\mathbf{r}_\parallel,\omega) = \int \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_\parallel} \frac{2\hbar \mathrm{Im} D^A_{\mu\mu'}(\mathbf{q},\omega)}{e^{\hbar\omega/T}-1}, \qquad (6)$$

где T — температура кристалла. Например, для скалярных фононов с дисперсией $\omega_\mathbf{q}$ и амплитудным затуханием γ опережающая функция Грина равна

$$D^A(\mathbf{q},\omega) = \frac{1/\rho_0}{\omega^2 - 2i\omega\gamma - \omega^2_\mathbf{q}}. \qquad (7)$$

В случае вырожденных E_{2g}-фононов продольные и поперечные моды имеют разную дисперсию и затухание. Ключевой результат, содержащийся в выражении (4), состоит в следующем: вся информация о фононах, которую можно извлечь из спектра нерезонансного комбинационного рассеяния, содержится в спектральной функции фонона $\mathrm{Im}D^A_{\mu\mu'}(\mathbf{q},\omega)$. Распределение Бозе–Эйнштейна, стоящее в выражении (6), свидетельствует лишь о том, что для антистоксова рассеяния ($\omega_\mathrm{s} > \omega_\mathrm{i}$) необходима ненулевая заселённость фононов, в то время как для стоксова рассеяния ($\omega_\mathrm{s} < \omega_\mathrm{i}$) $D^<(\omega < 0)$ отлична от нуля даже при нулевой температуре, что соответствует испусканию фонона в кристалл.

Выражения (3) и (4) являются основным результатом данной работы. Они допускают простую физическую интерпретацию. Поле в точке $\mathbf{r}_0$, интенсивность которого входит в уравнение (3), создаётся поляризацией в образце. Фотонная функция Грина G^R (или G^A) как раз дает вклад в поле от поляризации в точке $\mathbf{r}_\parallel$ (или вклад в комплексно-сопряжённое поле от поляризации в точке $\mathbf{r}'_\parallel$). Поляризация в образце, наведённая возбуждающим полем $\mathscr{E}$, пропорциональна фононному смещению. Коррелятор фононных смещений (фононная функция Грина $D^<$), таким образом, определяет коррелятор наведённых поляризаций в разных точках.

В том, что касается фотонной части, выражения (3) и (4) эквивалентны уравнению (6) [11] (с точностью до множителя $4\pi\omega^2/c^2$ в определении фотонной функции Грина, возникающим из правой части уравнения (5a)). Однако уравнение (6) [11] содержит феноменологически введённый объект (коррелятор поляризуемостей), связь которого с фононными свойствами образца не была прослежена. Здесь этот объект в явном виде идентифицирован с фононной фунцией Грина. Становится также очевидным, что такая идентификация существенно

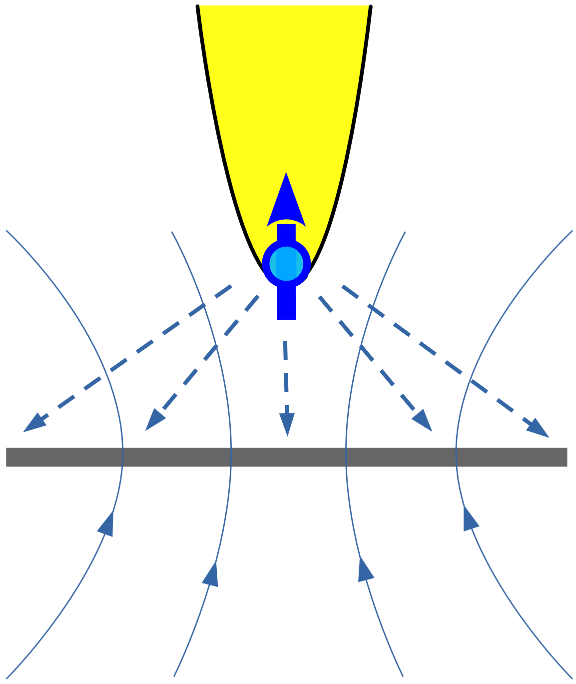

Рис. 1. Схематическое изображение двумерного образца, острого наконечника, сфокусированного пучка возбуждающего света (сплошные линии), наведённого диполя на острие наконечника, и света, падающего с наконечника на образец (штриховые линии).

