

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра оптики и нанофотоники

Алмаз Рашитович ГАЗИЗОВ

Элина Александровна ИЗБАСАРОВА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
ТЕНЗОРНЫХ ФУНКЦИЙ ГРИНА
В НАНОФОТОНИКЕ**

Учебно-методическое пособие

Казань – 2025

УДК 535.3
М2.ДВ6

*Принято на заседании учебно-методической комиссии
Института физики КФУ
Протокол №01 от 10 сентября 2025 года*

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор **Б.А. Тимеркаев**

Газизов, А.Р. Применение метода тензорных функций Грина в нанофотонике / А.Р. Газизов, Э.А. Избасарова — Казань: Казан. ун-т, 2025. — 66 с.

Данное методическое пособие освещает основы метода тензорных функций Грина (ТФГ), знакомит читателя с основами математического описания оптических взаимодействий в ближнем поле в системе точечных диполей и наноструктур. Рассматривается модификация тензора поляризуемости точечного диполя в различных окружениях, что позволит читателю понять основные подходы к описанию поляризуемости молекул в присутствии подложек, анализируя их влияние на оптические характеристики. В пособии дается подробное изложение математического формализма для модификации тензора поляризуемости в 0-мерном (молекула), одномерном (нанотрубка), двумерном (оксид графена) и трехмерном (объемный материал) случаях. Приводятся примеры применения данного формализма для описания ближнепольной деполяризации комбинационного рассеяния, нелинейного рассеяния в нанорезонаторе, оптомеханического нагрева и охлаждения в среде с близкой нулю диэлектрической проницаемостью. Пособие рекомендовано для студентов старших курсов и магистрантов Института физики.

©Газизов А.Р.,Избасарова Э.А., 2025
©Казанский университет, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
БЛИЖНЕПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДИПОЛЕЙ	9
1 Модификация тензора поляризуемости точечного диполя в ближнем поле	9
2 Ближнеполюное взаимодействие точечных диполей в присутствии диэлектрической подложки	16
3 Деполяризация комбинационного рассеяния в условиях ближнего поля	22
4 Моделирование вынужденного комбинационного рассеяния света на молекуле порфина в плазмонном нанорезонаторе	27
УСИЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СПЛОШНЫХ СРЕДАХ	33
5 Модификация поляризуемости одномерной протяженной молекулы . .	33
6 Анализ когерентности комбинационного рассеяния в ближнем поле . .	37
7 Моделирование гигантского комбинационного рассеяния на одностенной углеродной нанотрубке	41
8 Моделирование резонансного гигантского антистоксова рассеяния в функционализированном углеродном нанопокрывтии	46
9 Моделирование оптомеханических эффектов в среде с близкой нулю диэлектрической проницаемостью	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	61

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой задачей современной нанофотоники является управление взаимодействием света с индивидуальными нанообъектами и его различными модами возбуждения. В частности, свет может быть использован не только в качестве спектроскопического зонда наноразмерных объектов [1], но и для контроля и поддержания определенной локальной температуры с использованием явлений фотоиндуцированного нагрева и лазерного охлаждения твердых тел [2, 3]. Управление локальной температурой особенно важно для избирательного контроля над состоянием объекта, что находит применение в областях от гравитационной и квантовой сенсорики [4–6] до биотехнологий [7] и оптических интегральных схем [8].

Одним из физических механизмов лазерного охлаждения является антистоксово комбинационное рассеяние света (КР), при котором кванты света в веществе рассеиваются с поглощением фонона (или изменением колебательного состояния в случае молекул), высвобождая фотоны с большей энергией, чем у падающих [9]. Этот процесс конкурирует со стоксовым КР, где происходит рождение фонона. При комнатных температурах стоксово рассеяние обычно доминирует над антистоксовым, поскольку населенности колебательных состояний подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Следовательно, для достижения режима охлаждения необходимо эффективно усиливать антистоксово рассеяние или подавлять стоксово [10]. Данный процесс можно рассматривать в рамках подхода молекулярной оптомеханики [11, 12], где система с механическими степенями свободы помещается в оптический резонатор. Возникающие оптические силы ведут к когерентной перекачке энергии из механических колебаний в оптическое поле (антистоксово КР) или наоборот (стоксово КР) [13]. Однако несмотря на то, что возможность нагрева колебаний была известна десятилетия

назад [14, 15], существующими методами твердое тело было охлаждено всего на 60 К в полупроводниках при накачке 1.1 мВт [16], что рождает спрос на более эффективные подходы к локальному охлаждению.

Для решения этой задачи перспективно использование плазмонных нанорезонаторов. Такие структуры, образованные, например, металлической наночастицей вблизи тонкой металлической пленки, поддерживают щелевые плазмонные моды с чрезвычайно малым модовым объемом и сильной локальной напряженностью поля. Это свойство позволяет на 4-5 порядков увеличить параметр оптомеханической связи по сравнению с традиционными микрорезонаторами и теоретически добиться нелинейного колебательного отклика от одиночной молекулы при умеренных интенсивностях [11]. Подобные плазмонные платформы с настраиваемыми оптическими свойствами представляют большой интерес для исследования новых явлений взаимодействия света с веществом, таких как усиление антистоксова КР в обогащенных дефектами углеродных пленках, что может быть полезно для наномасштабных измерений температуры. Кроме оптомеханики, плазмонные нанорезонаторы находят широкое применение в оптоэлектронных устройствах, фотохимии [17], микроскопии сверхвысокого разрешения [18] и квантовой плазмонике [19].

Другим многообещающим направлением для усиления оптомеханических эффектов является использование сред с околонулевой диэлектрической проницаемостью (ENZ, англ. *epsilon-near-zero*). Важнейшим условием для реализации оптического охлаждения является не только превосходство антистоксова КР над стоксовым, но и его эффективность по сравнению с поглощением. В отличие от обычной плазмоники, материалы с ENZ и гибридные оптоплазмонные структуры обладают гораздо меньшими оптическими потерями [20–22]. В таких средах свет ведет себя «электростатически»: усиливаются продольные поля, групповая скорость мала, а фазовая расходится [23, 24]. В модели Друде условие $\text{Re} [\varepsilon] = 0$ соответствует объемному плазмонному резонансу, поэтому среды ENZ можно рассматривать как своего рода резонатор для продольных или

туннелирующих волн [25, 26]. Более того, из-за малого показателя преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$ в них дополнительно усиливаются нелинейные эффекты [21, 24, 27], включая нелинейное КР [28, 29]. Несмотря на то, что оптомеханические эффекты в средах ENZ практически не изучены, они уже показали возможность реализации ультрасильной колебательной связи [30] и представляют интерес благодаря развитию методов их синтеза и настраиваемости оптических свойств [24].

Решение подобных задач нанофотоники, связанных с сильным взаимодействием света и вещества в наноструктурированных средах, требует развития точных и эффективных методов теоретического и численного моделирования. Анализ таких систем, где важны резонансные свойства, геометрия, когерентность процессов, а также нелинейные эффекты, является сложной проблемой. В этом учебном пособии мы подробно рассмотрим метод тензорной функции Грина (dyadic Green's function), который является мощным инструментом для решения электродинамических задач в нанофотонике. Этот метод позволяет эффективно моделировать взаимодействие света с наноразмерными объектами, учитывать эффекты ближнего поля и анализировать оптические свойства сложных плазмонных структур. Особое внимание будет уделено практическим аспектам применения этого метода для решения актуальных задач современной нанофотоники, в частности для анализа и оптимизации оптомеханических эффектов в различных наноструктурах.

Отправной точкой для данного метода служит решение неоднородного векторного уравнения Гельмгольца для электрического поля. Данное уравнение выводится непосредственно из уравнений Максвелла и удобно для расчета распределения поля вблизи ограниченных наноструктур [31]:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2 \varepsilon_1(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mu_0 \mathbf{j}_e(\mathbf{r}), \quad (\text{i1})$$

где k_0 – модуль волнового вектора для падающего излучения в вакууме, ω является угловой частотой падающего излучения и $\mathbf{j}_e(\mathbf{r})$ – индуцированная плот-

ность тока. Решение уравнения (i1) в формализме функций Грина выглядит следующим образом:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + i\omega\mu_0 \int_V \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{j}_e(\mathbf{r}_0) dV_0, \quad (\text{i2})$$

где $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega)$ – диадная функция Грина. Плотность тока электрического диполя с моментом $\mathbf{p} = \hat{\alpha}\mathbf{E}_0$, расположенного в точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$, записывается в виде:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}) = -i\omega\mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (\text{i3})$$

Если таких точечных диполей много или рассматривается некий протяженный объект, разбитый на элементарные точечные диполи \mathbf{p}_j , то поле в произвольно точке запишется в виде:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{j \neq i} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \mathbf{p}_j. \quad (\text{i4})$$

Для свободного пространства в отсутствии других объектов или границ раздела (т.е. «по умолчанию»), тензорная функция Грина имеет вид:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \frac{1}{k_0^2} \nabla \nabla \right) \frac{e^{-ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}, \quad (\text{i5})$$

где $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ – единичный тензор 2-го ранга, соответствующий символу Кронекера.

Таким образом, система интегро-дифференциальных (в общем случае) уравнений (i4) сводится к системе алгебраических уравнений. Ее можно эффективно решить численно, такой подход носит название дискретно-дипольной аппроксимации (ДДА) [32]. Однако в некоторых случаях можно обойтись без этого, так как существует изящное аналитическое решение. Далее в этом пособии будут рассматриваться различные задачи, в которых ищется такое решение, используя симметрии и другие данные задачи или удачные приближения.

Преимущество этого в том, что сохраняется аналитичность и форма решения, соответствующая физической интуиции.

БЛИЖНЕПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДИПОЛЕЙ

1. Модификация тензора поляризуемости точечного диполя в ближнем поле

Традиционно в оптической микроскопии ближнего поля взаимодействие между наномантенной P и образцом S рассматривается как суперпозиция диаграмм рассеяния внешнего поля \mathbf{E}_{in} [33]. Каждая диаграмма представляет собой альтернативные пути последовательного рассеяния света на взаимодействующих объектах (рис.1.1). Согласно подходу теории возмущений все диаграммы вносят вклад в наблюдаемое поле \mathbf{E}_{out} , которое имеет вид суммы ряда, сходного с разложением Борна:

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_S + \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_{SP} + \mathbf{E}_{PS} + \mathbf{E}_{SPS} + \mathbf{E}_{PSP} + \dots, \quad (1.1)$$

где порядок объектов, взаимодействующих с излучением, обозначен подстрочным текстом. \mathbf{E}_S и \mathbf{E}_P – поля, испускаемые или рассеянные только от образца и зонда, соответственно; \mathbf{E}_{SP} – поле, рассеянное на образце и затем излучаемое зондом; \mathbf{E}_{PS} , в свою очередь, описывает обратное – поле, рассеянное зондом и испускаемое образцом. Дополнительные взаимодействия вносят вклад в члены более высокого порядка.

Как правило, в микроскопии ближнего поля используются предварительные знания свойств зонда и образца. В подходе Л. Новотного [33] эти знания используются для того, чтобы в зависимости от техники микроскопии пренебречь большинством членов в разложении. Например, в сигнале, измеряемом с помощью фотонной сканирующей туннельной микроскопии (PSTM), в котором фотоны или, точнее, затухающие волны, привязанные к поверхности,

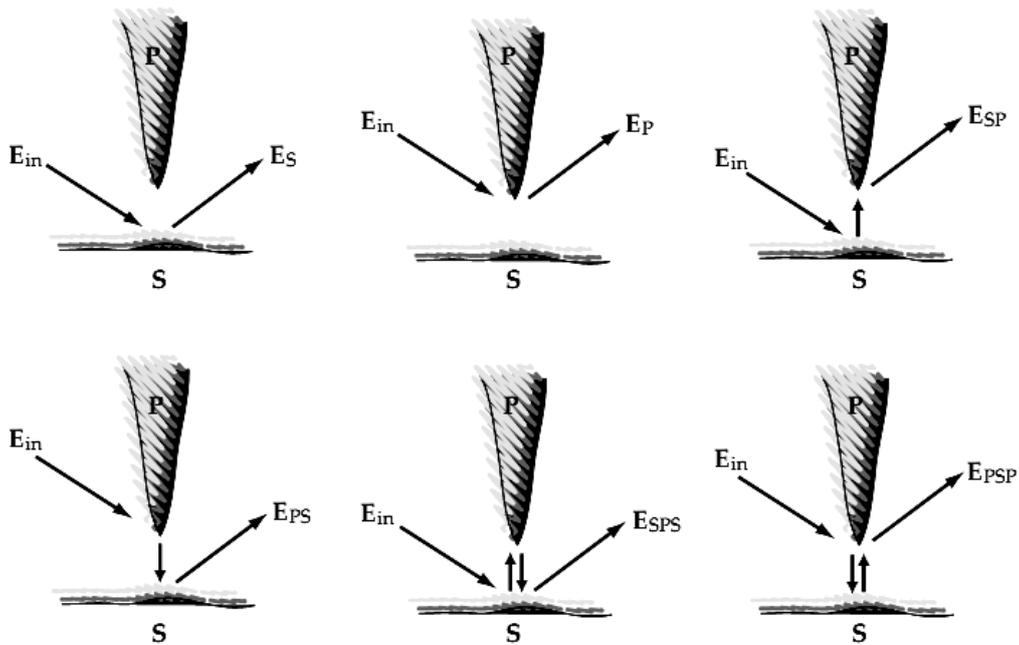


Рис. 1.1. Диаграммы альтернативных путей взаимодействия падающего света с системой зонд-образец в соответствии с теорией рассеяния. Изображение взято из статьи [33].

«туннелируют» от образца к зонду, доминирует слагаемое E_{SP} . Напротив, в сигнале, измеряемом апертурно-зондовой микроскопией в режиме освещения, в котором образец возбуждается полем из небольшого отверстия на вершине зонда, преобладает член E_{PS} . Индивидуальные взаимодействия на образце и зонде могут включать разные частоты. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, англ. TERS), в которой происходит сдвиг частоты из-за возбуждения колебательной моды лазерным светом, описывается членом E_{PSP} согласно данной схеме. В зависимости от измеряемого сигнала, будь то от рэлеевского рассеяния, флуоресценции, комбинационного рассеяния или некоторого нелинейного отклика системы, приходится учитывать когерентную или некогерентную сумму порядков взаимодействия [33].

С другой стороны, в этом подходе при описании ближнепольного взаимодействия в TERS не учитывается зависимость комплексного фактора усиления поля от оптических свойств образца. Возникающее в образце деполяризующее поле [34], которое в общем случае зависит от симметрии, ориентации и проницаемости образца, приводит к изменению локального поля вблизи нанопроволоки.

Т.к. в ближнем поле детектируется суммарное поле E_{out} , образованное всеми токами, то рассеяние света можно описать с помощью объединенной функции Грина $G = G_P + G_S$. Она содержит вклады от рассеяния на наноантенне G_P и на образце G_S . Последний вклад описывает рассеяние на образце при наличии наноантенны, свойства которой не могут быть изолированы в какой-либо части функции Грина. Это приводит к появлению эффектов деполяризации и селективного усиления в спектре в экспериментах по ГКР [35].

Научные группы во главе с П. Верма и С. Кавата и др. развивают экспериментальные техники TERS с контролируемой поляризацией. В их ранней работе при исследовании углеродных нанотрубок эта научная группа отмечает, что моды колебаний нанотрубок показывают различное поведение в спектре КР при различных поляризациях падающего света [36]. В работе [37] изменение поляризации ближнего поля вблизи острия оптической антенны используется для увеличения контраста между сигналами КР дальнего поля и усиленным сигналом в TERS при наклонном освещении в конфигурации отражения. В статьях 2012 года [38, 39], используя азимутальную и радиальные поляризации света, они приходят к выводу, что с помощью TERS можно определить ориентацию в пространстве и симметрию материала при измерениях в поляризованном свете. В частности, в экспериментах TERS с контролируемой поляризацией ближнего поля можно исследовать механические напряжения в образце [40], с другой стороны искусственное напряжение позволяет существенно повысить оптическое разрешение [41]. В своих недавних работах П. Верма показывает возможность создания произвольной поляризации ближнего поля в трех измерениях с помощью манипулирования дипольным моментом кончика наноантенны [42, 43].

В работе [35] Р. Осиковским было показано селективное усиление отклика определенных фононных мод вследствие деполяризации падающего излучения на острие наноантенны. В статье [44] описан эффект, при котором молекулы, находящиеся на краю зоны усиления, изгибаются внутрь под влиянием ближнего поля наноантенны. В результате него азокромофор изменяет

свою ориентацию в пространстве, вследствие чего в присутствии наноантенны наблюдается иное распределение интенсивности в спектре КР. Следовательно, наноантенна изменяет поляризацию ближнего поля в молекулярной системе координат за счет ее поворота. Эффекты деполяризации в ближнем поле также рассматривались в работах других групп. Из имеющихся экспериментальных данных следует, что основной причиной селективного усиления является анизотропия поляризуемости оптической антенны, а также его зависимость от моды колебаний.

Для того чтобы описать изменение поляризации ближнего поля, использовалось численное моделирование рассеяния света [45–47]. Были представлены аналитические модели для процесса усиления в TERS в одномерном [48], двумерном [49] и локализованном [50] случаях. При использовании TERS в высоком вакууме с обратной связью через туннельный ток от металлической подложки были продемонстрированы субзондовое разрешение [51] и эффекты градиента ближнего поля [52, 53]. Возникла необходимость учета изображения диполей в процессе рассеяния [44, 54, 55]. В работе [56] приведены численные расчеты на основе цилиндрического решения уравнений Максвелла для оптического рассеяния на диполе в зазоре между вертикальным металлическим зондом различной формы и металлической подложкой, но это решение неприменимо при других геометриях. Существует также гибридный численный подход [57], в котором квантово-механическое моделирование происходит совместно с плазмонными эффектами [58]. В нашем подходе самосогласованным образом описывается взаимодействие зонда и молекулы при различной взаимной ориентации. Вследствие индукции дополнительных дипольных моментов их тензоры поляризуемости изменяются аналогично емкостям уединенных проводников при объединении в сложный конденсатор [59]. Другими словами, в присутствии оптической антенны молекула приобретает модифицированную поляризуемость. Самосогласованные модели развивались и ранее, например, в работах [55, 60].

