

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

© Д.М. Баско

Национальный центр научных исследований и Университет Гренобль-Альпы,
38042 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.

Рассмотрено комбинационное рассеяние, усиленное наконечником (TERS), на фонах в двумерных материалах типа графена или дихалькогенидов переходных металлов. Основное внимание уделено вопросу о том, какую именно информацию о фонах 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 фона 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 фонах [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 фоне.

Ещё одним преимуществом комбинационного рассеяния, усиленного 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 фонах 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 фоном, 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 фона, зависящая от частоты ω и волнового вектора \mathbf{q} , включающая в себя как дисперсию, так и затухание фона. 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 ко-

торой 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,

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

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 $\Xi_{xxy} = -\Xi_{yyx} = \Xi_{xyx} = \Xi_{yxx} = \Xi$ 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 $\omega_i = ck_i$ 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

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

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 $\omega_i > 0$, что может быть представлено сдвигом оператора электрического поля, $\hat{E}_i(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{E}_i(\mathbf{r}) + \mathcal{E}_j(\mathbf{r})e^{-i\omega_i t} + \mathcal{E}_j^*(\mathbf{r})e^{i\omega_i t}$, в гамильтониане (1). Важно заметить, что пространственный профиль возбуждающего поля $\mathcal{E}_j(\mathbf{r})$ должен быть определён из решения уравнений Максвелла в данной геометрии и в присутствии наконечника. Интенсивность рассеянного сигнала на частоте $\omega_s > 0$, измеренного в произвольной точке \mathbf{r}_0 , пропорциональна коррелятору электрического поля [16],

$$S(\mathbf{r}, \omega_s) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T \frac{dt}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_s \tau} \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle, \quad (3)$$

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):

$$\begin{aligned} & \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T \frac{dt}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_s \tau} \langle \hat{E}_{j1}(\mathbf{r}_1, t) \hat{E}_{j2}(\mathbf{r}_2, t + \tau) \rangle \\ &= \Xi_{ij\mu} \Xi_{i'j'\mu'} \int d^2\mathbf{r}_{\parallel} d^2\mathbf{r}'_{\parallel} G_{j_2 j_1}^R(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{\parallel}, \omega_s) \mathcal{E}_i(\mathbf{r}_{\parallel}) \\ & \times i\hbar D_{\mu\mu'}^<(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, \omega_s - \omega_i) \mathcal{E}_{i'}^*(\mathbf{r}'_{\parallel}) G_{j' j_1}^A(\mathbf{r}'_{\parallel}, \mathbf{r}_1, \omega_s), \quad (4) \end{aligned}$$

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

Запаздывающая функция Грина фотона $G_{ij}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ 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,

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

$$E_i(\mathbf{r}, \omega) = - \int d^3\mathbf{r}' G_{ij}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) P_j^{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (5b)$$

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

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

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

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

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

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 $\text{Im} D_{\mu\mu'}^A(\mathbf{q}, \omega)$. Распределение Бозе–Эйнштейна, стоящее в выражении (6), свидетельствует лишь о том, что для антистоксова рассеяния ($\omega_s > \omega_i$) необходима ненулевая заселённость фононов, в то время как для стоксова рассеяния ($\omega_s < \omega_i$) $D^<(\omega < 0)$ 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 \mathcal{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 функцией Грина. Становится также очевидным, что такая идентификация существенно