основывается на предположении о локальности эффективного фотон-фононного взаимодействия (1). В случае резонансного рассеяния распространение виртуальных электронно-дырочных пар, служащих промежуточными состояниями для комбинационного рассеяния, разрушает эту локальность [14,17], приводя к более сложной связи между измеренным спектром и свойствами образца. Исследование этого более сложного случая выходит за рамки данной работы.

Явное вычисление в простейшей модели наконечника

Согласно выражению (4), возможность зондирования спектральной функции $\mathrm{Im}D^A_{\mu\mu'}(\mathbf{q},\omega)$ на конечных волновых векторах $\mathbf{q}$ (что позволило бы измерять дисперсию и затухание фононов) определяется пространственной зависимостью возбуждающего поля и фотонных функций Грина в присутствии наконечника. Определим эту зависимость для аксиально симметричной геометрии эксперимента, моделируя наконечник точечным диполем с заданной поляризуемостью, расположенным в точке $\mathbf{r}_\mathrm{T} = (0, 0, z_\mathrm{T})$ (ось z совпадает с осью симметрии, образец расположен в плоскости $z = 0$). Расстояние $z_\mathrm{T} \sim 1 - 10\,\mathrm{nm}$ предполагается много меньшим длины волны света λ. Для аксиально симметричного наконечника тензор поляризуемости $\alpha_{ij}(\omega)$ имеет только две

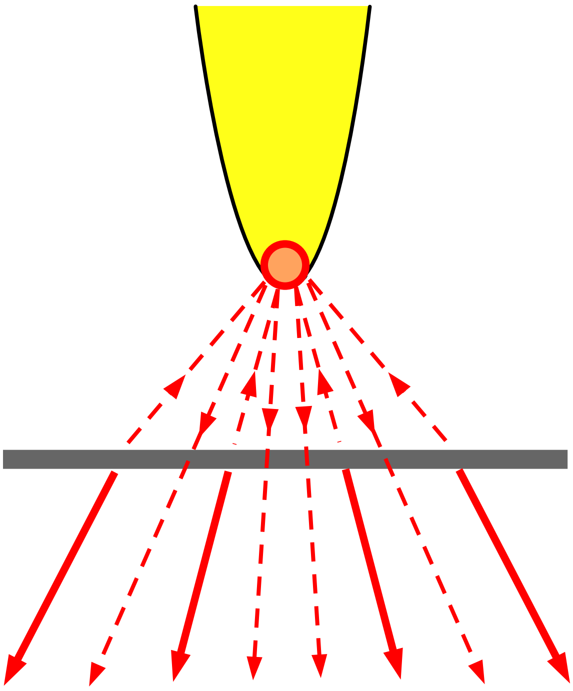

Рис. 2. Схематическое изображение двумерного образца, острого наконечника, света, идущего от образца прямо к детектору (сплошные линии), и света, идущего к детектору после рассеяния на наконечнике (штриховые линии).

независимых компоненты: $\alpha_{xx}(\omega)=\alpha_{yy}(\omega)\equiv\alpha_\parallel(\omega)$ и $\alpha_{zz}(\omega)$.

При возбуждении радиально поляризованным сфокусированным пучком света (как в экспериментах [10,18]) компонента электрического поля пучка в плоскости двумерного кристалла равна нулю строго на оси и медленно возрастает (на расстояниях порядка λ) при удалении от оси. Следовательно, основная часть поляризации, наведённой непосредственно полем сфокусированного пучка, находится вдали от наконечника, и рассеянный сигнал, созданный этой поляризацией, нечувствителен к положению наконечника. В то же время перпендикулярная компонента $\mathcal{E}_z$ поля сфокусированного пучка не является малой вблизи оси; хотя эта компонента не действует на образец (гамильтониан (1) содержит только поле в плоскости), она наводит дипольный момент в наконечнике, а этот диполь уже создаёт поле в плоскости образца (рис. 1). Это поле наводит поляризацию в образце в окрестности наконечника. Таким образом, можно пренебречь полем собственно возбуждающего пучка (S- и TS-вкладами, следуя [11]), и предположить возбуждающее поле $\mathcal{E}_j(\mathbf{r}_\parallel)$ равным полю точечного диполя $\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{i})\mathcal{E}_{0z}$, осциллирующего с частотой ω_i перпендикулярно плоскости кристалла на расстоянии z_T над кристаллом:

$$\mathcal{E}_j(\mathbf{r}_\parallel)=-\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{i})\mathcal{E}_{0z}\frac{3z_\mathrm{T}x_{\parallel j}}{(r_\parallel^2+z_\mathrm{T}^2)^{5/2}}. \tag{8}$$

Для учёта наличия наконечника в фотонной функции Грина нужно заметить, что поле вдали создаётся как непосредственно поляризацией в образце (осциллирующей на частоте ω_s), так и наконечником, в котором наведены заряды ближним полем поляризации образца (рис. 2). Поскольку детектирование рассеянного света производится на расстояниях, как минимум, порядка длины волны света, т.е. много больших, чем размеры наконечника и области образца, на которую влияет наконечник, то дальнее поле определяется полным дипольным моментом образца и наконечника. Таким образом, если обозначить за $\bar{G}^R_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)$ фотонную функцию Грина в отсутствие наконечника, то можно приближённо написать

$$G^R_{j_2j}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_\parallel,\omega_\mathrm{s})=\bar{G}^R_{j_2j_3}(\mathbf{r}_0,0,\omega_\mathrm{s})\times\left[\delta_{j_3j}-\alpha_{j_3j_4}(\omega_\mathrm{s})\bar{G}^R_{j_4j}(\mathbf{r}_\mathrm{T},\mathbf{r}_\parallel,\omega_\mathrm{s})\right]. \tag{9}$$

Если рассеянный свет фокусируется объективом в некой точке $\mathbf{r}_0=(0,0,z_0)$, где помещён детектор, то тензорная структура первого множителя в этом выражении упрощается за счёт аксиальной симметрии:

$$\bar{G}^R_{xx}(\mathbf{r}_0,0,\omega_\mathrm{s})=\bar{G}^R_{yy}(\mathbf{r}_0,0,\omega_\mathrm{s})\equiv g_\parallel,$$

$$\bar{G}^R_{zz}(\mathbf{r}_0,0,\omega_\mathrm{s})\equiv g_z.$$

В этом случае вся схема детектирования характеризуется двумя константами $g_\parallel$ и g_z. Во втором множителе в выражении (9) в $\bar{G}^R_{j_4j}(\mathbf{r}_\mathrm{T},\mathbf{r}_\parallel,\omega_\mathrm{s})$ можно пренебречь запаздыванием (т.е. взять её в статическом диполь-дипольном приближении). Тогда выражение (9) приобретает вид (где $x_{\parallel_{j_2}},x_{\parallel_j}$ — компоненты $\mathbf{r}_\parallel$ в плоскости кристалла, а z-компонента выделена отдельно):

$$G^R_{j_2j}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_\parallel,\omega_\mathrm{s})=g_\parallel\delta_{j_2j}\left[1-\frac{\alpha_\parallel(\omega_\mathrm{s})}{(r_\parallel^2+z_\mathrm{T}^2)^{3/2}}\right]+3g_\parallel\frac{\alpha_\parallel(\omega_\mathrm{s})x_{\parallel j_2}x_{\parallel j}}{(r_\parallel^2+z_\mathrm{T}^2)^{5/2}},\quad j_2,j=x,y \tag{10a}$$

$$G^R_{zj}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_\parallel,\omega_\mathrm{s})=-3g_z\frac{\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{s})z_\mathrm{T}x_{\parallel j}}{(r_\parallel^2+z_\mathrm{T}^2)^{5/2}}. \tag{10b}$$