В конце своей книги Л. Новотный развивает теоретический подход, основанный на использовании функции Грина и эффективных поляризуемостей [31, с.494]. Мы используем его, чтобы определить эффективные поляризуемости оптической антенны и исследуемой молекулы, составляющих систему. В спектроскопии ГКР регистрируется усиленный оптический сигнал от образца, в одетых ближнем поле антенны состояниях, и в общем случае измеряются параметры образца, искаженные аппаратной функцией антенны. Вследствие ближнепольного взаимодействия в системе, молекула в одетом состоянии обладает поляризуемостью, зависящей от взаимной конфигурации антенны и молекулы. Для того чтобы описать ближнепольное взаимодействие, рассмотрим систему из N близко расположенных друг к другу точечных диполей. Каждый из взаимодействующих диполей обладает поляризуемостью в уединенном состоянии α_i , где i – номер диполя. Система освещается однородным полем \mathbf{E}_0 с частотой ω . Обозначим локальные поля в местах расположения диполей \mathbf{E}_i , дипольные моменты обозначим \mathbf{p}_i . Очевидно, что $\mathbf{p}_i = \hat{\alpha}_i \mathbf{E}_i = \hat{\alpha}_i^{\text{eff}} \mathbf{E}_0$ [31]. Выразим локальные поля как суперпозицию внешнего поля и полей диполей:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{j \neq i} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \mathbf{p}_j = (\hat{\alpha}_i^{\text{eff}})^{-1} \mathbf{p}_i + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{j \neq i} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \mathbf{p}_j. \quad (1.2)$$

Данная система уравнений представляет локальные поля как линейную функцию дипольных моментов. Выразим дипольные моменты как линейную функцию локальных полей

$$\mathbf{p}_i = \sum_j \hat{\alpha}^{(ij)} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_j). \quad (1.3)$$

Коэффициенты разложения назовем **коэффициентами взаимной поляризуемости**. Эти коэффициенты однозначно выражаются через тензорные функции Грина $\vec{\mathbf{G}}(r_i, r_j; \omega)$ и эффективные тензоры поляризуемости.

Опираясь на систему (1.2) и определение эффективных поляризуемостей, получим уравнения, которые выражают связь эффективных поляризуемостей с

собственными:

$$\hat{\alpha}_i^{\text{eff}} = \hat{\alpha}_i \left(\vec{\mathbf{I}} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{j \neq i} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \hat{\alpha}_j^{\text{eff}} \right). \quad (1.4)$$

Систему (1.3) также можно разрешить относительно эффективных поляризуемостей. Разрешим систему для случая двух связанных диполей.

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} &= \hat{\alpha}_1 \left(\vec{\mathbf{I}} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2^{\text{eff}} \right), \\ \hat{\alpha}_2^{\text{eff}} &= \hat{\alpha}_2 \left(\vec{\mathbf{I}} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} \right). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Подставляя одно уравнение в другое, и раскрывая скобки, получим:

$$\hat{\alpha}_1^{\text{eff}} = \hat{\alpha}_1 + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \hat{\alpha}_1 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 + \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_1 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}}. \quad (1.6)$$

Отсюда находим $\hat{\alpha}_1^{\text{eff}}$ и аналогичным образом $\hat{\alpha}_2^{\text{eff}}$:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} &= \left(\vec{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_1 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_1 \left(\vec{\mathbf{I}} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 \right), \\ \hat{\alpha}_2^{\text{eff}} &= \left(\vec{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_2 \left(\vec{\mathbf{I}} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1 \right). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Данные выражения для эффективной поляризуемости получаются при использовании предположения однородного поля.

Для неоднородного внешнего поля обозначим через \mathbf{E}_{0i} напряженности внешнего поля в местах расположения диполей. Взаимные поляризуемости в этом случае определяется сходным образом:

$$\mathbf{p}_i = \sum_j \hat{\alpha}_{ij} \mathbf{E}_{0j}(\mathbf{r}_j). \quad (1.8)$$

Уравнения (1.2) и (1.4) примут вид:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_{0i} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{j \neq i} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \mathbf{p}_j, \quad (1.9)$$

$$\hat{\alpha}_{ij} = \hat{\alpha}_i \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \delta_{ij} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{l \neq i} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l; \omega) \hat{\alpha}_{lj} \right). \quad (1.10)$$

Важно отметить, что коэффициенты взаимной поляризуемости имеют тот же вид, что и в случае однородного поля, т.к. они зависят только от геометрии. При неоднородном поле эффективные поляризуемости теряют свой общий смысл, т.к. они оказываются зависимыми от степени неоднородности поля. Переходя к системе ”антенна-молекула”, обозначим $\mathbf{E}_{01} = \hat{\mathbf{g}} \mathbf{E}_{02}$, $\mathbf{E}_{02} \neq 0$. Решая систему (1.10), получим:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}^{(11)} &= \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_1, \\ \hat{\alpha}^{(12)} &= \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \right)^{-1} \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2; \\ \hat{\alpha}^{(21)} &= \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \right)^{-1} \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \hat{\alpha}_2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1, \\ \hat{\alpha}^{(22)} &= \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_2. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Эффективные поляризуемости $\hat{\alpha}_j^{\text{eff}}$ имеют физический смысл только в случае, когда $\hat{\mathbf{E}}_{0j} \neq 0$. Очевидно, что эффективная поляризуемость характеризует модификацию поляризуемости диполя при наличии других диполей, взятой относительно падающего поля на данный диполь. Когда внешнее поле равно нулю на некотором диполе, его поляризуемость не может измениться, вследствие того, что его дипольный момент полностью индуцируется другими окружающими его диполями. Обойти данную трудность как раз помогают коэффициенты взаимной поляризуемости. В случае неоднородного поля эффективные поляризуемости

выражаются через них следующим образом:

$$\begin{aligned}\hat{\alpha}_1^{\text{eff}} &= \hat{\alpha}^{(11)} + \hat{\alpha}^{(12)}\hat{\mathbf{g}}^{-1}, \\ \hat{\alpha}_2^{\text{eff}} &= \hat{\alpha}^{(21)}\hat{\mathbf{g}} + \hat{\alpha}^{(22)}.\end{aligned}\tag{1.12}$$

Заметим, что если тензор $\hat{\mathbf{g}}$ равен единичной диаде, что соответствует случаю однородного падающего поля, то данные уравнения (1.12) переходят в форму (1.7). Процесс оптического взаимодействия в ближней зоне на рамановской частоте соответствует частному случаю, когда роль внешнего поля играет рамановский диполь индуцированный на молекуле, и $\hat{\mathbf{g}} = 0$, поэтому $\mathbf{p}_2^R = \alpha_2 \mathbf{E}_{02}$. Взаимодействие происходит аналогичным образом за счет многократного упругого рассеяния света смещенной частоты на антенне и молекуле.

2. Ближнепольное взаимодействие точечных диполей в присутствии диэлектрической подложки

В данном параграфе рассматривается усиление определенной линии в спектре КР, соответствующей одной моде колебания молекулы. Усиление определено как отношение интенсивностей КР в присутствии наноантенны и молекулы самой по себе. Рассматриваемая система состоит из диполей наноантенны и молекулы, расположенных вблизи диэлектрической подложки и взаимодействующих друг с другом в ближней зоне. Для того чтобы найти усиление линии, рассмотрим процесс оптического рассеяния в данной системе. Интенсивность КР собранная на детекторе в дальнем поле формируется излучением диполей на смещенной частоте. Поэтому рассмотрение процесса рассеяния происходило в два этапа – возбуждение рамановского диполя (1) и формирование сигнала КР в дальнем поле (2).

На первом этапе определяется локальное поле, которое возбуждает рамановский диполь данной моды колебания. Каждый из диполей сам по себе имеет

собственную поляризуемость α_i , где индекс $i = 1$ соответствует антенне, а индекс $i = 2$ принадлежит молекуле. Система находится под однородным внешним полем E_0 частоты ω . Будем считать диполи сторонними источниками по отношению к границе раздела диэлектрической подложки с воздухом. Тогда локальное поле можно найти из дискретизации объемного интегрального уравнения (i4), где в данном случае $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega)$ – диадная функция Грина в верхнем полупространстве данной системы. Эта функция Грина в уравнении (i4) включает в себя, в общем случае, слагаемые свободно распространяющихся и рассеянных электромагнитных волн, т. е. $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_0$ и $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{sc}$. В частности, последний член учитывает рассеяние от подложки. Так как молекула взаимодействует с антенной в ближней зоне, то нетрудно найти функцию Грина верхнего полупространства с помощью метода изображений. Для этого возьмем только ближнепольную часть функции Грина свободного пространства [61] и составим функцию в виде:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; \omega) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_0^{\text{nf}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; \omega) + \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_0^{\text{nf}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_i; \omega) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_{sub}. \quad (2.1)$$

Здесь \mathbf{r}'_i – радиус-вектор диполя изображения, а диада $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_{sub}$ – квазистатический тензор отражения, преобразующий дипольные моменты в их изображения с учетом направления и длины диполя согласно формуле $\mathbf{p}'_i = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_{sub} \mathbf{p}_i$. Эта диада имеет явный вид

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_{sub} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Локальное поле в точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ складывается из внешнего поля и ближних полей излучения диполей. После подстановки локальные поля каждого диполя принимают вид:

$$\mathbf{E}_i(\omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i) + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{sc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i; \omega) \mathbf{p}_i + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \mathbf{p}_j, \quad i, j \in \{1, 2\}, \quad i \neq j. \quad (2.3)$$

Здесь $\vec{\mathbf{G}} = \vec{\mathbf{G}}_0 + \vec{\mathbf{G}}_{sc}$ – диадная функция Грина данной системы отсчета [31], $\vec{\mathbf{G}}_{sc} = \vec{\mathbf{G}}_0^{\text{nf}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_j; \omega) \vec{\mathbf{R}}_{sub}$ – ее рассеянная часть, которая учитывает поле, отраженное от подложки и взаимодействующее с диполями. Первый член в (2.3) обозначает внешнее поле, второе слагаемое учитывает дипольное поле, отраженное от окружающей среды, а третий член – поле, распространяющееся от другого диполя, $\tilde{k}_0^2 = \omega^2 / \varepsilon_0 c^2$. Индуцированные дипольные моменты нанопантенны и молекулы в свою очередь пропорциональны локальным полям \mathbf{E}_i :

$$\mathbf{p}_i = \hat{\alpha}_i \mathbf{E}_i(\omega), \quad i, j \in \{1, 2\}. \quad (2.4)$$

Т.о., получена связанная система матричных уравнений, которые определяют локальные поля \mathbf{E}_i . Решим эту систему, полагая $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_2) = \mathbf{E}_0$. Выразим $\mathbf{E}_1(\omega)$ в первом уравнении системы (2.3) и подставим во второе уравнение. После математических преобразований получено:

$$\mathbf{E}_2(\omega) = \left(\vec{\mathbf{I}} - \tilde{k}_0^2 \vec{\mathbf{G}}_{sc}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\alpha}_2 \right)^{-1} \left(\vec{\mathbf{I}} + \tilde{k}_0^2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^r \right) \mathbf{E}_0. \quad (2.5)$$

Здесь $\hat{\alpha}_j^r = \left(\vec{\mathbf{I}} - \tilde{k}_0^2 \hat{\alpha}_j \vec{\mathbf{G}}_{sc}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_j$ – приведенная поляризуемость антенны или молекулы по отношению к данной системе с подложкой, рассеянная часть полной функции Грина для всей системы зонд-подложка обозначена следующим образом [31, 60, 62, с.496]:

$$\vec{\mathbf{G}}_{sc}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i; \omega) = \vec{\mathbf{G}}_{sc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i; \omega) + \tilde{k}_0^2 \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega) \hat{\alpha}_j^r \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i; \omega), \quad i, j \in \{1, 2\}, \quad i \neq j. \quad (2.6)$$

Приведенная поляризуемость появляется из-за того, что излучаемое диполем поле отражается обратно от неоднородностей системы отсчета (в данном случае интерфейс воздух-подложка) и наводит на рассматриваемом диполе дополнительный момент [31].

Знание полной функции Грина системы позволяет найти локальные поля

в виде (2.5). С другой стороны, решая самосогласованные уравнения, можно получить полную функцию Грина. Выражение для локального поля в точке положения молекулы можно записать, используя тензор усиления [63]:

$$\mathbf{E}_2(\omega) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{A}}_{sub}(\omega) \mathbf{E}_0. \quad (2.7)$$

Индукцированный дипольный момент данной моды колебаний имеет вид:

$$\mathbf{p}_n^R \equiv \mathbf{p}_2(\omega_n) = \hat{\alpha}_n^R \mathbf{E}_2(\omega), \quad (2.8)$$

где по определению $\hat{\alpha}_n^R = (\partial \hat{\alpha}_2 / \partial q_n) q_n$ – собственная рамановская поляризуемость молекулы, q_n – нормальная координата n -й моды молекулярных колебаний. Здесь и далее полагается, что рамановские величины относятся к молекуле, и индекс "2" мы будем опускать.

На следующем шаге определяется интенсивность, формируемая рамановским диполем данной моды в дальней зоне. На данном этапе рамановский диполь считается сторонним источником по отношению к рассеивающей системе. Поле рамановского диполя имеет смещенную частоту $\omega_n = \omega - \Omega_n$. Заметим, что полная функция Грина зависит только от геометрии рассеивающей системы и материальных констант. Более того, полная функция Грина характеризует систему однозначно [31]. Для того чтобы найти функцию Грина в случае излучения рамановского диполя, необходимо взять все величины в выражении (2.7) на смещенной частоте. Здесь и далее предполагается, что различия поляризуемостей антенны и молекулы при падающей и смещенной частоте незначительны. Вследствие упругого рассеяния поля рамановского диполя на антенне и отражения от подложки, часть поля возвращается к диполю обратно и претерпевает упругое рассеяние на молекуле. Молекула приобретает дополнительный дипольный момент, что ведет к модификации раман-тензора молекулы.

Используя формализм Р. Осиковского [63], можно записать интенсивность КР, усиленного в ближнем поле наноантенны:

$$I_n^{\text{nf}} \propto \left\langle \left| \mathbf{e}^{sc} \vec{\mathbf{A}}^T(\omega_n) \vec{\mathbf{R}}_n \vec{\mathbf{A}}(\omega) \mathbf{e}^{inc} \right|^2 \right\rangle. \quad (2.9)$$

Зная тензор усиления, можно из этого выражения получить интенсивность КР одной моды колебания молекулы. Убедиться в справедливости данного выражения (2.9) можно, рассмотрев рассеяние света на смещенной частоте.

Используя выражение для эффективной поляризуемости из книги [31], можно найти эффективный раман-тензор. Аналогично тензору поляризуемости модификация раман-тензора происходит вследствие отличия локального поля \mathbf{E}_2 в точке расположения диполя от падающего поля \mathbf{E}_0 . Поле в точке положения диполя молекулы находится из выражения для тензора усиления (2.5). С учетом локального поля (2.7) модифицированный в ближнем поле раман-тензор имеет вид:

$$\vec{\mathbf{R}}_n^{\text{eff}} = \left(\vec{\mathbf{I}} - \tilde{k}_n^2 \hat{\alpha}_2 \vec{\mathbf{G}}_{sc}^{\text{tot}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2; \omega_n) \right)^{-1} \frac{\partial \hat{\alpha}_2}{\partial q_n} \vec{\mathbf{A}}(\omega). \quad (2.10)$$

Тот же результат можно получить решая систему уравнений, аналогичную (2.3) для ближнепольного рассеяния света на смещенной частоте в данной системе.

В традиционной спектроскопии КР собранная на детекторе интенсивность пропорциональна компоненте раман-тензора, определенной ориентациями поляризатора и анализатора излучения [64, 65]:

$$I_n^{\text{ff}} \propto \left\langle \left| \mathbf{e}^{sc} \vec{\mathbf{R}}_n \mathbf{e}^{inc} \right|^2 \right\rangle. \quad (2.11)$$

Здесь \mathbf{e}^{sc} – вектор поляризации поля рассеяния, \mathbf{e}^{inc} – вектор поляризации падающего поля. Выразим интенсивность усиленного КР в аналогичном виде. Для этого запишем поле на детекторе, используя объемное интегральное уравнение

(i4) с плотностью тока в форме (i3):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega_n) = \tilde{k}_n^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{tot,ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega_n) \mathbf{p}_n^R. \quad (2.12)$$

Используя выражение для полной функции Грина (2.6), можно получить:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega_n) = \tilde{k}_n^2 \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega_n) + \tilde{k}_n^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega_n) \alpha_1^r \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n) \right) \mathbf{p}_n^R, \quad (2.13)$$

где $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}$ – дальнеполевая часть диадной функции Грина рассматриваемой системы. Т.к. детектор расположен в дальнем поле, то можно считать, что $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega_n) \approx \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega_n)$. Обозначим приближенный радиус-вектор всей системы как \mathbf{r}_s . Тогда поле на детекторе можно записать следующим образом:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega_n) = \tilde{k}_n^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; \omega_n) \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \tilde{k}_n^2 \alpha_1^r \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n) \right) \mathbf{p}_n^R = \tilde{k}_n^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^{\text{ff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s; \omega_n) \mathbf{p}_{s,n}^R. \quad (2.14)$$

Видно, что поле на детекторе определяется суммой рамановских дипольных моментов самой молекулы и индуцированного диполя на наномантенне. И молекула, и диполь, наведенный на оптической антенне, создают вокруг себя поле на смещенной частоте, и они действуют как единый излучатель для наблюдателя в дальнем поле. Первое слагаемое в (2.14) описывает дальнее поле рамановского диполя (на смещенной частоте определенной моды колебания), второе слагаемое соответствует усиленному на наномантенне КР. Последнее Л. Новотный и др. называют вкладом ближнего поля молекулы, т.к. наномантенна играет роль преобразователя быстро затухающих полей вблизи молекулы в дальнюю зону [48]. На детекторе вклады от ближнего и дальнего поля рамановского диполя молекулы, индуцированного ближнем полем наномантенны, всегда смешаны. Используя выражение (2.11), находится интенсивность:

$$I_n^{\text{nf}} \propto \left| \mathbf{e}^{sc} \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \tilde{k}_n^2 \hat{\alpha}_1^r \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n) \right) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_n^{\text{eff}} \mathbf{e}^{inc} \right|^2. \quad (2.15)$$

Данное выражение эквивалентно формуле (2.9). Если раскрыть квадрат суммы, то получатся 3 слагаемых, соответствующие вкладу ближнего поля (NN), дальнего поля (FN) и их интерференции. Следует однако помнить, что речь идет о полях диполя, индуцированного ближним полем наноантенны.