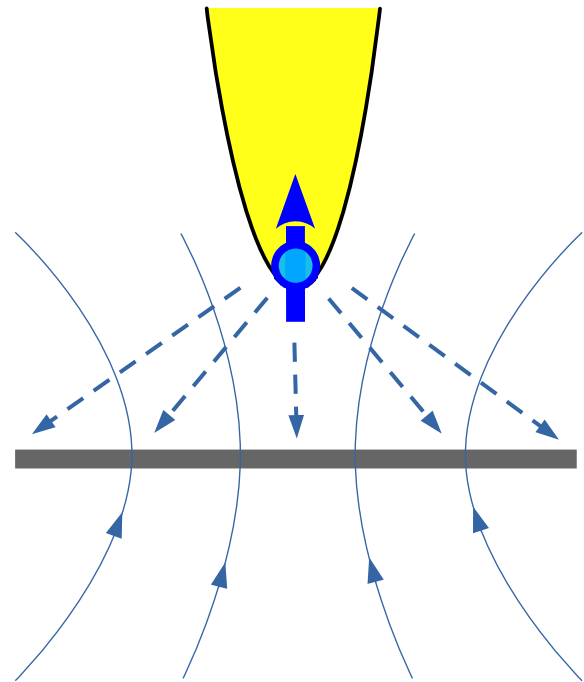


Рис. 1. Схематическое изображение двумерного образца, острого наконечника, сфокусированного пучка возбуждающего света (сплошные линии), наведённого диполя на острие наконечника, и света, падающего с наконечника на образец (штриховые линии).

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 $\text{Im} D_{\mu\mu'}^A(\mathbf{q}, \omega)$ 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 $\mathbf{r}_T = (0, 0, z_T)$ (ось z совпадает с осью симметрии, образец расположен в плоскости $z = 0$). Расстояние $z_T \sim 1 - 10$ nm предполагается много меньшим длины волны света λ . Для аксиально симметричного наконечника тензор поляризуемости $\alpha_{ij}(\omega)$ имеет только две

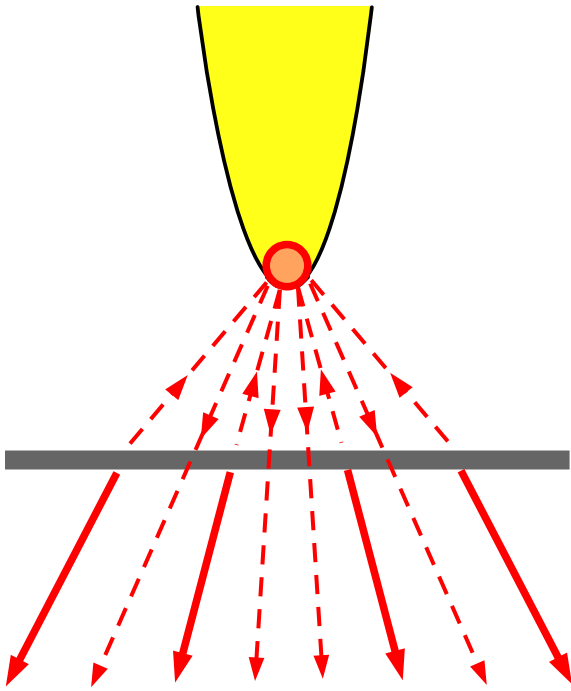


Рис. 2. Схематическое изображение двумерного образца, острого наконечника, света, идущего от образца прямо к детектору (сплошные линии), и света, идущего к детектору после рассеяния на наконечнике (штриховые линии).

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 $\alpha_{zz}(\omega_i)\mathcal{E}_{0z}$, осциллирующего с частотой ω_i перпендикулярно плоскости кристалла на расстоянии z_T над кристаллом:

$$\mathcal{E}_j(\mathbf{r}_{\parallel}) = -\alpha_{zz}(\omega_i)\mathcal{E}_{0z} \frac{3z_T x_{\parallel j}}{(r_{\parallel}^2 + z_T^2)^{5/2}}. \quad (8)$$

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 дальнейшее поле определяется полным дипольным моментом образца и наконечника. Таким образом, если обозначить за $\bar{G}_{ij}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ фотонную функцию Грина в отсутствие наконечника, то можно приближённо написать

$$G_{j_2 j}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{\parallel}, \omega_s) = \bar{G}_{j_2 j_3}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{0}, \omega_s) \times \left[\delta_{j_3 j} - \alpha_{j_3 j_4}(\omega_s) \bar{G}_{j_4 j}^R(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_{\parallel}, \omega_s) \right]. \quad (9)$$

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:

$$\bar{G}_{xx}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{0}, \omega_s) = \bar{G}_{yy}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{0}, \omega_s) \equiv g_{\parallel},$$

$$\bar{G}_{zz}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{0}, \omega_s) \equiv g_z.$$