Подставляя эти выражения в общие формулы (3) и (4), мы получаем явный ответ для случая скалярных фононов:

$$S(\mathbf{r}_0,\omega_\mathrm{s})=|2\pi\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{i})\mathcal{E}_{0z}|^2\Xi^2\int\frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2}i\hbar D^<(\mathbf{q},\omega_\mathrm{s}-\omega_\mathrm{i})\times\left[|g_\parallel|^2\left|qe^{-qz_\mathrm{T}}+\frac{3\alpha_\parallel(\omega_\mathrm{s})}{z_\mathrm{T}^3}\frac{2\mathcal{J}_{3,1}(qz_\mathrm{T})-\mathcal{J}_{1,1}(qz_\mathrm{T})}{z_\mathrm{T}}\right|^2+|g_z|^2\left|\frac{3\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{s})}{z_\mathrm{T}^3}\frac{3\mathcal{J}_{2,0}(qz_\mathrm{T})}{z_\mathrm{T}}\right|^2\right]. \tag{11}$$

Здесь введены интегралы от функций Бесселя $J_n(z)$:

$$\mathscr{J}_{l,n}(qz_\mathrm{T}) \equiv \int_0^\infty \frac{\xi^{l+1}d\xi}{(\xi^2+1)^5} J_n(qz_\mathrm{T}\xi), \tag{12}$$

некоторые из которых могут быть выражены через модифицированные функции Бесселя: $\mathscr{J}_{n,n}(qz_\mathrm{T}) = (qz_\mathrm{T})^4 K_{4-n}(qz_\mathrm{T})/384$.

Для двукратно вырожденных E_{2g}-фононов вычисление можно провести в изотропном приближении, справедливом для достаточно малых волновых векторов (когда, собственно, только и применим эффективный гамильтониан (1)). Тогда фононная функция Грина имеет явную тензорную структуру, выражающуюся через продольную (L) и поперечную (T) компоненты:

$$D_{\mu\mu'}(\mathbf{q},\omega) = \frac{q_\mu q_{\mu'}}{q^2} D_L(q,\omega) + \left(\delta_{\mu\mu'} - \frac{q_\mu q_{\mu'}}{q^2}\right) D_T(q,\omega). \tag{13}$$

В этом приближении мы получаем

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}_0,\omega_\mathrm{s}) &= |2\pi\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{i})\mathscr{E}_{0z}|^2 \Xi^2 \int \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \\ &\times [i\hbar D_L^<(\mathbf{q},\omega_\mathrm{s}-\omega_\mathrm{i}) + i\hbar D_T^<(\mathbf{q},\omega_\mathrm{s}-\omega_\mathrm{i})] \\ &\times \left[|g_\parallel|^2 \left| qe^{-qz_\mathrm{T}} + \frac{3\alpha_\parallel(\omega_\mathrm{s})}{z_\mathrm{T}^3} \frac{\mathscr{J}_{3,1}(qz_\mathrm{T}) - 2\mathscr{J}_{1,1}(qz_\mathrm{T})}{2z_\mathrm{T}} \right|^2 \right. \\ &+ |g_\parallel|^2 \left| \frac{3\alpha_\parallel(\omega_\mathrm{s})}{z_\mathrm{T}^3} \frac{3\mathscr{J}_{3,3}(qz_\mathrm{T})}{2z_\mathrm{T}} \right|^2 \\ &\left. + \frac{|g_z|^2}{2} \left| \frac{3\alpha_{zz}(\omega_\mathrm{s})}{z_\mathrm{T}^3} \frac{3\mathscr{J}_{2,2}(qz_\mathrm{T})}{z_\mathrm{T}} \right|^2 \right]. \end{aligned} \tag{14}$$

Качественные выводы

Использованное приближение точечного диполя для наконечника работает только на расстояниях z_T, много больших характерного размера наконечника R_T. Поскольку для металлического наконечника в отсутствие резонансов поляризуемость $\alpha_{ij}(\omega) \sim R_\mathrm{T}^3$, то громоздкие члены с интегралами $\mathscr{J}_{l,n}(qz_\mathrm{T})$, пропорциональные α/z_T^3, находятся за пределами сделанного приближения и могут быть отброшены. В этом случае интегральное ядро приобретает очень простой вид $\propto q^2 e^{-2qz_\mathrm{T}}$. Однако, если частота рассеянного фотона попадает в область плазмонного резонанса наконечника, то возможна ситуация $\alpha \gg R_\mathrm{T}$; тогда все члены в выражениях (11), (14), становятся важными.