Если на детектор попадает поле всех поляризаций, что соответствует отсутствию специальных условий для анализатора, то коэффициент усиления линии в спектре КР определяется выражением:

$$g_n = \frac{\left| \vec{\mathbf{A}}^T(\omega_n) \vec{\mathbf{R}}_n \vec{\mathbf{A}}(\omega) \mathbf{e}^{inc} \right|^2}{\left| \vec{\mathbf{R}}_n \mathbf{e}^{inc} \right|^2}. \quad (2.16)$$

Изменять поляризацию ближнего поля могут оптически плотные образцы или объекты с большой поляризуемостью, такие как макромолекулы, углеродные материалы, включения, дефекты в твердых телах [50], квантовые точки и т.д. Дополнительное изменение поляризации может быть учтено с помощью второго члена в полной функции Грина (2.6). В работе [55] показано, что такое взаимодействие с собой, опосредованное подложкой и наноантенной, приводит к образованию областей со сверхусилением (англ. *super hot-spot*) и субнанометровому разрешению в случае проводящей подложки при ГКР в ультравысоком вакууме. Данное изменение может оказывать влияние на степень деполяризации колебаний, поэтому далее рассматривается анализ особенностей деполяризации усиленного КР в условиях ближнего поля подробно.

3. Деполяризация комбинационного рассеяния в условиях ближнего поля

В традиционной спектроскопии КР каждая мода характеризуется степенью деполяризации. Эта величина показывает, насколько состояние поляризации рассеянного света отличается от линейно-поляризованного состояния

падающего света [66, С.614]:

$$\rho = \frac{I_{\perp}^{\text{ff}}}{I_{\parallel}^{\text{ff}}}, \quad (3.1)$$

здесь I_{\parallel} , I_{\perp} – интенсивности рассеянного света, прошедшего через анализатор, ориентация которого параллельна и перпендикулярна направлению поляризации падающего света соответственно. В случае рассеяния света на совокупности неупорядоченных молекул степень деполяризации определяется средней изотропной и анизотропной частью раман-тензора:

$$\rho = \frac{3\gamma^2}{5b^2 + 4\gamma^2}, \quad (3.2)$$

здесь $b = \text{Tr} [\mathbf{R}_n]$ – изотропная часть, γ – инвариант анизотропии раман-тензора. Данные величины являются инвариантами раман-тензора и не зависят от ориентации молекулы или направления поляризации падающего поля. При использовании выражения для интенсивности КР (2.11) степень деполяризации записывается в виде:

$$\rho_n = \frac{\langle \left| \mathbf{e}^{\perp} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_n \mathbf{e}^{\text{inc}} \right|^2 \rangle}{\langle \left| \mathbf{e}^{\text{inc}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_n \mathbf{e}^{\text{inc}} \right|^2 \rangle}. \quad (3.3)$$

Фактически, в числителе и знаменателе этого выражения (3.3) стоят усредненные квадраты проекций дипольного момента.

В спектроскопии одиночной молекулы, вследствие отсутствия усреднения, степень деполяризации становится функцией от углов между направлением поляризации падающего поля и направлением, вдоль которого ориентирована молекула. Так как наноантенна зондирует ближнее поле рассеяния молекулы, то необходимо учесть продольную компоненту рассеянного поля в выражении для степени деполяризации (3.3). Группа Оссиковского развивает математический формализм, позволяющий описывать трехмерные состояния поляризации [67]. В этом формализме производится обобщение понятий векторов Джонса и пара-

метров Стокса на трехмерный случай. Вместо матриц Паули, которые позволяют описывать в алгебраическом виде параметры Стокса, авторы переходят к генераторам группы унитарной симметрии $SU(3)$. В этом случае девять параметров Стокса являются координатами в девятимерном пространстве состояний поляризации, единичными векторами которого играют роль единичная матрица (при параметре S_0) и 8 матриц, введенных М. Гелл-Манном [68].

Наноантенна обычно имеет анизотропный тензор усиления, потому что плазмонные эффекты на острие сильно зависят от поляризации падающего поля. В силу сказанного в ближнем поле молекулы сама наноантенна действует одновременно как неидеальный поляризатор и, соответственно, анализатор, усиливая поле преимущественно вдоль своей оси. В предыдущих параграфах мы выяснили, что наноантенна значительно влияет как на поляризацию падающего на молекулу поля, так и рассеянного поля. Причем в спектроскопии ГКР имеет место случай параллельных поляризатора и анализатора. В традиционной спектроскопии степень деполяризации (3.1) определяется при измерениях интенсивности в двух положениях: (1) I_{\parallel} – поляризатор и анализатор параллельны, (2) I_{\perp} – поляризатор и анализатор скрещены. Вследствие этого для измерения деполяризации КР в ближнем поле необходим доступ к поперечным по отношению к наноантенне компонентам рассеянного поля. Для того чтобы учесть поперечные компоненты поля, мы временно исключим из анализа процесс усиления рассеянного поля на смещенной частоте и будем рассматривать только дипольный момент индуцированный ближним полем наноантенны. Определим фактор деполяризации следующим образом:

$$\rho^* = \frac{I_Z^{\text{FN}} - I_{XY}^{\text{FN}}}{I_Z^{\text{FN}} + I_{XY}^{\text{FN}}}. \quad (3.4)$$

Интенсивности, входящие в данное выражение, соответствуют компонентам FN рассеянного поля вблизи молекулы (в смысле выражения (2.15)) указанной поляризации при ее возбуждении ближним полем наноантенны, но они недоступны

в реальном эксперименте. Данное выражение показывает деполаризацию КР в идеализированном случае изотропно усиливающей наноантенны. Если взять только первое слагаемое в выражении (2.15), соответствующее полю FN, и подставить его в (3.4), то фактор деполаризации выражается через раман-тензор:

$$\rho^* = \frac{\left| \mathbf{e}^{inc} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_n^{\text{eff}} \mathbf{e}^{inc} \right|^2 - \left| \mathbf{e}^{\perp} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_n^{\text{eff}} \mathbf{e}^{inc} \right|^2}{\left| \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{R}}_n^{\text{eff}} \mathbf{e}^{inc} \right|^2}. \quad (3.5)$$

Аналогично формуле (3.3) в данном выражении стоят квадраты проекций индуцированного дипольного момента моды колебания.

Выведем явный вид фактора деполаризации для простейшего случая аксиального раман-тензора. Обозначим главные компоненты раман-тензора R_ξ и R_ζ . Пусть угол между главной осью ζ и направлением поляризации ближнего поля равен θ . Запишем проекции рамановского дипольного момента на оси лабораторной системы координат X и Z:

$$\begin{aligned} p_z &= (R_\zeta \cos^2 \theta + R_\xi \sin^2 \theta) E, \\ p_x &= (R_\zeta \cos \theta \sin \theta - R_\xi \cos \theta \sin \theta) E. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Подставив эти выражения в формулу (3.5) и произведя тригонометрические преобразования, получим:

$$\rho^* = \frac{R_\zeta^2 \cos^2 \theta + R_\xi^2 \sin^2 \theta - 2(R_\zeta - R_\xi)^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{R_\zeta^2 \cos^2 \theta + R_\xi^2 \sin^2 \theta}. \quad (3.7)$$

На рис. 3.1 показан вид этой функции при различных соотношениях главных значений раман-тензора. Видно, что если обе компоненты одного знака, то деполаризация ни при каких углах не достигает значения -1 . Также очевидно, что существует связь между соотношением главных значений и шириной пика деполаризации при 90° , а именно, чем больше ширина пика, тем более

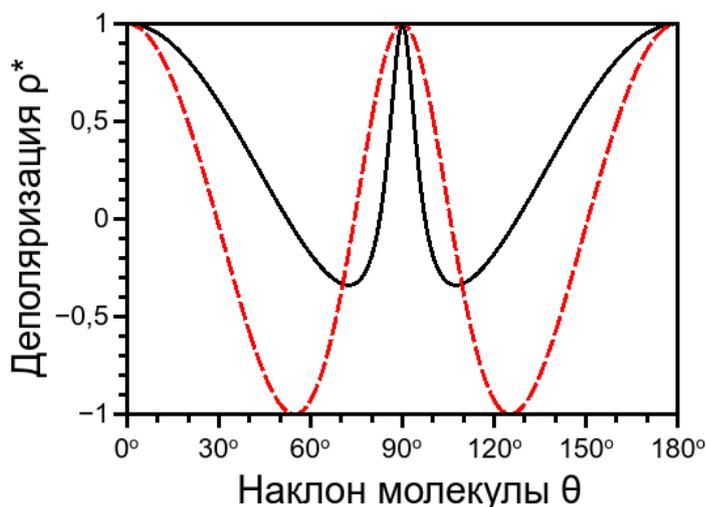


Рис. 3.1. Зависимость деполяризации от угла наклона молекулы. Сплошная линия – отношение главных значений раман-тензора $R_{\zeta}/R_{\xi} = 10$, штриховая линия – $R_{\zeta}/R_{\xi} = -2$.

отношение R_{ζ}/R_{ξ} приближается к 1. Следовательно, по данной зависимости деполяризации можно провести реконструкцию раман-тензора моды колебания.

Как было отмечено ранее, данная функция соответствует идеализированному случаю, когда нам доступны все интенсивности компонент рассеянного поля вблизи молекулы. Анизотропная форма поляризуемости наноантенны препятствует этому, действуя как неидеальный анализатор рассеянного света и частично вырезая поле поперечной поляризации. Но несмотря на это, существует возможность детектировать различные компоненты поля последовательно. Доступ к поперечным компонентам поля обеспечивает наклон зонда или использование других мод сильно сфокусированного пучка лазерного света. Однако изменение поляризации ближнего поля равносильно наклону молекулы относительно поляризации. Можно регистрировать усиленный сигнал ГКР при двух ортогональных ориентациях молекулы:

$$\rho^{\text{nf}} = \frac{I_{\parallel}^{\text{nf}} - I_{\perp}^{\text{nf}}}{I_{\parallel}^{\text{nf}} + I_{\perp}^{\text{nf}}}. \quad (3.8)$$

В результате такой модификации фактора деполяризации его зависимость от угла наклона молекулы становится недоступной. Но при фиксированной геометрии пучка относительно подложки зависимость от угла наклона можно получить при доступе к поперечным компонентам поля при повороте наноантенны. Так

как в общем случае на поляризацию ближнего поля оказывает влияние и ориентация молекулы, то возникнет небольшое изменение фактора деполяризации в зависимости от ориентации молекулы. Разработанная в предыдущем параграфе самосогласованная модель позволяет описать данное явление. Однако в исследовании мы ограничимся случаем фиксированного положения наноплазмонной антенны и будем находить $I_{\parallel}^{\text{nf}}$ и I_{\perp}^{nf} при двух ортогональных ориентациях молекулы. В результате мы получим фактор деполяризации в ближнем поле из выражения (3.8) в виде одного числа. Зависимость фактора деполяризации от угла мы будем анализировать только в идеализированном случае согласно (3.7). Для текущих экспериментальных приложений этого достаточно.

4. Моделирование вынужденного комбинационного рассеяния света на молекуле порфина в плазмонном нанорезонаторе

При исследовании ГКР в плазмонных резонаторах возникает вопрос о влиянии эффектов самовоздействия и сильной связи на деполяризацию ГКР и, соответственно, определяемую симметрию колебательных мод. Несмотря на то, что существует и развит квантовый подход к описанию взаимодействия одиночной молекулы с нанорезонатором, теория может быть значительно упрощена до приближения оптомеханики, как было показано в работе [11]. Поэтому здесь мы расширим формализм функции Грина для классической интерпретации наблюдаемых эффектов при усилении КР в плазмонном резонаторе, а также будем исследовать их влияние на деполяризацию и наблюдаемую симметрию полос ГКР. Мы рассмотрим усиление КР на одиночной молекуле порфина, помещенной в зазор величиной 1,5 нм между золотой наноплазмонной антенной и золотой подложкой. В этом параграфе мы сделаем оценку деполяризации раман-активных мод порфина. Оптические параметры молекулы были получены по расчетам на основе теории функционала плотности (DFT). Полученный метод может быть

использован в будущем для получения правил отбора КР для молекул взаимодействующих с плазмонным нанорезонатором в режиме, близком к режиму сильной связи.

Система из нанорезонатора и молекулы, взаимодействующей с нанорезонатором посредством КР принято приближенно описывать с помощью гамильтониана [11]:

$$\hat{H} = \hbar\Omega_\nu \hat{b}_\nu^\dagger \hat{b}_\nu - \alpha_\nu^R \frac{\hbar\omega_p}{\epsilon V_m} \hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{b}_\nu^\dagger + \hat{b}_\nu) + \hbar\omega_p \hat{a}^\dagger \hat{a} + i\Phi(\hat{a}^\dagger e^{-i\omega t} - \hat{a} e^{i\omega t}). \quad (4.1)$$

В этом выражении первое слагаемое соответствует энергии гармонического осциллятора колебательных мод молекулы с частотой Ω_ν , второе слагаемое описывает рамановское взаимодействие колебательных мод с плазмонным полем, третье слагаемое соответствует осциллятору плазмонных мод, и четвертое – отвечает за взаимодействие плазмонного квантового осциллятора с классическим полем лазерной накачки с частотой ω . Плазмонный резонатор представлен с помощью канонического выражения осциллятора в формализме вторичного квантования, однако плазмонные моды колебаний электронного газа содержат вклад от кулоновского поля поверхностного заряда, квантование которого в стандартном подходе квантовой оптики не рассматривается. Гамильтониан (4.1) построен в предположении, что взаимодействие не затрагивает электронные состояния молекулы. Также выражение (4.1) не учитывает вклад нерезонансного упругого рассеяния плазмона на молекуле.

Для классического описания оптического взаимодействия между наномантенной и молекулой порфина в зазоре мы используем модель усиления КР остроконечным зондом на основе метода функции Грина [31, 69] и квазистатической теории изображений И. Линделла и др. для поляризуемого шара [70]. В этой модели острие взаимодействует с падающим светом как точечный диполь, расположенный в центре кривизны вершины наномантенны, а с рассеянным полем молекулы – как поляризуемый шар. Вначале мы провели численное мо-

делирование оптического поля вблизи остроконечной конической плазмонной антенны и определили коэффициент усиления поля. Зная его, можно определить поляризуемость наноантенны [31]. Здесь мы используем подход, который описан в статьях [69, 71] и в параграфе 2. В ней поляризуемость молекулы и тензоры КР колебательных мод модифицируются благодаря добавочному действию поля изображений молекулы. При наличии подложки локальное поле молекулы принимает вид:

$$\mathbf{E}_{\text{local}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_S + \mathbf{E}_{\text{images}}, \quad (4.2)$$

где \mathbf{E}_0 и \mathbf{E}_S – напряженности падающего поля и поля, рассеянного плазмонным резонатором, $\mathbf{E}_{\text{images}}$ – поле изображений молекулы в наноантенне и подложке. Влияния поля изображений аналогично эффекту взаимодействия молекулы с собственным оптическим полем. Этот эффект возникает за счет упругого рассеяния падающего поля или стоксовой волны на молекуле, который не учтен в гамильтониане (4.1). Дипольный момент на стоксовой частоте в линейном режиме принимает вид:

$$\mathbf{p}_R(\omega - \Omega_\nu) = \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_\nu \mathbf{E}_{\text{local}}(\omega) + \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \mathbf{E}_{\text{images}}(\omega - \Omega_\nu), \quad (4.3)$$

где $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_\nu$ и $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ – рамановская поляризуемость колебательной моды и нерезонансная электронная поляризуемость молекулы соответственно. Вслед за усилением поля благодаря локализации падающего света и возбуждению плазмонного резонанса, усиление также происходит за счет модификации поляризуемости молекулы и раман-тензора ее колебания. Тензор модификации определяется выражением [69]:

$$\mathbf{F}_1(\mathbf{r}, \omega) = [\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \alpha \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]^{-1}. \quad (4.4)$$

Здесь $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ – единичный тензор 2-го ранга, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_s$ – тензорная функция Грина рассеяния, которая отвечает за индукцию взаимосвязанной системы изображений на наноантенне и на подложке. Индукция одного из изображений определяется

согласно теории для поляризуемого шара [70].