В этом случае вся схема детектирования характеризуется двумя константами g_{\parallel} и g_z . Во втором множителе в выражении (9) в $\bar{G}_{j_4 j}^R(\mathbf{r}_T, \mathbf{r}_{\parallel}, \omega_s)$ 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):

$$G_{j_2 j}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{\parallel}, \omega_s) = g_{\parallel} \delta_{j_2 j} \left[1 - \frac{\alpha_{\parallel}(\omega_s)}{(r_{\parallel}^2 + z_T^2)^{3/2}} \right] + 3g_{\parallel} \frac{\alpha_{\parallel}(\omega_s) x_{\parallel j_2} x_{\parallel j}}{(r_{\parallel}^2 + z_T^2)^{5/2}}, \quad j_2, j = x, y \quad (10a)$$

$$G_{z j}^R(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{\parallel}, \omega_s) = -3g_z \frac{\alpha_{zz}(\omega_s) z_T x_{\parallel j}}{(r_{\parallel}^2 + z_T^2)^{5/2}}. \quad (10b)$$

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

$$S(\mathbf{r}_0, \omega_s) = |2\pi\alpha_{zz}(\omega_i)\mathcal{E}_{0z}|^2 \Xi^2 \int \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} i\hbar D^<(\mathbf{q}, \omega_s - \omega_i) \times \left[|g_{\parallel}|^2 \left| qe^{-qz_T} + \frac{3\alpha_{\parallel}(\omega_s)}{z_T^3} \frac{2\mathcal{J}_{3,1}(qz_T) - \mathcal{J}_{1,1}(qz_T)}{z_T} \right|^2 + |g_z|^2 \left| \frac{3\alpha_{zz}(\omega_s)}{z_T^3} \frac{3\mathcal{J}_{2,0}(qz_T)}{z_T} \right|^2 \right] \quad (11)$$

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

$$\mathcal{J}_{l,n}(qz_T) \equiv \int_0^\infty \frac{\xi^{l+1} d\xi}{(\xi^2 + 1)^5} J_n(qz_T \xi), \quad (12)$$

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

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:

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

В этом приближении мы получаем

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}_0, \omega_s) &= |2\pi\alpha_{zz}(\omega_i)\mathcal{E}_{0z}|^2 \Xi^2 \int \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \\ &\times [i\hbar D_L^<(\mathbf{q}, \omega_s - \omega_i) + i\hbar D_T^<(\mathbf{q}, \omega_s - \omega_i)] \\ &\times \left[|g_{\parallel}|^2 \left| qe^{-qz_T} + \frac{3\alpha_{\parallel}(\omega_s)\mathcal{J}_{3,1}(qz_T) - 2\mathcal{J}_{1,1}(qz_T)}{z_T^3} \right|^2 \right. \\ &+ |g_{\parallel}|^2 \left| \frac{3\alpha_{\parallel}(\omega_s)\mathcal{J}_{3,3}(qz_T)}{z_T^3} \right|^2 \\ &\left. + \frac{|g_z|^2}{2} \left| \frac{3\alpha_{zz}(\omega_s)\mathcal{J}_{2,2}(qz_T)}{z_T^3} \right|^2 \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

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 $\alpha_{ij}(\omega) \sim R_T^3$, то громоздкие члены с интегралами $\mathcal{J}_{l,n}(qz_T)$, пропорциональные α/z_T^3 , находятся за пределами сделанного приближения и могут быть отброшены. В этом случае интегральное ядро приобретает очень простой вид $\propto q^2 e^{-2qz_T}$. Однако, если частота рассеянного фотона попадает в область плазмонного резонанса наконечника, то возможна ситуация $\alpha \gg R_T$; 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 $q \sim \min\{1/z_T, 1/R_T\}$. Таким образом, измерение зависимости сигнала от z_T позволяет зондировать фононную спектральную функцию на масштабах $q \lesssim 1/R_T$. 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 зави-

сит от типа возбуждений, их динамики и характера их взаимодействия со светом.

В настоящей работе рассмотрено однофононное нерезонансное комбинационное рассеяние на длинноволновых фонах 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 фона. 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 фона 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 фотонфононного 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 заявляет, 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 Nanostructures* (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 и 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