Как правило, в эксперименте расстояние z_T может быть сделано порядка или даже меньше характерного размера наконечника R_T, так что реалистичное описание такой ситуации требует выхода за рамки дипольного приближения для наконечника. Однако два других приближения, использованных выше (аксиально симметричная геометрия эксперимента и малость размеров наконечника по сравнению с длиной волны света), остаются вполне реалистичными. В этом случае для обобщения приведённого выше расчёта необходимо численное решение уравнения Пуассона в заданной диэлектрической структуре (подложка, наконечник) при каждом значении z_T, результатом которого должно быть вычисление трёх скалярных функций радиальной координаты $r_\parallel$. Во-первых, нужно найти радиальное электрическое поле, создаваемое зарядами, наведёнными в наконечнике однородным внешним полем вдоль оси z, чтобы использовать его вместо выражения (8). Во-вторых, чтобы обобщить выражения (10), нужно найти радиальную и аксиальную компоненты дипольного момента наконечника, наведённого полем точечного заряда, который помещён в точке $(r_\parallel, 0, 0)$. В результате, интегральное ядро, с которым свёртывается фононная функция Грина, будет определяться одномерными интегралами этих функций и их производных по $r_\parallel$ с функциями Бесселя. Такое вычисление имеет смысл для моделирования конкретного эксперимента, выходя таким образом за рамки настоящей работы.

Тем не менее полученные результаты позволяют понять качественную картину. В реалистичном случае интегральное ядро должно плавно зависеть от волнового вектора на характерном масштабе $q \sim \min\{1/z_\mathrm{T}, 1/R_\mathrm{T}\}$. Таким образом, измерение зависимости сигнала от z_T позволяет зондировать фононную спектральную функцию на масштабах $q \lesssim 1/R_\mathrm{T}$. Важно отметить, что если зависимость этой спектральной функции от q на данной частоте имеет какую-то тонкую структуру на масштабах меньше самого q (например, имеет узкий пик на каком-то конечном значении q, определяемом фононной дисперсией, с шириной, определяемой слабым затуханием фонона), то восстановить эту тонкую структуру по зависимости сигнала от z_T может быть затруднительно.

Заключение

Зависимость спектра TERS от положения наконечника определяется двумя основными факторами: фотонным, зависящим от конфигурации электрического поля во всей структуре (возбуждающая волна, образец, наконечник и детектор), и фактором, описывающим возбуждения в образце и их взаимодействие с полем. Фотонный фактор определяется из решения уравнений Максвелла в данной структуре и для двумерных материалов был подробно разобран в литературе [11,12]. Что касается образца, чьи возбуждения на конечных волновых векторах становятся доступными для зондирования благодаря ближнему полю наконечника, то здесь ситуация более сложная. Очевидно, что соответствующий фактор зависит от типа возбуждений, их динамики и характера их взаимодействия со светом.

В настоящей работе рассмотрено однофононное нерезонансное комбинационное рассеяние на длинноволновых фононах в двумерных материалах в ситуации, когда взаимодействие между фононом и фотонами можно считать локальным и мгновенным (другими словами, можно пренебречь зависимостью соответствующей вершинной части от импульсов и частот). Здесь показано, что фактор образца, определяющий сигнал TERS на каждой данной частоте, сводится к спектральной функции испускаемого фонона. Её свёртка по импульсу с фотонным фактором и даёт сигнал TERS на каждой частоте. Таким образом, зная фотонный фактор для каждого положения наконечника, можно в принципе извлечь информацию о спектральной функции фонона путём обратной свёртки. В случае резонансного рассеяния предположение о локальности эффективного взаимодействия может существенно нарушаться, так что этот случай требует отдельного рассмотрения.