Несмотря на свою противоречивость, гамильтониан (4.1) описывает эффект, при котором рассеянные стоксовы фотоны захватываются резонатором и индуцируют дополнительное усиление или ослабление КР. Авторы в [11] называют это явление динамическим обратным действием. Мы интерпретируем это явление как вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР), т. к. рассеянная стоксова волна и падающая волна образуют биения на частоте молекулярного колебания, которые действуют на осциллятор как вынуждающая сила. Нормальная координата колебания удовлетворяет уравнению, которое также можно получить из оптомеханического описания [11]:

$$\ddot{q}_\nu + \Gamma_\nu \dot{q}_\nu + \Omega_\nu^2 q_\nu = \text{Re} \left[\mathbf{E}_{\text{local}}^* \overset{\leftrightarrow}{R}_\nu \mathbf{E}_\nu \right]. \quad (4.5)$$

Здесь Γ_ν – ширина спектральной линии КР, \mathbf{E}_ν – напряженность локального поля стоксовой частоты. В результате резонансного раскачивания молекулярного колебания молекула приобретает кубическую нелинейную поляризуемость:

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_\nu^{(3)} = \frac{\overset{\leftrightarrow}{R}_\nu (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e}^*) \overset{\leftrightarrow}{R}_\nu}{(\omega - \omega_\nu)^2 - \Omega_\nu^2 + 2i\Gamma(\omega - \omega_\nu)}, \quad (4.6)$$

где \mathbf{e} – единичный вектор поляризации локального поля на частоте падающего света, знаком \otimes обозначено внешнее матричное произведение. С учетом динамического обратного действия ВКР уравнение (4.3) переписется в виде:

$$\mathbf{p}_R(\omega_\nu) = \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_\nu \mathbf{E}_{\text{local}}(\omega) + \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \mathbf{E}_{\text{images}}(\omega_\nu) + \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_\nu^{(3)} |\mathbf{E}_{\text{local}}(\omega)|^2 \mathbf{E}_{\text{images}}(\omega_\nu), \quad (4.7)$$

где $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_\nu$ и $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ – линейная рамановская поляризуемость колебательной моды и нерезонансная электронная поляризуемость молекулы соответственно. Принимая во внимание (4.4) и (4.6), результирующий фактор усиления интенсивности КР

приближенно описывается выражением:

$$F(\mathbf{r}, \omega) \simeq F_0^2(\mathbf{r}, \omega) F_0^2(\mathbf{r}, \omega_\nu) F_1^2(\mathbf{r}, \omega) F_1^2(\mathbf{r}, \omega_\nu) F_2^2(\mathbf{r}, \omega_\nu; I_0). \quad (4.8)$$

Оптические свойства молекулы свободного основания порфина (FBP или H₂P) моделировались *ab initio* на уровне теории функционала плотности B3LYP-D3/def2-TZVP [72–74]. На основе квантово-химических расчетов были найдены раман-тензоры симметричных и антисимметричных мод колебаний молекулы. Ориентация молекулы определяется согласно главным осям тензора инерции.

Т. к. фактор деполяризации ГКР в ближнем поле определяется как нормированная разность интенсивностей ГКР при двух ортогональных ориентациях молекулы [69],

$$\rho_{\text{nf}} = \frac{I_\nu^{\parallel} - I_\nu^{\perp}}{I_\nu^{\parallel} + I_\nu^{\perp}}, \quad (4.9)$$

то вклад описанных выше эффектов самовоздействия проявится, если усиление интенсивности КР (4.8) окажется различным для этих двух ориентаций. Возьмем антисимметричное колебание ν_{86} , у которого главные значения раман-тензора ~ 10 в атомных единицах. Для данного колебания нелинейная кубическая поляризуемость (4.6) имеет значение $\alpha_\nu^{(3)} \sim 10^{-46}$ м⁵/Вт. Для того чтобы эффект ВКР имел место для одиночной молекулы, необходимы интенсивности света порядка 10^{14} Вт/см², в этом случае слагаемое в выражении (4.7), соответствующее нелинейному дипольному моменту, будет того же порядка по величине, что и второе слагаемое (4.7) – вклад упругого рассеяния на стоксовой частоте. Благодаря большой локализации поля плазмонный нанорезонатор может обеспечивать усиление интенсивности порядка $\sim 10^8$, поэтому достаточно интенсивности падающего света ~ 1 МВт/см², что вполне просто реализуемо на практике. Этот результат согласуется с литературными данными [11].

Для того чтобы продемонстрировать это, построим усиление как функцию угла наклона θ нанопластины для этой колебательной моды при двух ориентациях

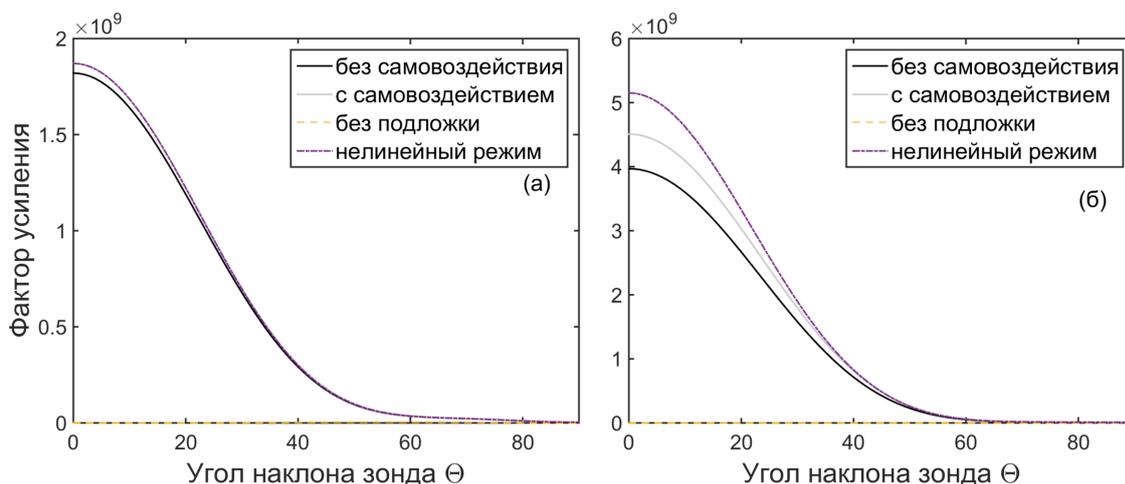


Рис. 4.1. Коэффициенты усиления КР как функции наклона нанопленки при ориентации FBR параллельно (а) и перпендикулярно (б) нормали к подложке для колебательной моды ν_{86} . Построены функции в случаях отсутствия подложки (штриховая линия), при наличии подложки со вкладом поля изображений молекулы и без учета оною (сплошные линии), и с учетом эффекта ВКР (штрих-пунктир).

FBR, при которых главная ось инерции, соответствующая наименьшему значению, направлена вдоль осей X и Z. Результаты расчетов показаны на рис. 4.1. Видно, что описываемые эффекты изменяют коэффициент усиления КР, а также фактор деполяризации и наблюдаемую симметрию колебания.

В заключение отметим, что в плазмонном нанорезонаторе становятся существенными вклады эффектов самовоздействия. Три процесса способствуют усилению КР в плазмонном нанорезонаторе: (i) локализация электрического поля, (ii) взаимодействие с изображениями, и динамическое обратное действие стоксовой волны (iii). Последние два зависят от пространственной ориентации молекулы и заметно влияют на деполяризацию ближнего поля. Из-за этого наблюдаемая колебательная симметрия молекулы изменяется при спектроскопических измерениях с использованием ГКР.

УСИЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СПЛОШНЫХ СРЕДАХ

5. Модификация поляризуемости одномерной протяженной молекулы

Далее проведем анализ процесса усиления КР в протяженных молекулах. В качестве модели одномерной протяженной молекулы рассматривается одностенная углеродная нанотрубка. Пусть её поляризуемость на единицу длины, или линейная восприимчивость, равна $\hat{\chi}(\mathbf{r}_2)$. Запишем уравнения самосоглазованного поля в случае рассеяния света на нанотрубке, лежащей вдоль оси X:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1 &= \mathbf{E}_0 + \tilde{k}_0^2 \int_L^{\leftrightarrow} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\chi}(\mathbf{r}_2) \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) dx_2, \\ \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) &= \mathbf{E}_0 + \tilde{k}_0^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1 \mathbf{E}_1. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Из-за наличия интегрирования данные уравнения включают процесс оптического взаимодействия различных частей нанотрубок между собой, опосредованное плазмонной наноантенной. Уравнения, связывающие собственные и эффективные поляризуемости, принимают вид:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} &= \hat{\alpha}_1 \left(\hat{\mathbf{I}} + \tilde{k}_0^2 \int_L^{\leftrightarrow} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\chi}^{\text{eff}}(\mathbf{r}_2) dx_2 \right), \\ \hat{\chi}^{\text{eff}}(\mathbf{r}_2) &= \hat{\chi}(\mathbf{r}_2) \left(\hat{\mathbf{I}} + \tilde{k}_0^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Чтобы решить данную систему интегральных уравнений, выразим $\hat{\alpha}_1^{\text{eff}}$. Для этого подставим в первое уравнение системы (5.2) эффективную удельную поляризу-

емость нанотрубки из второго уравнения:

$$\hat{\alpha}_1^{\text{eff}} = \hat{\alpha}_1 + \tilde{k}_0^2 \hat{\alpha}_1 \int_L^{\leftrightarrow} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\chi}(\mathbf{r}_2) dx_2 + \tilde{k}_0^4 \hat{\alpha}_1 \int_L^{\leftrightarrow} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\chi}(\mathbf{r}_2) \mathbf{G}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} dx_2. \quad (5.3)$$

Полагая, что удельная поляризуемость нанотрубки $\hat{\chi}(\mathbf{r}_2) = \hat{\chi}$ постоянна по длине, введем обозначения:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^a(\mathbf{r}_1; \omega) &= \int_L^{\leftrightarrow} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) dx_2, \\ \mathbf{G}_{sc}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega) &= \tilde{k}_0^2 \int_L^{\leftrightarrow} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\chi} \mathbf{G}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) dx_2; \end{aligned} \quad (5.4)$$

тогда уравнение (5.3) принимает вид:

$$\hat{\alpha}_1^{\text{eff}} = \hat{\alpha}_1 + \tilde{k}_0^2 \hat{\alpha}_1 \mathbf{G}^a(\mathbf{r}_1; \omega) \hat{\chi} + \tilde{k}_0^2 \hat{\alpha}_1 \mathbf{G}_{sc}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}}. \quad (5.5)$$

Отсюда выразим $\hat{\alpha}_1^{\text{eff}}$:

$$\hat{\alpha}_1^{\text{eff}} = \left(\mathbf{I} - \tilde{k}_0^2 \hat{\alpha}_1 \mathbf{G}_{sc}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_1 \left(\mathbf{I} + \tilde{k}_0^2 \mathbf{G}^a(\mathbf{r}_1; \omega) \hat{\chi} \right). \quad (5.6)$$

Выражение (5.6) показывает модификацию тензора поляризуемости антенны на частоте падающего поля, аналогично уравнению модификации в задаче взаимодействия антенны с одиночной молекулой (1.7) и (2.5). Заметим, что величина \mathbf{G}_{sc}^a играет роль рассеянной части полного тензора Грина по отношению к антенне. Сходство становится еще более очевидным, принимая во внимание тот факт, что в выражении (5.4) присутствует интегрирование, в то время как в определении полной функции Грина в случае точечных диполей стоит сумма [31, с.496]. Для определения модификации удельных раман-поляризуемостей χ_n^R колебаний одностенной углеродной нанотрубки необходимо найти локаль-

ное поле:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) = \mathbf{E}_0 + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \mathbf{p}_1 = \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} \right) \mathbf{E}_0. \quad (5.7)$$

Рассмотрим участок нанотрубки малой длины dx_2 , расположенный на конце вектора \mathbf{r}_2 и обладающий дипольным моментом на смещенной частоте ω_n , измененным из-за локального поля аналогично уравнениям (5.2):

$$d\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n) = \hat{\chi}_n^R \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) dx_2 = \hat{\chi}_n^R \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} \right) \mathbf{E}_0 dx_2. \quad (5.8)$$

Этот дипольный момент претерпевает изменение в ближней зоне оптической антенны вследствие многократного упругого рассеяния поля на смещенной частоте ω_n . Для описания ближнепольного взаимодействия на смещенной частоте ω_n используем коэффициент взаимной поляризуемости $\hat{\alpha}^{(11)}$ (1.11), который равен:

$$\hat{\alpha}^{(11)} = \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \tilde{k}_n^2 \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{sc}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega_n) \right)^{-1} \hat{\alpha}_1. \quad (5.9)$$

Тогда эффективный рамановский дипольный момент рассматриваемого участка нанотрубки принимает вид:

$$d\tilde{\mathbf{p}}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n) = d\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n) + \tilde{k}_n^4 d\hat{\alpha}_2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega_n) \hat{\alpha}^{(11)} \int_L \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n) d\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n), \quad (5.10)$$

где $d\hat{\alpha}_2 = \hat{\chi} dx_2$ – тензор поляризуемости данного участка нанотрубки. Данный результат можно получить, решив систему уравнений для взаимодействия в ближнем поле на смещенной частоте ω_n , записанные для дипольных моментов аналогично системе (5.1). Эффективный дипольный момент можно также записать в краткой форме, используя линейный интегральный оператор, определяемый выражением (5.10): $d\tilde{\mathbf{p}}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{J}} d\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n)$. Дипольный момент наноантенны на смещенной частоте ω_n , индуцированный данным участком на-

нотрубки, принимает вид:

$$d\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_2; \omega_n) = \tilde{k}_n^2 \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{J}} d\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n). \quad (5.11)$$

В результате система из рассматриваемого участка нанотрубки, связанного с антенной, ведет себя как диполь с рамановской поляризуемостью:

$$d\hat{\alpha}_{sys}^R(\omega_n) = \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \tilde{k}_n^2 \hat{\alpha}_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n) \right) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{J}} \hat{\chi}_n^R \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\alpha}_1^{\text{eff}} \right) dx_2, \quad (5.12)$$

Модель группы ученых во главе с Л. Новотным отличается от представленной модели тем, что в ней нет учета самосогласованного локального поля и деполяризации поля при ближнепольном взаимодействии в системе. Это приводит к использованию собственной (не модифицированной) поляризуемости антенны в выражении (5.12) в их модели [48, 49]. В случае молекул, обладающих малой поляризуемостью, это оправдано, однако при рассмотрении молекул красителей или макромолекул, таких как нанотрубки, это, вообще говоря, неверно. В частности, металлические нанотрубки имеют эффективно большую поляризуемость вдоль оси трубки, что ведет к существенной модификации тензора антенны, а также к деполяризации поля вблизи нанотрубки. Как мы видели, самосогласованные уравнения включают описание эффекта, при котором различные части нанотрубки взаимодействуют между собой с помощью антенны, что приводит к дополнительному изменению поляризации ближнего поля. Данный эффект описан в работе [75]. Модель Новотного не учитывает это явление.

Если раскрыть скобки в выражении (5.12), то получится 4 слагаемых, соответствующих членам разложения поля **S+ST+TS+TST** при ближнепольном взаимодействии. В соответствии с идеей Л. Новотного взаимодействия, описываемые членами этого разложения, могут включать процессы рассеяния с разными частотами [33]. В рамках такого подхода следует, однако, учесть, что объекты в этих процессах рассеяния взаимодействуют с окружением, по-

этому в разложении должны фигурировать модифицированные поляризуемости $\mathbf{S}^{\text{eff}} + \mathbf{S}^{\text{eff}}\mathbf{T}^{\text{eff}} + \mathbf{T}\mathbf{S}^{\text{eff}} + \mathbf{T}\mathbf{S}^{\text{eff}}\mathbf{T}^{\text{eff}}$. Взаимодействия, описываемые модифицированными величинами, в свою очередь также могут быть разложены на элементарные процессы рассеяния, только уже на одной частоте, превращая разложение поля в бесконечный ряд. В более ранних работах, а также в упрощенных моделях в настоящее время, в анализе используется лишь слагаемое $\mathbf{T}\mathbf{S}\mathbf{T}$ [63, 76].

6. Анализ когерентности комбинационного рассеяния в ближнем поле

Рассмотрим далее влияние когерентности колебаний электрического поля комбинационно-рассеянного света от различных участков протяженной нанотрубки на усиление этих колебаний. Для этого положим, что детектор находится в точке \mathbf{r}_0 и регистрирует свет всех поляризаций. Интенсивность света пропорциональна спектральной плотности $S(\mathbf{r}_0; \omega_n)$, которая является средним значением по ансамблю от квадрата модуля поля [48]:

$$I(r_0; \omega_n) \propto S(r_0; \omega_n) = \langle \mathbf{E}^*(r_0; \omega_n) \cdot \mathbf{E}(r_0; \omega_n) \rangle. \quad (6.1)$$

В свою очередь напряженность поля на детекторе определяется диполями антенны и молекулы на смещенной частоте. Участок нанотрубки, расположенный в точке x_2 и имеющий длину dx_2 , как обсуждалось выше (5.11), создает на антенне дипольный момент на смещенной частоте, который также наводит поле на детекторе. Результирующее поле есть сумма этих двух вкладов:

$$d\mathbf{E}(\mathbf{r}_0; \omega_n) = \tilde{k}_n^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_n) d\mathbf{p}_1(\omega_n) + \tilde{k}_n^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2; \omega_n) d\tilde{\mathbf{p}}_2(\mathbf{r}_2; \omega_n). \quad (6.2)$$

В формуле (6.2) фигурирует функция Грина дальнего поля \mathbf{G}^F . Т.к. эти вклады генерируются одним и тем же участком нанотрубки и на одной смещенной частоте, они когерентны. Если подставить выражение (6.2) в уравнение (6.1) и

раскрыть скобки, то получится четыре слагаемых, означающих интенсивность комбинационного рассеяния от нанотрубки и антенны и интерференционные члены:

$$I = I_{NN} + I_{NF} + I_{FN} + I_{FF}. \quad (6.3)$$

Комбинационное рассеяние непосредственно от нанотрубки является рассеянием в дальнем поле (FF), а от антенны – в ближнем поле (NN), компоненты NF и FN – перекрестные члены. Рассмотрим вначале компоненту NN:

$$I_{NN}(r_0; \omega_n) \propto \sum_i \int_L \int \sum_{j,k} G_{ij}^F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_n) G_{ik}^F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_n) \langle dp_{1j}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{1k}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle. \quad (6.4)$$

Видно, что интенсивность зависит от среднего по ансамблю произведения дипольных моментов, создаваемых на антенне различными участками углеродной нанотрубки. Эти парциальные дипольные моменты антенны, в свою очередь, сами зависят от дипольных моментов этих участков (5.11). Т.о., интенсивность комбинационно рассеянного света в ближнем поле (6.4) можно записать в виде:

$$I_{NN}(r_0; \omega_n) \propto \tilde{k}_n^4 \sum_{i;j,k;l,m} G_{ij}^F G_{ik}^F \alpha_{1jl} \alpha_{1km} \int_L \int \sum_{s,t} G_{ls}^N G_{mt}^N \langle d\tilde{p}_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) d\tilde{p}_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle. \quad (6.5)$$

Здесь $G^F = G^F(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1; \omega_n)$, $G^N = G^N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_n)$. Аналогичным образом каждый член в уравнении (6.3) выражается через среднее по ансамблю произведение эффективных дипольных моментов участков нанотрубки $\langle d\tilde{p}_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) d\tilde{p}_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle$. Среднее по ансамблю произведение дипольных моментов является ничем иным как автокорреляционной функцией. На основе уравнения (5.10) можно выразить эффективную автокорреляционную функцию $\Gamma_{st}^{\text{eff}}(x_2, x'_2) dx_2 dx'_2$ через функцию

$$\langle dp_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle = \Gamma_{st}(x_2, x'_2) dx_2 dx'_2:$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{st}^{\text{eff}}(x_2, x'_2) = & \Gamma_{st}(x_2, x'_2) + \\ & + \tilde{k}_n^4 \sum_{k,l,m} \chi_{sk} G_{kl}^N(x_2) \alpha_{lm}^{(11)} \int_L G_{mu}^N \Gamma_{ut}(\xi_2, x'_2) d\xi_2 + \\ & + \tilde{k}_n^4 \sum_{k',l',m'} \chi_{tk'} G_{k'l'}^N(x'_2) \alpha_{l'm'}^{(11)} \int_L G_{m'v}^N \Gamma_{sv}(x_2, \xi'_2) d\xi'_2 + \\ & + \tilde{k}_n^8 \sum_{k,k';l,l';m,m'} \chi_{sk} \chi_{tk'} G_{kl}^N(x_2) G_{k'l'}^N(x'_2) \alpha_{lm}^{(11)} \alpha_{l'm'}^{(11)} \int_L \int_L G_{mu}^N G_{m'v}^N \Gamma_{uv}(\xi_2, \xi'_2) d\xi_2 d\xi'_2, \end{aligned} \quad (6.6)$$

что означает, что в ближнем поле оптической антенны модификации подвергаются не только линейная поляризуемость и раман-поляризуемость нанотрубки, но и автокорреляционная функция колебаний. Аналогичное явление для тепловых источников света, при котором когерентность оптического ближнего поля увеличивается благодаря эванесцентным поверхностным волнам, описано в работе [77]. Следует также отметить, что в предложенной модели модификация дипольных моментов вблизи оптической антенны становится зависимой от когерентных свойств колебаний.

В соответствии с теорией, изложенной в работах [48, 78], интенсивность регистрируемого света записывается в различной форме при когерентном и некогерентном режиме рассеяния. Эти режимы являются двумя предельными случаями рассеяния, при котором длина когерентности бесконечна ($L_c \rightarrow \infty$, когерентный случай) и равна нулю ($L_c \rightarrow 0$, некогерентный случай) соответственно. В указанных работах среднее по ансамблю $\langle dp_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle$ записывается в виде:

$$\langle dp_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle = dp_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \frac{e^{-(x_2-x'_2)^2/L_c^2}}{\sqrt{\pi} L_c}. \quad (6.7)$$

Но как можно убедиться непосредственным вычислением пределов, данная

функция корреляции в когерентном случае всюду равна нулю, несмотря на утверждения авторов. Также можно заметить, что в уравнении (6.7) левая и правая часть не совпадают по размерности. Причина этого в том, что при разных предельных случаях авторы используют различную нормировку автокорреляционной функции. Следует также отметить, что при $L_c \rightarrow 0$ представление о линейной поляризации нанотрубки перестает быть верным, т.к. длина когерентности в этом случае сопоставима с диаметром нанотрубки. С другой стороны, нанотрубка – это не сплошная среда, она состоит из отдельных атомов. Интенсивность КР в твердых телах зависит от объема рассеяния и от объема элементарной ячейки [79, 80]. Следовательно, длина когерентности ограничена снизу величиной продольного вектора трансляции \mathbf{T} .

Основываясь на теории, изложенной в книге [81, с.50], определим правильный вид дипольной автокорреляционной функции. Рассмотрим неоднородное в пространстве случайное поле $p'_2(x_2)$. Согласно формуле (5.8), имеем:

$$dp_2(\mathbf{r}_2; \omega_n) = \hat{\chi}_n^R \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) dx_2 = \frac{\partial \hat{\chi}^{\text{eff}}(x_2)}{\partial q_n} q_n(x_2) \mathbf{E}_0 dx_2. \quad (6.8)$$

Величина $q_n(x_2)$ обозначает нормальную координату колебания, и ее можно рассматривать в качестве однородно распределенной в пространстве случайной величины. Согласно теореме Винера-Хинчина-Колмогорова, спектральная плотность мощности $\Lambda(\kappa)$ однородной в широком смысле случайной функции является фурье-образом ее автокорреляционной функции:

$$\langle q_n(x_2) q_n(x'_2) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_K q_m^2 \Lambda(\kappa) e^{i\kappa(x_2 - x'_2)} d\kappa, \quad (6.9)$$

где K – область определения спектральной функции в K -пространстве. В рассматриваемом случае эта область совпадает с первой зоной Бриллюэна, которая для нанотрубки в продольном направлении определяется интервалом $\kappa \in \left(-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right)$. Т.к. компоненты в K -пространстве статистически независи-

мы (их корреляция пропорциональна δ -функции), то ширина спектра мощности $\Lambda(\kappa)$ обратно пропорциональна длине когерентности L_c . Если полагать, что $\Lambda(\kappa)$ имеет форму прямоугольной функции, то автокорреляционная функция согласно теореме (6.9) принимает вид:

$$\langle dp_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \rangle = dp_{2s}^*(\mathbf{r}_2; \omega_n) dp_{2t}(\mathbf{r}'_2; \omega_n) \text{sinc}\left(\frac{x_2 - x'_2}{L_c}\right), \quad (6.10)$$

где используется определение $\text{sinc}(t) = \frac{\sin \pi t}{\pi t}$, $\text{sinc}(0) = 1$. На основе этого выражения (6.10) можно вычислить эффективную автокорреляционную функцию $\Gamma_{st}^{\text{eff}}(x_2, x'_2) dx_2 dx'_2$. Так как точный вид спектральной функции $\Lambda(\kappa)$ неизвестен, использовалось приближение, в котором функция sinc в выражении (6.10) заменялась гауссианом соответствующей ширины L_c .

7. Моделирование гигантского комбинационного рассеяния на одностенной углеродной нанотрубке

Перейдем непосредственно к моделированию ГКР на протяженной молекуле. За образец спектра КР нанотрубки были взяты экспериментальные данные из работы [82]. Спектры были получены д.ф.-м.н, профессором С.С. Харинцевым в лаборатории нанооптики КФУ на спектрометре КР Ntegra Spectra и предоставлены для анализа усиления. Вначале определим радиус нанотрубки по экспериментальным спектрам комбинационного рассеяния. В указанной работе [82] приведены волновые числа спектральных линий, соответствующих модам RBM, D, G, G'. В работе [83] излагается следующая зависимость волнового числа радиальной моды RBM от диаметра d нанотрубки:

$$\nu_{RBM} = \frac{248 \text{ см}^{-1} \cdot \text{нм}}{d (\text{нм})}. \quad (7.1)$$

Отсюда находится радиус одностенной углеродной нанотрубки, примерно равный 0.47 нм. В другой более ранней работе тех же авторов [84] постоянная в числителе формулы (7.1) равна $224 \text{ см}^{-1}\text{нм}$, что дает радиус 0,43 нм. Авторы отмечают, что формула (7.1) хорошо работает лишь при диаметрах нанотрубок $1 < d < 2$ нм при уединенных нанотрубках на подложках из оксида кремния SiO_2 . В общем случае волновое число радиальной моды зависит от хиральности нанотрубки. В случае взаимодействующих нанотрубок $\nu_{RBM} = 234 \text{ см}^{-1} \cdot \text{нм}/d (\text{нм}) + 10 \text{ см}^{-1}$, радиус также получается равным 0,47 нм.

Предполагая, что исследуемая нанотрубка полупроводниковая с индексами (n, m) , можно найти $2n + m = 23$ [83], что при конфигурации с углом хиральности близким нулю ($\theta \sim 0$, zigzag) приводит к индексам (11, 1). В этой модели для простоты используются индексы (11,0). Поляризуемость нанотрубки на единицу длины (в Å^2) в данной конфигурации с $n = 11$ равна [85] (за ось Z принята ось нанотрубки):

$$\hat{\chi}_2 = \begin{pmatrix} 12,1 & 0 & 0 \\ 0 & 12,1 & 0 \\ 0 & 0 & 171,6 \end{pmatrix}. \quad (7.2)$$

Отметим, что данная поляризуемость уже учитывает взаимодействие частей нанотрубки друг с другом.

По результатам работ [83, 84] были определены волновые числа основных мод колебаний одностенной углеродной нанотрубки с учетом дисперсии мод для длины волны лазера 632,8 нм [82], как показано в табл. 7.1. В соответствии с теорией групп [66, С.251], неприводимыми представлениями (типами симметрии) группы $D_{\infty h}$ являются невырожденные типы A_{1g} , A_{1u} , и дважды вырожденные типы E_{mg} , E_{mu} , $m \in \mathbb{N}$. Раман-активными оказываются четные типы симметрии, из которых мы рассмотрим A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} . Раман-тензоры колебаний

Соотнесение основных раман-активных мод одностенной углеродной нанотрубки по волновым числам спектра КР согласно [82–84]

Мода	Тип симметрии	Порядок моды	Зависимость частоты от диаметра $\nu(d)$	Дисперсия, $\text{см}^{-1}/\text{эВ}$	Волновое число ν , см^{-1}
iTA	E_{1g}	1	$161,2 \cdot d^{-0,9557}$	129	185
RBM	A_{1g}	1	$228,4 \cdot d^{-0,9685}$	~ 0	263
LA	E_{2g}	1	$467,1 \cdot d^{-0,9602}$	216	472
$D=iTO$	–	дефект (2)	–	53	1326
G^-	E_{2g}	1	$1592 - 64,6 \cdot d^{-1,4}$	0	1513
G^-	A_{1g}	1	$1592 - 41,4 \cdot d^{-1,4}$	0	1541
G^-	E_{1g}	1	$1592 - 32,6 \cdot d^{-1,4}$	0	1552
G^+	E_{1g}	1	–	0	1590
G^+	A_{1g}	1	–	0	1593
G^+	E_{2g}	1	–	0	1601
$G'=2D$	A_{1g}	2	–	106	2652

данных типов симметрии имеют вид [79, 86]:

$$\hat{\chi}_{A_{1g}}^R = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \hat{\chi}_{E_{1g}}^R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & c \\ -c & c & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\chi}_{E_{2g}}^R = \begin{pmatrix} f & f & 0 \\ f & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

Неизвестные параметры a , b , c , f находятся из экспериментальных спектров для каждой моды отдельно, используя результаты, полученные в работе [86]. Далее был смоделирован спектр КР света от нанотрубки, предполагая, что уединенная углеродная нанотрубка лежит на подложке, ориентирована в направлении оси X и освещается линейно поляризованным вдоль оси Z светом в предположении, что детектор регистрирует рассеянный свет всех поляризаций. Однако радиальная мода отсутствует в спектре при данной поляризации падающего света. Это происходит вследствие того, что поперечная компонента раман-тензора радиальной моды a_{RBM} мала по сравнению с продольной компонентой и по сравнению с a_G [86]. В относительных единицах удельные раман-тензоры радиальной

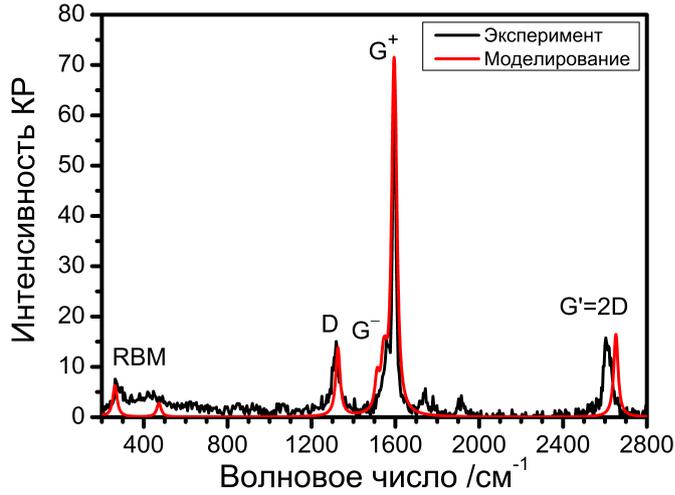


Рис. 7.1. Сравнение экспериментального спектра нанотрубки [82] и спектра, полученного моделированием КР света Z-поляризации со смешением 1/23 сигнала КР от X-поляризации.

моды и моды G одного типа симметрии имеют вид:

$$\hat{\chi}_{\text{RBM}}^R = \begin{pmatrix} -0,01 & 0 & 0 \\ 0 & -0,01 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\chi}_{G^+}^R = \begin{pmatrix} 0,42 & 0 & 0 \\ 0 & 0,42 & 0 \\ 0 & 0 & 0,87 \end{pmatrix}, \quad \hat{\chi}_{G^-}^R = \begin{pmatrix} 0,2 & 0 & 0 \\ 0 & 0,2 & 0 \\ 0 & 0 & 0,42 \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

Ввиду того, что в экспериментальном спектре нанотрубки присутствует радиальная мода, значит, реализуется смешанная поляризация возбуждающего света. На рисунке 7.1 изображен спектр, полученный путем смешения к рассеянному свету от Z-поляризации 1/23 части рамановского сигнала от X-поляризации.

Это соответствует тому, что поперечная компонента электрического поля E_{\perp} в фокальной плоскости примерно в 5 раз меньше продольной компоненты E_{\parallel} , что соответствует условиям эксперимента [82]. Рамановская восприимчивость дефектной моды второго порядка (D-линия) считалась случайной по длине нанотрубки.

После определения рамановских восприимчивостей активных мод нанотрубки было проведено моделирование спектра ГКР по модели Л. Новотного в когерентном случае (следуя из результатов статьи [48]), по модели Л. Новотного с функцией автокорреляции вида (6.7) и по предложенной модели, включающей модификацию поляризуемости антенны $\hat{\alpha}_1^{\text{eff}}$ и эффективную функцию

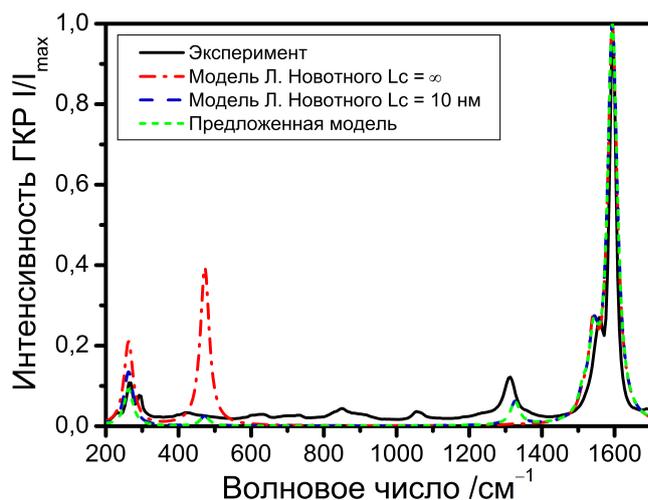


Рис. 7.2. Сравнение двух вариантов модели Л. Новотного и предложенной модели с экспериментальным спектром ГКР одностенной углеродной нанотрубки из работы [82].

корреляции Γ^{eff} . В качестве оптической антенны была взята модель золотой сфероидальной частицы с эксцентриситетом $e = 0,7$ и радиусом острия 25 нм [82]. Величина зазора между наноптенной и нанотрубкой принималась равной 2 нм. В данных моделях использовалась длина когерентности $L_c = 10$ нм, указанная в работе Л. Новотного [48]. D-мода нанотрубки считалась полностью некогерентной, т.е. $L_c = T \approx 0,4$ нм.

На рис. 7.2 показаны результаты моделирования. Видно, что наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается у предложенной модели с модификацией корреляционной функции. Модели Л. Новотного в полностью когерентном варианте и в варианте с частичной корреляцией показывают качественное согласие для относительных интенсивностей, но заметны расхождения для спектральной линии радиальной моды. В когерентном варианте модель Л. Новотного позволяет получить лишь грубую оценку характера усиления. Расхождение значений усиления для полупроводниковой нанотрубки означает, что для нанотрубок с большей поляризуемостью, например, металлических, различие может иметь существенный характер. Также следует отметить, что предложенная модель позволяет правильно оценить усиление дефектной моды. Разумеется, предложенная модель нуждается в уточнении при наличии квантовых эффектов сильной связи.