Далее, соответствующие факторы сосчитаны в явном виде для простейшей модельной геометрии, где вся структура аксиально симметрична и мала по сравнению с длиной волны света, а наконечник представлен поляризуемым точечным диполем. Выход за рамки этого последнего приближения необходим для реалистичного описания экспериментов (поскольку расстояние между наконечником и образцом вполне может быть сравнимо с характерным размером наконечника) и требует численного решения уравнения Пуассона в диэлектрической структуре, соответствующей каждому данному эксперименту. Рассмотрение более общей геометрии (разные положения детектора относительно наконечника, измерения поляризации света) тоже может быть полезным для получения дополнительной информации об образце (например, о тензорной структуре фотон-фононного взаимодействия), но оно и требует более громоздких вычислений.

Благодарности

Автор глубоко признателен В.М. Аграновичу за руководство и поддержку на ранних этапах научной карьеры, а также за бесценные знания в теории оптических свойств твёрдых тел и наноструктур.

Автор также благодарен Л.Г. Кансадо (L.G. Cançado), Р. Корреа (R. Corrêa), А. Жорио (A. Jorio) и Р.Б. Надасу (R.B. Nadas) за многочисленные обсуждения, пробудившие интерес автора к теме данной работы.

Конфликт интересов

Автор заявляют, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.М. Агранович, О.А. Дубовский. Письма ЖЭТФ, **3**, 345 (1966).
[2] V.M. Agranovich. *Excitations in Organic Solids* (Oxford University Press, Oxford, 2009).
[3] E.I. Ivchenko. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostrucutures* (Alpha Science International, Harrow, 2005).
[4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science, **306**, 666 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896
[5] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang. Nano Lett., **10**, 271 (2010). DOI: 10.1021/nl903868w
[6] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Phys. Rev. Lett., **105**, 136805 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805
[7] A.C. Ferrari, D.M. Basko. Nature Nanotechnology, **8**, 235 (2013). DOI: 10.1038/NNANO.2013.46
[8] R. Zhang, Y. Zhang, Z.C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L.G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J.L. Yang, J.G. Hou. Nature, **498**, 82 (2013). DOI: 10.1038/nature12151
[9] J. Lee, K.T. Crampton, N. Tallarida, V.A. Apkarian. Nature, **568**, 78 (2019). DOI: 10.1038/s41586-019-1059-9
[10] R.B. Nadas, A.C. Gadelha, T.C. Barbosa, C. Rabelo, T. de Lourenço e Vasconcelos, V. Monken, A.V.R. Portes, K. Watanabe, T. Taniguchi, J.C. Ramirez, L.C. Campos, R. Saito, L.G. Cançado, A. Jorio. Nano Lett., **23**, 8827 (2023). DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c00851
[11] L.G. Cançado, R. Beams, A. Jorio, L. Novotny. Phys. Rev. X, **4**, 031054 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevX.4.031054
[12] B.C. Publio, B.S. Oliveira, C. Rabelo, H. Miranda, T.L. Vasconcelos, A. Jorio, L.G. Cançado. Phys. Rev. B, **105**, 235414 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.235414
[13] Макс Борн, Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решёток* (ИИЛ, Москва, 1958).
[14] D.M. Basko. Phys. Rev. B, **78**, 125418 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.125418
[15] D.M. Basko. Phys. Rev. B, **79**, 129902(E) (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.129902
[16] R.J. Glauber. Phys. Rev., **130**, 2529 (1963).
[17] D.M. Basko. Phys. Rev. B, **79**, 205428 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205428
[18] H. Miranda, V. Monken, J.L.E. Campos, T.L. Vasconcelos, C. Rabelo, B.S. Archanjo, C.M. Almeida, S. Grieger, C. Backes, A. Jorio, L.G. Cançado. 2D Mater. **10**, 015002 (2023). DOI: 10.1088/2053-1583/ac988f