8. Моделирование резонансного гигантского антистоксова рассеяния в функционализированном углеродном нанопокрывтии

Данный параграф посвящен численному моделированию усиления стоксова и антистоксова КР в углеродных нанопокрывтиях методом тензорной функции Грина. Помимо зарекомендовавших себя защитных свойств, углеродные материалы обладают биосовместимостью, а также потенциалом функционализации различными органическими группами. Дополнительное КР может происходить на дефектах структуры. Более того, умеренные значения волновых чисел наиболее активных линий в спектре КР ($> 1000 \text{ см}^{-1}$) способствует использованию достаточно широких плазмонных резонансов в наночастицах для усиления именно антистоксова процесса. В качестве углеродного материала в этом примере рассматривается оксид графена толщиной 10 нм. Оптические параметры фрагментов оксида графена, функционализированных гидроксильными группами, были получены по расчетам на основе теории функционала плотности (DFT). Наши результаты могут быть использованы для дизайна материалов, использующихся в покрытиях для радиационного охлаждения.

Рассматриваемая система состоит из однородного слоя оксида графена, на поверхности которого располагаются функциональные гидроксильные группы, и вытянутой золотой наночастицы, играющей роль оптической наноантенны. Нанопокрывтие расположено на подложке, однако из соображений вычислительной простоты мы принимаем диэлектрическую проницаемость подложки равной проницаемости углеродного покрытия. Вследствие анизотропии оксида графена наноантенна должна быть расположена наклонно к поверхности для усиления поперечных компонент падающего поля [71]. В этой задаче мы считаем угол наклона равным 45 градусам.

Для того чтобы определить рассеянное поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ на частоте падающего света в различных точках углеродного слоя, нужно использовать метод

тензорной функции Грина [69]. Вследствие сравнительно большого показателя преломления оксида графена [87], необходимо рассчитать взаимодействие наночастицы и углеродного слоя. Оптическая наноантенна и раман-активный углеродный слой представляется в виде элементарных диполей. Однако в отличие от метода ДДА [32], при взаимодействии с падающим светом наноантенна в данной модели рассматривается как единый точечный диполь с поляризуемостью золотого наносфероида, расположенный в центре кривизны вершины. В то же время индукция ближнего поля на наноантенне определяется по квазистатической теории изображений для поляризуемого шара [70]. Локальное электрическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ в точке \mathbf{r}_n в этой модели записывается в виде:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_n) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_n) + \tilde{k}_0^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_0) \hat{\alpha}_p \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \tilde{k}_0^2 \sum_z \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_z) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_{\text{im}}(z, \mathbf{r}_0) \overset{\leftrightarrow}{R}_{\text{sub}} \hat{\alpha}_p \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0), \quad (8.1)$$

где \mathbf{E}_0 – падающее поле, $\hat{\alpha}_p$ – поляризуемости наночастицы в точке \mathbf{r}_0 , $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$ – тензорная функция Грина, $\overset{\leftrightarrow}{R}_{\text{sub}}$ – квазистатический тензор отражения, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_{\text{im}}$ – обобщенный (одетый) пропагатор задачи электростатической индукции взаимной системы изображений поляризуемого шара и подложки, который является решением интегрального уравнения:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_{\text{im}}(z, \mathbf{r}_0) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_0(z, \mathbf{r}_0) + \int_{z' \in I} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_0(z, z') \overset{\leftrightarrow}{R}_{\text{sub}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_{\text{im}}(z', \mathbf{r}_0) dz', \quad (8.2)$$

где I – область изображения. Тензор $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{M}}_0$ соответствует невозмущенной индукции системы изображений точечного диполя на поляризуемом шаре [70]. Данное уравнение типа Дайсона мы решаем в дискретизованном виде, заменяя интеграл суммой.

Одним из замечательных свойств оксида графена является малое поглощение при наличии резонансных электронных переходов в видимом спектре, которые видны в эллипсометрических экспериментах [87]. Подбирая функциональные группы и их долю заполнения поверхности, можно дополнительно

усилить антистоксово КР. Для резонансного КР тензор поляризуемости приближенно можно оценить по формуле [88]:

$$(\alpha_{\rho\sigma}^R)_{sf} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \frac{(P_\rho)_{fr}(P_\sigma)_{rs}}{\omega_{rs} - \omega - i\Gamma_r} + \frac{(P_\sigma)_{fr}(P_\rho)_{rs}}{\omega_{rf} + \omega + i\Gamma_r}, \quad (8.3)$$

где индексом «s» обозначено начальное состояние, индексом «r» – промежуточные состояния, индексом «f» – конечное состояние, P – матричные элементы оператора дипольного момента перехода, Γ – ширина возбужденного уровня. Отметим, что при данном подходе мы пренебрегаем эффектами электронно-колебательной связи.

Параметры энергии переходов и ширин уровней для моделирования были взяты из экспериментальной работы [87]. При доле покрытия поверхности листа графена гидроксильными группами в диапазоне 50-75% энергия перехода лежит в интервале 1.8-2.6 эВ. Карбонильная группа добавляет резонансный переход с энергией 4 эВ. Более того, из-за анизотропии оксида графена параметры резонансных переходов не совпадают для различных компонент раман-тензора. Это позволяет говорить о селективном усилении линий резонансного КР в зависимости от типа симметрии колебания. Следует отметить, что в формуле (8.3) матричные элементы операторов момента вычисляются в невозмущенном базисе, поэтому они могут быть получены из квантовохимических расчетов. В нашей упрощенной модели был взят фрагмент графена только с гидроксильными группами и получены статические поляризуемости на уровне B3LYP-D3/def2-TZVP. Ориентация молекулы определяется согласно главным осям тензора инерции. Полученные раман-тензоры далее используются для нахождения элементарных дипольных моментов на стоксовой и антистоксовой частоте. Вследствие того, что функциональные группы имеют произвольную ориентацию, каждый дипольный момент был повернут в пространстве на произвольные углы.

Определив пропагатор задачи (8.2) и подставив его в уравнение (8.1), можно найти полный тензор усиления $\vec{A} = \mathbf{E}\mathbf{E}_0^*/|\mathbf{E}_0|^2$ на падающей частоте,

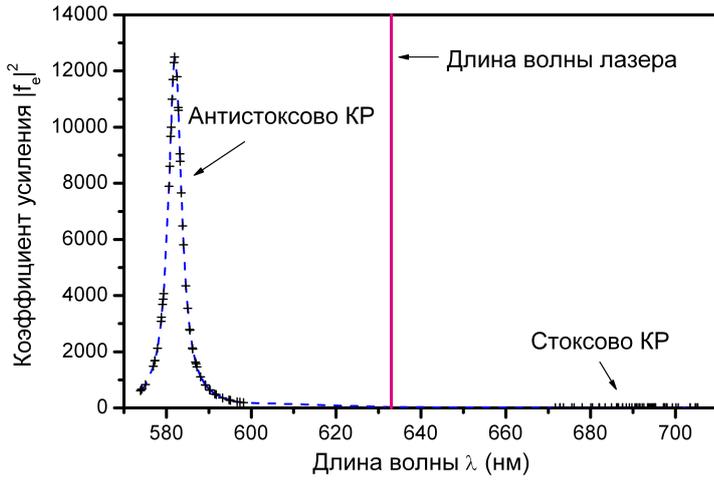


Рис. 8.1. Зависимость среднего коэффициента усиления интенсивности поля $|f_e|^2$ от длины волны λ . Вертикальной линией обозначена длина волны падающего света. Знаками «+» обозначены частоты рассеянного света.

определяемый выражением (2.7). Усреднение следа его тензорного квадрата по всем элементарным диполям дает средний коэффициент усиления интенсивности $|f_e|^2 = 1/N \sum_n |\mathbf{E}(\mathbf{r}_n)|^2 / |\mathbf{E}_0|^2$. Аналогичным образом тензор усиления $\vec{A}(\mathbf{r}_n, \omega_k)$ находится для каждой точки \mathbf{r}_n , в которой находится элементарный раман-активный диполь для каждой смещенной стоксовой или антистоксовой частоты ω_k . Согласно теореме взаимности, эрмитово-сопряженный тензор усиления $\vec{A}^\dagger(\mathbf{r}_n, \omega_k)$ будет описывать распространение поля обратно к наноантенне и индукцию ближнего поля на раман-смещенной частоте. Можно подобрать параметры дисперсии материала углеродного слоя и параметры наночастицы так, чтобы полоса плазмонного резонанса охватывала антистоксову сторону спектра КР. На рис. 8.1 показан пример такого подбора. Видно, что антистоксовы линии испытывают в среднем по всем диполям большее усиление, причем величина коэффициента усиления превосходит отношение стоксовой интенсивности к антистоксовой I_S/I_{aS} для данных волновых чисел при комнатной температуре (~ 300 К).

Результирующая активность колебательной моды в КР с учетом частичной когерентности колебаний дипольного момента на смещенной частоте равна:

$$S(\omega_k) = \iint \vec{A}^\dagger(\mathbf{r}_n, \omega_k) \mathbf{p}(\mathbf{r}_n, \omega_k) \mathbf{p}^\dagger(\mathbf{r}_m, \omega_k) \vec{A}(\mathbf{r}_m, \omega_k) g(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|) d\mathbf{r}_n d\mathbf{r}_m. \quad (8.4)$$

Здесь $g(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|)$ – функция пространственной когерентности фононных коле-

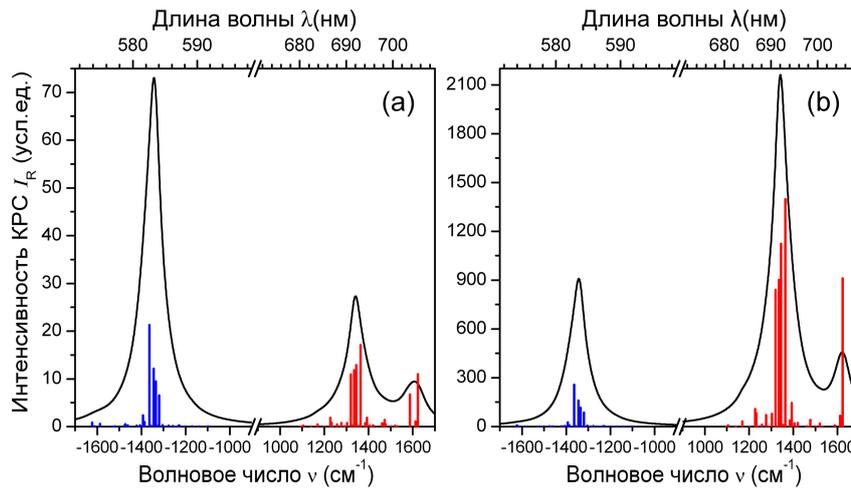


Рис. 8.2. Интенсивности стоксова и антистоксова КР при некогерентном (а) и когерентном (б) режиме рассеяния. Вертикальными отрезками обозначены активности линий, антистоксовы активности уменьшены в 1000 раз.

баний на смещенной частоте. Традиционно, спонтанное КР считается некогерентным процессом. В различных углеродных материалах длина когерентности фонона равна десяткам нанометров, что сравнимо с величиной локализации ближнего поля. В связи с этим в фотонике ближнего поля становится возможным когерентный режим спонтанного КР [78]. На рис. 8.2 приведены результаты моделирования рассеяния при когерентном и некогерентном ГКР. Интенсивности КР определялись по формуле $I(\omega_k) = C(\omega_k^4/\Omega_k)S(\omega_k)/(e^{-\hbar\Omega_k/k_B T} - 1)$, где сдвиги частоты Ω k -того колебания считаются положительными для антистоксова процесса и отрицательными для стоксова процесса. Стоит отметить, что рамановская когерентность дает большее усиление стоксовой стороны спектра по сравнению с антистоксовой из-за большей длины волны света, т.е. лучшего фазового согласования диполей. Отсутствие полосы G (1600 см⁻¹) в антистоксовом спектре связано с довольно узкой полосой плазмонного резонанса (см. рис. 8.1).

В заключение отметим, когерентность КР придает большее усиление стоксовой части спектра вследствие большей длины волны света и, следовательно, сфазированности диполей. В целом углеродные покрытия, функционализированные гидроксильными группами, при наличии наночастиц и вследствие малого поглощения, являются перспективным материалом для технологии радиа-

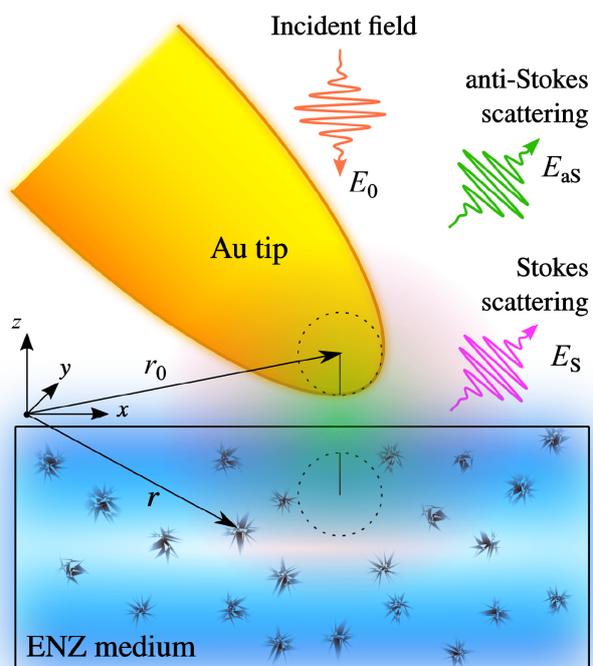


Рис. 9.1. Схематическое изображение рассматриваемой системы: золотое острие поднесено близко к подложке из материала с близкой нулю диэлектрической проницаемостью $\text{Re}[\varepsilon] \approx 0$. Внутри среды изображены активные центры комбинационного рассеяния. Штриховой линией показано сечение соприкасающейся сферической поверхности острия и ее изображения.

ционного охлаждения. Эти результаты могут существенно улучшить измерения как объема когерентности фононов, так и локальной температуры в твердых пленках с использованием спектроскопии ГКР.

9. Моделирование оптомеханических эффектов в среде с близкой нулю диэлектрической проницаемостью

В данном параграфе исследуется оптомеханическое взаимодействие колебательных мод среды с ENZ с полем, усиленным с помощью оптической плазмонной nanoантенны. Рассматривая оптический фонон и ближнее поле nanoантенны в среде с ENZ совместно как оптомеханическую систему, получены выражения для оптически индуцированных сдвига частоты резонанса $\Delta\Omega$ и скорости затухания Γ_{opt} . Исследованы условия достижения режима, при котором происходит усиленное антистоксово рассеяние и оно приобретает когерентный характер. С помощью численного моделирования определены локальные плотности состояний внутри такой среды вблизи ее границы для области частот КР.

На рисунке 9.1 изображена геометрия рассматриваемой оптомеханической системы: коническая наноантенна подведена к подложке с ENZ на расстояние d . Наноантенна наклонена на угол θ относительно подложки. Такой наклон необходим для того, чтобы падающее поле, поляризация которого изначально параллельна поверхности подложки, могло возбудить электрическое поле с нормальной к ней компонентой. Более того, из-за близости показателя преломления к нулю подложка имеет высокий коэффициент отражения, и наноантенна используется для согласования поверхностных импедансов и увеличения передачи энергии внутрь ENZ среды [89]. Рассмотрим взаимодействие поля с одной колебательной модой. В данном примере мы используем подход, при котором фононы описываются квантовым гармоническим осциллятором, а электромагнитное поле описывается в терминах полевых операторов $\hat{\mathbf{E}}$ напряженности поля. Запишем гамильтониан оптомеханической системы в приближении Борна-Оппенгеймера в виде, аналогичном представленному в статьях [11–13, 16]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{EM}} + \hbar\Omega_0\hat{b}^\dagger\hat{b} - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{E}}\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\hat{\mathbf{E}}Q_0(\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \quad (9.1)$$

где \hat{H}_{EM} – гамильтониан электромагнитного поля в среде, Ω_0 – собственная частота гармонического осциллятора, \hat{b}^\dagger и \hat{b} – операторы рождения и уничтожения фонона, Q_0 – амплитуда нулевых колебаний, $\vec{R}_Q = (\partial\alpha/\partial Q)$ – тензор КР данного нормального колебания. Обозначим через $\hat{F}_Q = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{E}}\vec{R}_Q\hat{\mathbf{E}}$ вынуждающую оптическую силу, соответствующую координате Q . Из гамильтониана (9.1) можно получить уравнения движения в представлении Гейзенберга, считая полевые и фононные операторы коммутирующими. Уравнение Гейзенберга для оператора числа фононов имеет вид:

$$\dot{\hat{n}} = \frac{iQ_0}{\hbar}\hat{F}_Q(\hat{b}^\dagger - \hat{b}) + \hat{O}[\hat{n}], \quad (9.2)$$

где посредством $\hat{O}[\hat{n}]$ обозначены члены, отвечающие за взаимодействие фо-

нонов с резервуаром. При этом уравнение Гейзенберга для электромагнитного поля в частотной области приобретает вид уравнения Гельмгольца в операторной форме, где роль внешних токов играет наведенная фононом в среде поляризация [90, 91]:

$$\nabla \times \nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} N \frac{\overset{\leftrightarrow}{\partial} \alpha}{\partial Q} \hat{Q} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (9.3)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость среды, активной в КР, $\hat{Q} = Q_0(\hat{b}^\dagger + \hat{b})$ – оператор координаты колебания, N – концентрация рассеивателей.

Поле в среде представим в виде суммы локальных полей на падающей ω_L , стоксовой ω_S и антистоксовой ω_{aS} частоте, для каждого из которых справедливо уравнение (9.3). При этом поле на падающей частоте считается классическим. Это соответствует традиционному подходу резонаторной оптомеханики, в котором нелинейность является возмущением [13]. В комплексных амплитудах вынуждающая сила примет вид (оставлены лишь резонансные члены):

$$\hat{F}_Q = \hat{\mathbf{E}}_S^\dagger \overset{\leftrightarrow}{R}_Q \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_L^* \overset{\leftrightarrow}{R}_Q \hat{\mathbf{E}}_{aS} + \mathbf{E}_L^* \overset{\leftrightarrow}{R}_Q \hat{\mathbf{E}}_S + \hat{\mathbf{E}}_{aS}^\dagger \overset{\leftrightarrow}{R}_Q \mathbf{E}_L, \quad (9.4)$$

где \mathbf{E}_L , $\hat{\mathbf{E}}_S$ и $\hat{\mathbf{E}}_{aS}$ – комплексные амплитуды падающего, стоксова и антистоксова поля в среде соответственно. Для того чтобы определить локальные поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ на частотах падающего излучения и смещенных КР в различных точках ENZ подложки, можно использовать метод тензорной функции Грина, причем сам тензор Грина не является квантовомеханическим оператором [91–93]. Отметим, что при ультрасильной связи решение нелинейной задачи не может быть записано с помощью функции Грина, т.к. не выполняется принцип суперпозиции.

В нашей модели оптическая наноантенна представляется в виде элементарных диполей, в то время как взаимодействие с подложкой описывается в рамках приближения сплошной среды [94]. Определить локальное поле мож-

но численно, используя метод ДДА [32]. Однако в отличие от него в нашей модели при взаимодействии с падающим светом наноантенна рассматривается как единый точечный диполь с поляризуемостью наносфероида, расположенный в центре кривизны вершины. В то же время, индукция ближнего поля на наноантенне определяется по квазистатической теории изображений для поляризуемого шара [70,94]. Локальное электрическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_L)$ в точке \mathbf{r} в этой модели записывается в виде:

$$\mathbf{E}_L(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \frac{\omega_L^2}{\varepsilon_0 c^2} \overset{\leftrightarrow}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{\text{tip}} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0), \quad (9.5)$$

где \mathbf{E}_0 – падающее поле, $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{\text{tip}}$ – поляризуемость наноантенны в точке \mathbf{r}_0 , $\overset{\leftrightarrow}{G}$ – полная тензорная функция Грина для системы поляризуемого шара и подложки [94], которая является решением интегрального уравнения типа Дайсона.

С использованием этого подхода полевые операторы стоковского и антистоковского поля приобретают вид:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_S(\mathbf{r}) &= \frac{\omega_S^2 N}{\varepsilon_0 c^2} \int' \overset{\leftrightarrow}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_S) \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \hat{b}^\dagger \mathbf{E}_L(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \\ \hat{\mathbf{E}}_{aS}(\mathbf{r}) &= \frac{\omega_{aS}^2 N}{\varepsilon_0 c^2} \int' \overset{\leftrightarrow}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_{aS}) \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \hat{b} \mathbf{E}_L(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Штрих около знака интеграла в уравнении (9.6) означает частичное интегрирование. Связано оно с частичной когерентностью полей на смещенной КР частоте.

В микроскопии гигантского КР известно, что спонтанное рассеяние приобретает когерентный характер благодаря локализации оптического поля в пределах объема когерентности фонона [78]. Оптические силы, действующие со стороны полей, образованных от множества некогерентных рассеивающих центров, складываясь, компенсируют друг друга. Поэтому оптомеханическое взаимодействие так же происходит преимущественно внутри объема когерентности

фонона. Оптическая сила с учетом этих рассуждений и уравнений (9.4) и (9.6) принимает вид:

$$\hat{F}_Q(\mathbf{r}) = Q_0 \int' [f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\hat{b} + f^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\hat{b}^\dagger] d^3\mathbf{r}', \quad (9.7)$$

где функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (N/\varepsilon_0 c^2)\mathbf{E}_L^* \overleftrightarrow{R}_Q [\omega_S^2 \overleftrightarrow{G}^\dagger(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_S) + \omega_{aS}^2 \overleftrightarrow{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_{aS})] \overleftrightarrow{R}_Q \mathbf{E}_L$ имеет смысл индуцированной ближним оптическим полем “силовой постоянной” гармонического осциллятора (более строго: плотность производной силы по координате нормального колебания). Согласно данному физическому смыслу, действительная часть этой величины вносит вклад в квадрат собственной частоты нормального колебания (эффект оптической пружины), а мнимая часть – является оптически индуцированной скоростью затухания [13]. В самом деле, решая уравнение (9.2) для средней населенности, можно получить:

$$\Gamma_{\text{opt}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_0} \int' \text{Im} [f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] d^3\mathbf{r}'. \quad (9.8)$$

Аналогично уравнению (9.2), можно получить уравнение Гейзенберга для оператора координаты \hat{Q} , откуда получается оптически индуцированный сдвиг частоты резонанса:

$$\Omega_{\text{opt}}^2(\mathbf{r}) = \Omega_0^2 - \int' \text{Re} [f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] d^3\mathbf{r}'. \quad (9.9)$$

Подобный эффект сдвига частоты КР предсказывался нами ранее в случае вынужденного комбинационного рассеяния в среде ENZ [95].

Режиму охлаждения соответствует $\Gamma_{\text{opt}} > 0$, при этом также наблюдается сдвиг линии в спектре КР. Важно отметить, что описываемые эффекты происходят в пространстве неоднородно – скорость релаксации фонона зависит от точки в пространстве. В полностью некогерентном случае на рассеивающий центр действует оптическая сила, порожденная самим рассеивателем, поэтому тензор Грина в выражении для $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ следует определять в самом месте нахождения рассеивателя. Учитывая, что частичная локальная плотность элек-

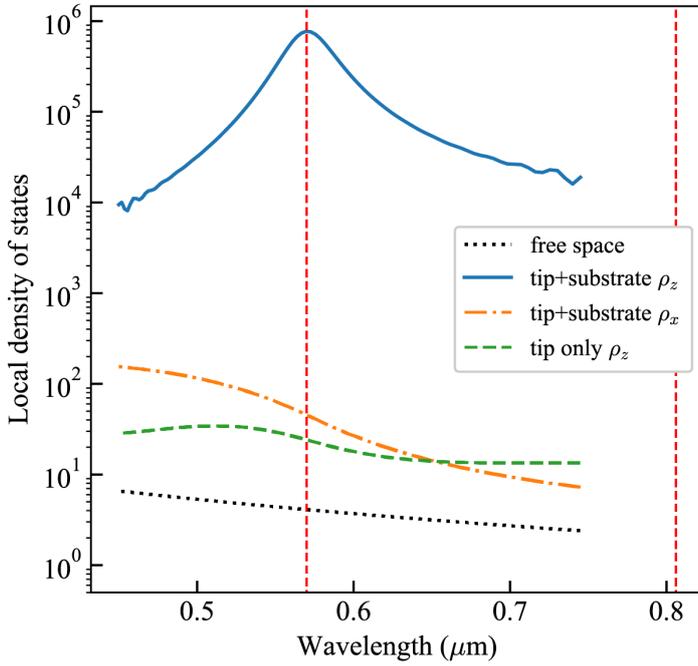


Рис. 9.2. Вид зависимости частичной локальной плотности состояний ρ_p от длины волны внутри ENZ подложки в присутствии золотой нанополоски, построенной для диполя, ориентированного по оси Z (синяя сплошная) и ориентированного по оси X (оранжевый штрих-пунктир). Отдельно показаны плотности состояний вблизи золотой нанополоски без ENZ подложки (зеленая штриховая) и в вакууме (черный пунктир). В модели Друде для ENZ среды выбраны $\lambda_p = 0.57$ мкм, $\gamma_p = 0.033$ фс $^{-1}$. Параметры острия: радиус $r_{\text{tip}} = 12$ нм, центр кривизны $z = 15$ нм выше подложки. Диполь находился на 20 нм в глубине подложки. Красными штриховыми линиями показаны положения объемного и поверхностного плазмонных резонансов. Моделирование выполнено в пакете MEEP [96].

ромагнитных состояний $\rho_p(\mathbf{r}, \omega) = (6\omega/\pi c^2)\text{Im} [G_{pp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega)]$ определяется через мнимую часть проекции тензора Грина на направление дипольного момента рассеивателя, выражение (9.8) можно переписать в виде:

$$\Gamma_{\text{opt}}(\mathbf{r}) = \frac{\pi \mathbf{E}_L^* \overset{\leftrightarrow}{R}_Q \overset{\leftrightarrow}{R}_Q \mathbf{E}_L}{6\epsilon_0 \Omega_0} [\omega_{\text{aS}} \rho_p(\mathbf{r}, \omega_{\text{aS}}) - \omega_{\text{S}} \rho_p(\mathbf{r}, \omega_{\text{S}})]. \quad (9.10)$$

Данная запись наглядно демонстрирует основную закономерность – усиление антистоксова рассеяния приводит к охлаждению осциллятора, усиление стоксова КР – к колебательной накачке. Известно, что локальная плотность состояний в диссипативной среде содержит сингулярность в точке источника, однако ее устраняют методами регуляризации [97]. Регуляризация в данном случае означает интегрирование функции Грина в малом объеме, что может быть интерпретировано как физическая невозможность равенства нулю объема когерентности. На рисунке 9.2 изображены частичные локальные плотности состояний внутри ENZ подложки для двух различных ориентаций диполя относительно поверхности в присутствии острия нанополоски. Численное моделирование проведено в

конечных разностях во временной области [96]. Видно, что на частоте ω_{ENZ} околонулевого значения проницаемости имеется максимум плотности, связанный с плазменными колебаниями. Более того, наноантенна практически не влияет на положение резонанса внутри среды. Подобные результаты были известны и ранее [89]. Назначение антенны в том, что она локализует энергию оптического поля в объеме, сравнимом с объемом когерентности фоновой моды материала ENZ. Также если ее плазмонный резонанс настроен на частоту ω_{aS} антистоксова КР, то она способствует эвакуации излучения в дальнюю зону [1], тем самым предотвращая повторное поглощение на антистоксовой частоте.

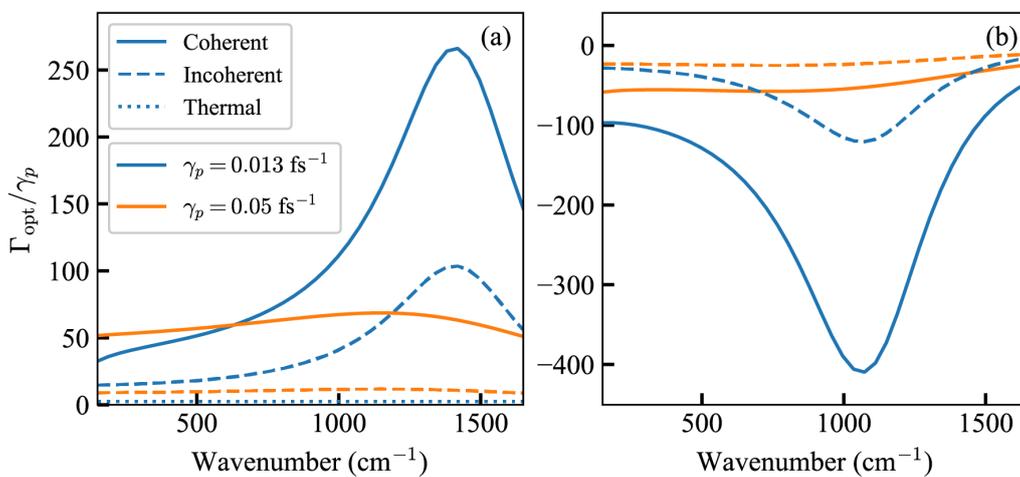


Рис. 9.3. Зависимость Γ_{opt} от волнового числа КР, рассчитанная при длине волны накачки $\lambda = 632.8$ нм для (а) $\lambda_p = 0.58$ мкм и (б) $\lambda_p = 0.68$ мкм в когерентном (сплошные кривые сплошная) и некогерентном случае (штриховые линии) для сред с параметром модели Друде $\gamma_p = 0.013$ фс $^{-1}$ (синие кривые) и $\gamma_p = 0.05$ фс $^{-1}$ (оранжевые кривые). Отдельно отмечена величина Γ_{therm} при $\gamma_p = 0.013$ фс $^{-1}$ (пунктир) для соответствующей напряженности поля.

В когерентном же случае интегрирование функции Грина происходит в существенно большем объеме. На рисунке 9.3 приведены результаты моделирования оптомеханических эффектов в двух режимах. Для определения функций Грина в ближнем поле использовался квазистатический вариант методов ДДА и изображений [32, 94]. Это оправдано тем, что длина волны в среде ENZ много больше размеров моделируемой области. Упрощая картину, в когерентном случае интегрирование велось по всем дискретным диполям, в некогерентном – по одному. Для заданного положения частоты ω_{ENZ} определена зависимость

оптически индуцированной скорости затухания от волнового числа КР. Для простоты был взят изотропный тензор КР. В области волновых чисел вблизи ω_{ENZ} в спектре КР имеется полоса оптомеханического резонанса. Видно, что в когерентном случае абсолютная величина Γ_{opt} больше, чем в некогерентном. Однако точное отношение двух величин зависит от параметров моделирования – плотности дискретных диполей и размеров области моделирования. Связано это с тем, что оба параметра связаны с объемом интегрирования в некогерентном и когерентном случаях соответственно. Важно отметить, что оптически индуцированная скорость релаксации Γ_{opt} фонона на порядки превосходит скорость релаксации объемного плазмона γ_p в среде ENZ.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости также влияет на оптомеханическую связь. Во-первых, она приводит к модификации условия на $\varepsilon(\omega)$, при котором усиление электрического поля в среде ENZ наибольшее, что ведет к смещению резонанса [98]. Во-вторых, как видно из рисунка 9.3, при увеличении параметра γ_p ожидаемо падает добротность. Это ведет к уменьшению оптомеханической связи и низким скоростям релаксации. Более того, поглощение света приводит к дополнительному нагреву, что приближенно можно представить как увеличение средней населенности со скоростью:

$$\Gamma_{\text{therm}} = \frac{\omega_L}{2NkT} \varepsilon'' \varepsilon_0 |\mathbf{E}_L|^2, \quad (9.11)$$

где k – постоянная Больцмана. Отметим, что поглощенная энергия распределяется по всем степеням свободы колебаний. Для осуществления охлаждения необходимо выполнение условия $\Gamma_{\text{opt}} > \Gamma_{\text{therm}}$. Это возможно при достаточно маленьких значениях мнимой части $\varepsilon(\omega)$ в зависимости от величины R_Q .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном методическом пособии рассматривалось ближнепольное взаимодействие молекул с оптической антенной и были изложены основные принципы и формализм самосогласованного подхода. Были рассмотрены случаи комбинационного рассеяния света одиночной молекулой в присутствии и отсутствии диэлектрической подложки. Однако данная модель применима и в случае металлической подложки, что уже было продемонстрировано в литературе. В данном пособии существенно то, что предложенная модель позволяет повысить точность моделирования поляризации ближнего поля, благодаря модификации тензоров поляризуемости и раман-тензоров при взаимодействии объектов в оптическом ближнем поле. Эта модификация осуществляется в зависимости от взаимного расположения и ориентации наноантенны и молекулы, а также от автокорреляционной функции колебаний в случае протяженной молекулы или твердого тела.

Как было показано, предложенная модель позволяет повысить точность количественного описания процессов усиления КР. При самосогласованном методе моделирования когерентные свойства колебаний также подвергаются модификации, вследствие чего изменяется ближнее поле и коэффициент усиления каждой моды. С помощью данного метода можно смоделировать отклик усиленного КР на различных макромолекулах, обладающих большой поляризуемостью, включая и биомолекулы. Контролируя поляризацию ближнего поля возможно исследование точечных дефектов в углеродных материалах и определение их структуры с помощью данной модели.

Отдельное внимание было оказано явлению деполяризации полос в спектре КР в ближнем поле. Структура раман-тензора колебания может быть визуализирована с помощью зависимости коэффициента деполяризации от угла

наклона оптической антенны (рис. 3.1). Коэффициент деполяризации характеризует соотношение света различной поляризации в рассеянном поле в ближней зоне. По измерениям фактора деполяризации можно в конечном счете определить симметрию колебания и реконструировать форму его раман-тензора.

Были теоретически проанализированы и продемонстрированы оптомеханические эффекты нагрева и охлаждения в средах с околонулевыми значениями диэлектрической проницаемости. Используя подход вторичного квантования и тензорной функции Грина, получены выражения для оптического сдвига частоты колебания и индуцированной скорости релаксации Γ_{opt} . Выражение для Γ_{opt} связывает оптомеханические эффекты с локальной плотностью состояний, а также открывает путь для моделирования этих эффектов. Развитый подход позволяет учитывать эффекты деполяризации ближнего поля и исследовать оптомеханику колебаний с различной структурой тензора комбинационного рассеяния. Присутствие нанополости позволяет локализовать оптическое поле в масштабах объема когерентности фонона (зависит от материала) и перейти в режим сильной оптомеханической связи. Эффект носит резонансный характер, причем ширина резонанса в случае наличия большого поглощения света в среде оказывается больше, что приводит к ослаблению оптомеханической связи и дополнительному нагреву среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bharadwaj, P. Optical antennas / P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny // *Adv. Opt. Photonics*. – 2009. – Vol. 1, № 3. – P. 438–483.
2. Baffou, G. Applications and challenges of thermoplasmonics / G. Baffou, F. Cichos, R. Quidant // *Nat. Mater.* – 2020. – Vol. 19, № 9. – P. 946–958.
3. Seletskiy, D. V. Laser cooling in solids: advances and prospects / D. V. Seletskiy, R. Epstein, M. Sheik-Bahae // *Rep. Prog. Phys.* – 2016. – Vol. 79, № 9. – P. 096401.
4. Braginsky, V. B. Analysis of parametric oscillatory instability in power recycled ligo interferometer / V. B. Braginsky, S. E. Strigin, S. P. Vyatchanin // *Physics Letters A*. – 2002. – Vol. 305, № 3-4. – P. 111–124.
5. Laser cooling of a nanomechanical oscillator into its quantum ground state / J. Chan, T. M. Alegre, A. H. Safavi-Naeini [et al.] // *Nature*. – 2011. – Vol. 478, № 7367. – P. 89–92.
6. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy / D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, B. W. Chui // *Nature*. – 2004. – Vol. 430, № 6997. – P. 329–332.
7. Optomechanical detection of vibration modes of a single bacterium / E. Gil-Santos, J. J. Ruz, O. Malvar [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2020. – Vol. 15, № 6. – P. 469–474.
8. Цуканов, А. В. Поляризационный преобразователь на квантовой точке в оптомеханическом резонаторе / А. В. Цуканов, И. Ю. Катеев // *Квантовая электроника*. – 2020. – Т. 50, № 3. – С. 291–298.
9. *Light Scattering in Solids* / Ed. by M. Cardona. – Springer-Verlag, 1975. – Vol. 1.
10. Chen, Y.-C. Raman cooling of solids through photonic density of states engineering / Y.-C. Chen, G. Bahl // *Optica*. – 2015. – Vol. 2, № 10. – P. 893–899.
11. Molecular cavity optomechanics as a theory of plasmon-enhanced Raman scattering / P. Roelli, C. Galland, N. Piro, T. J. Kippenberg // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 11, № 2. – P. 164–169.
12. Addressing molecular optomechanical effects in nanocavity-enhanced Raman scattering beyond the single plasmonic mode / Y. Zhang, R. Esteban, R. A. Boto [et al.] // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13, № 3. – P. 1938–1954.
13. Aspelmeyer, M. Cavity optomechanics / M. Aspelmeyer, T. J. Kippenberg, F. Marquardt // *Rev. Mod. Phys.* – 2014. – Vol. 86, № 4. – P. 1391–1452.
14. Kneipp, K. SERS signals at the anti-Stokes side of the excitation laser in extremely high local optical fields of silver and gold nanoclusters / K. Kneipp, H. Kneipp // *Faraday Discuss.* – 2006. – Vol. 132. – P. 27–33.
15. A conclusive demonstration of vibrational pumping under surface enhanced Raman scattering conditions / R. C. Maher, P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, L. F. Cohen // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110, № 24. – P. 11757–11760.
16. Resolved-sideband Raman cooling of an optical phonon in semiconductor materials / J. Zhang, Q. Zhang, X. Wang [et al.] // *Nat. Photonics*. – 2016. – Vol. 10, № 9. – P. 600–605.
17. Plasmonic particle-on-film nanocavities: a versatile platform for plasmon-enhanced spectroscopy and photochemistry / G.-C. Li, Q. Zhang, S. A. Maier, D. Lei // *Nanophotonics*. – 2018. – Vol. 7, № 12. – P. 1865–1889.
18. Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light / J. Lee, K. T. Crampton, N. Tallarida, V. A. Apkarian // *Nature*. – 2019. – Vol. 568, № 7750. – P. 78–82.

19. Strong coupling and induced transparency at room temperature with single quantum dots and gap plasmons / H. Leng, B. Szychowski, M.-C. Daniel, M. Pelton // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9, № 1. – P. 4012.
20. Hong, Y. Optoplasmonics: basic principles and applications / Y. Hong, B. M. Reinhard // *J. Opt.* – 2019. – Vol. 21, № 11. – P. 113001.
21. Electrodynamics of conductive oxides: Intensity-dependent anisotropy, reconstruction of the effective dielectric constant, and harmonic generation / M. Scalora, J. Trull, D. de Ceglia [et al.] // *Phys. Rev. A.* – 2020. – Vol. 101, № 5. – P. 053828.
22. Palstra, I. M. Hybrid cavity-antenna systems for quantum optics outside the cryostat? / I. M. Palstra, H. M. Doeleman, A. F. Koenderink // *Nanophotonics.* – 2019. – Vol. 8, № 9. – P. 1513–1531.
23. Liberal, I. The rise of near-zero-index technologies / I. Liberal, N. Engheta // *Science.* – 2017. – Vol. 358, № 6370. – P. 1540–1541.
24. Near-zero-index materials for photonics / N. Kinsey, C. DeVault, A. Boltasseva, V. M. Shalaev // *Nat. Rev. Mater.* – 2019. – Vol. 4, № 12. – P. 742–760.
25. Yildiz, B. C. Epsilon-near-zero media coupled with localized surface plasmon modes / B. C. Yildiz, H. Caglayan // *Phys. Rev. B.* – 2020. – Vol. 102, № 16. – P. 165303.
26. A semi-classical view on epsilon-near-zero resonant tunneling modes in metal/insulator/metal nanocavities / V. Caligiuri, M. Palei, G. Biffi [et al.] // *Nano Lett.* – 2019. – Vol. 19, № 5. – P. 3151–3160.
27. Kinsey, N. Nonlinear epsilon-near-zero materials explained: opinion / N. Kinsey, J. Khurgin // *Opt. Mater. Express.* – 2019. – Vol. 9, № 7. – P. 2793–2796.
28. Disordered nonlinear metalens for Raman spectral nanoimaging / S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, A. R. Gazizov, S. G. Kazarian // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12, № 3. – P. 3862–3872.
29. Газизов, А. Р. Эффекты усиления вынужденного комбинационного рассеяния света в средах с близким к нулю показателем преломления / А. Р. Газизов, А. В. Харитонов, С. С. Харинцев // *Письма в ЖЭТФ.* – 2021. – Т. 113, № 3. – С. 152–156.
30. Ultrastrong plasmon-phonon coupling via epsilon-near-zero nanocavities / D. Yoo, F. de León-Pérez, M. Pelton [et al.] // *Nat. Photonics.* – 2021. – Vol. 15, № 2. – P. 125–130.
31. Novotny, L. Principles of nano-optics / L. Novotny, B. Hecht. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 539 p.
32. Yurkin, M. A. Rigorous and fast discrete dipole approximation for particles near a plane interface / M. A. Yurkin, M. Huntemann // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, № 52. – P. 29088–29094.
33. Novotny, L. From near-field optics to optical antennas / L. Novotny // *Phys. Today.* – 2011. – Vol. 64, № 7. – P. 47–52.
34. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика: учебное пособие в 10 т. Том VIII. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц; Под ред. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – 2-е доп. и пер. изд. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. – С. 63–66.
35. Depolarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy / A. Merlen, J. C. Valmalette, P. G. Gucciardi [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – Vol. 40, № 10. – P. 1361–1370.
36. Polarization measurements in tip-enhanced Raman spectroscopy applied to single-walled carbon nanotubes / Y. Saito, N. Hayazawa, H. Kataura [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 410, № 1. – P. 136–141.
37. Depolarization effect in reflection-mode tip-enhanced Raman scattering for Raman active

- crystals / M. Motohashi, N. Hayazawa, A. Tarun, S. Kawata // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103, № 3. – P. 034309.
38. Saito, Y. Polarization-controlled raman microscopy and nanoscopy / Y. Saito, P. Verma // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3, № 10. – P. 1295–1300.
 39. Molecular orientation analysis of organic thin films by z-polarization Raman microscope / T. Mino, Y. Saito, H. Yoshida [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2012. – Vol. 43, № 12. – P. 2029–2034.
 40. Tip-enhanced nano-Raman analytical imaging of locally induced strain distribution in carbon nanotubes / T.-A. Yano, T. Ichimura, S. Kuwahara [et al.] // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 2592.
 41. Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres / T.-a. Yano, P. Verma, Y. Saito [et al.] // *Nat. Photonics.* – 2009. – Vol. 3, № 8. – P. 473–477.
 42. Mino, T. Quantitative analysis of polarization-controlled tip-enhanced Raman imaging through the evaluation of the tip dipole / T. Mino, Y. Saito, P. Verma // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8, № 10. – P. 10187–10195.
 43. Mino, T. Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging / T. Mino, Y. Saito, P. Verma // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 109, № 4. – P. 041105.
 44. Toccafondi, C. Molecular bending at the nanoscale evidenced by tip-enhanced Raman spectroscopy in tunneling mode on thiol self-assembled monolayers / C. Toccafondi, G. Picardi, R. Ossikovski // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120, № 32. – P. 18209–18219.
 45. Polarization of near-field light induced with a plasmonic nanoantenna / S. S. Kharintsev, A. I. Fishman, S. G. Kazarian, M. K. Salakhov // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 92, № 11. – P. 115113.
 46. Enhancing the interaction between high-refractive index nanoparticles and gold film substrates based on oblique incidence excitation / Y.-L. Kuo, S.-Y. Chuang, S.-Y. Chen, K.-P. Chen // *ACS Omega.* – 2016. – Vol. 1, № 4. – P. 613–619.
 47. Park, K.-D. Polarization control with plasmonic antenna-tips: A universal approach for optical nano-crystallography and vector-field imaging / K.-D. Park, M. B. Raschke // *Nano Lett.* – 2018. – Vol. 18, № 5. – P. 2912–2917.
 48. Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems / L. G. Cançado, A. Jorio, A. Ismach [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 103, № 18. – P. 186101.
 49. Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems / R. V. Maximiano, R. Beams, L. Novotny [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85, № 23. – P. 235434.
 50. Near-field Raman enhancement of single molecules and point scatterers / S. Mignuzzi, F. Huang, D. Roy, D. Richards // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121, № 34. – P. 18800–18806.
 51. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering / R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong [et al.] // *Nature.* – 2013. – Vol. 498, № 7452. – P. 82–86.
 52. Plasmonic gradient effects on high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy / M. Sun, Z. Zhang, L. Chen [et al.] // *Adv. Opt. Mater.* – 2014. – Vol. 2, № 1. – P. 74–80.
 53. Near field plasmonic gradient effects on high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy / Y. Fang, Z. Zhang, L. Chen, M. Sun // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17, № 2. – P. 783–794.
 54. Tip-enhanced Raman scattering: influence of the tip-surface geometry on optical resonance and enhancement / B. Pettinger, K. F. Domke, D. Zhang [et al.] // *Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 603, № 10-12. – P. 1335–1341.
 55. Zhang, C. Optical origin of subnanometer resolution in tip-enhanced Raman mapping / C. Zhang, B.-Q. Chen, Z.-Y. Li // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, № 21. – P. 11858–11871.
 56. Geshev, P. I. Enhanced radiation of a dipole placed between a metallic surface and a nanoparticle /

- P. I. Geshev, K. Dickmann // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2006. – Vol. 8, № 4. – P. S161.
57. A hybrid atomistic electrostatics-quantum mechanical approach for simulating surface-enhanced Raman scattering / J. L. Payton, S. M. Morton, J. E. Moore, L. Jensen // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 47, № 1. – P. 88–99.
58. Liu, P. Single-molecule imaging using atomistic near-field tip-enhanced Raman spectroscopy / P. Liu, D. V. Chulhai, L. Jensen // *ACS Nano.* – 2017. – Vol. 11, № 5. – P. 5094–5102.
59. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Электричество: учебное пособие / Д. В. Сивухин. – 2-е испр. изд. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1983. – 688 с.
60. Novotny, L. Van der Waals versus optical interaction between metal nanoparticles / L. Novotny, C. Henkel // *Opt. Lett.* – 2008. – Vol. 33, № 9. – P. 1029–1031.
61. Arnoldus, H. F. Representation of the near-field, middle-field, and far-field electromagnetic Green's functions in reciprocal space / H. F. Arnoldus // *JOSA B.* – 2001. – Vol. 18, № 4. – P. 547–555.
62. Direct near-field optical imaging of higher order plasmonic resonances / R. Esteban, R. Vogelgesang, J. Dorfmüller [et al.] // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8, № 10. – P. 3155–3159.
63. Ossikovski, R. Simple model for the polarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy / R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75, № 4. – P. 045412.
64. Raman tensor formalism for optically anisotropic crystals / C. Kranert, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, M. Grundmann // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 116, № 12. – P. 127401.
65. Placzek, G. Polarisierbarkeitstheorie / G. Placzek // *Handbuch der Radiologie. Band VI. Teil 2 / von E. Marx.* – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1934. – S. 206–374.
66. Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – 2-е, перераб. изд. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1972. – 700 с.
67. Gil Pérez, J. J. Polarized Light and the Mueller Matrix Approach / J. J. Gil Pérez, R. Ossikovski; Ed. by E. R. Pike, R. G. W. Brown. *Series in Optics and Optoelectronics.* – Boca Raton: CRC Press, 2016. – 373 p.
68. Gell-Mann, M. The Eightfold way: A review with a collection of reprints / M. Gell-Mann, Y. Ne'eman; Ed. by D. Pines. *Frontiers in Physics.* – New York: W. A. Benjamin, Inc., 1964. – 317 p.
69. Near-field depolarization of tip-enhanced Raman scattering by single azo-chromophores / S. S. Kharintsev, A. R. Gazizov, M. K. Salakhov, S. G. Kazarian // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20, № 37. – P. 24088–24098.
70. Lindell, I. V. Low-frequency image theory for the dielectric sphere / I. V. Lindell, J. C.-E. Sten, R. E. Kleinman // *J. Electromagn. Waves Appl.* – 1994. – Vol. 8, № 3. – P. 295–313.
71. Gazizov, A. R. Tip-modified Raman tensor of a porphine molecule / A. R. Gazizov, M. K. Salakhov, S. S. Kharintsev // *J. Raman Spectrosc.* – 2020. – Vol. 51, № 3. – P. 442–451.
72. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648–5652.
73. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785–789.
74. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7, № 18. – P. 3297–3305.
75. Polarized resonant Raman study of isolated single-wall carbon nanotubes: Symmetry selection

- rules, dipolar and multipolar antenna effects / A. Jorio, A. G. Souza Filho, V. W. Brar [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65, № 12. – P. 121402.
76. Schuck, P. J. A polarizing situation: Taking an in-plane perspective for next-generation near-field studies / P. J. Schuck, W. Bao, N. J. Borys // *Front. Phys.* – 2016. – Vol. 11, № 2. – P. 117804.
 77. Carminati, R. Near-field effects in spatial coherence of thermal sources / R. Carminati, J.-J. Greffet // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82, № 8. – P. 1660.
 78. Theory of spatial coherence in near-field Raman scattering / L. G. Cançado, R. Beams, A. Jorio, L. Novotny // *Phys. Rev. X.* – 2014. – Vol. 4, № 3. – P. 031054.
 79. Loudon, R. The Raman effect in crystals / R. Loudon // *Adv. Phys.* – 1964. – Vol. 13, № 52. – P. 423–482.
 80. Cardona, M. Resonance phenomena / M. Cardona // *Topics in Applied Physics. V.50. Light Scattering in Solids II.* / Ed. by M. Cardona, G. Güntherodt. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982. – P. 19–178.
 81. Мандель, Л. Оптическая когерентность и квантовая оптика: Пер. с англ. / Л. Мандель, Э. Вольф; Под ред. В. В. Самарцева. – М.: Физматлит, 2000. – 896 с.
 82. Atomic force and shear force based tip-enhanced Raman spectroscopy and imaging / S. S. Kharintsev, G. G. Hoffmann, P. S. Dorozhkin [et al.] // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18, № 31. – P. 315502.
 83. Raman spectroscopy of carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio // *Phys. Rep.* – 2005. – Vol. 409, № 2. – P. 47–99.
 84. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes / R. Saito, T. Takeya, T. Kimura [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57, № 7. – P. 4145.
 85. Benedict, L. X. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes / L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52, № 11. – P. 8541.
 86. Intensities of the Raman-active modes in single and multiwall nanotubes / S. Reich, C. Thomsen, G. S. Duesberg, S. Roth // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63, № 4. – P. 041401.
 87. Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry / S. Schöche, N. Hong, M. Khorasaninejad [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 421. – P. 778–782.
 88. Mortensen, O. S. Electronic Raman effect. ii. asymmetry of the scattering tensor for electronic Raman transitions / O. S. Mortensen, J. Koningstein // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48, № 9. – P. 3971–3977.
 89. Role of epsilon-near-zero substrates in the optical response of plasmonic antennas / J. Kim, A. Dutta, G. V. Naik [et al.] // *Optica.* – 2016. – Vol. 3, № 3. – P. 339–346.
 90. Huttner, B. Quantization of the electromagnetic field in dielectrics / B. Huttner, S. M. Barnett // *Phys. Rev. A.* – 1992. – Vol. 46, № 7. – P. 4306.
 91. Dung, H. T. Three-dimensional quantization of the electromagnetic field in dispersive and absorbing inhomogeneous dielectrics / H. T. Dung, L. Knöll, D.-G. Welsch // *Phys. Rev. A.* – 1998. – Vol. 57, № 5. – P. 3931.
 92. Gruner, T. Green-function approach to the radiation-field quantization for homogeneous and inhomogeneous kramers-kronig dielectrics / T. Gruner, D.-G. Welsch // *Phys. Rev. A.* – 1996. – Vol. 53, № 3. – P. 1818.
 93. Dezfouli, M. K. Quantum optics model of surface-enhanced Raman spectroscopy for arbitrarily shaped plasmonic resonators / M. K. Dezfouli, S. Hughes // *ACS Photonics.* – 2017. – Vol. 4, № 5. – P. 1245–1256.

94. Gazizov, A. R. Tip-enhanced Stokes and anti-Stokes Raman scattering in defect-enriched carbon films / A. R. Gazizov, M. K. Salakhov, S. S. Kharintsev // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2021. – Vol. 2015, № 1. – P. 012044.
95. Gazizov, A. R. Modification of the Raman spectrum in epsilon-near-zero media / A. R. Gazizov, S. S. Kharintsev // *2021 Fifteenth International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials) / IEEE.* – 2021. – P. 132–134.
96. Meep: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method / A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu [et al.] // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – Vol. 181, № 3. – P. 687–702.
97. Van Vlack, C. Finite-difference time-domain technique as an efficient tool for obtaining the regularized Green function: applications to the local field problem in quantum optics for inhomogeneous lossy materials / C. Van Vlack, S. Hughes // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37, № 14. – P. 2880–2882.
98. Харитонов, А. В. Усиление кубической нелинейности в средах с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью: невырожденный оптический эффект Керра / А. В. Харитонов, А. Р. Газизов, С. С. Харинцев // *Письма в ЖЭТФ.* – 2021. – Т. 114, № 11. – С. 756–761.