

## 2 波長超高速プラズモンパルスナノ集光を用いた選択的 CARS 顕微分光イメージング

Selective CARS micro-spectroscopic imaging  
employing dual-wavelength ultrafast nanofocused plasmon pulses

富田 恵多 (M1), 小島 康裕 (副専攻 M1\*)

Keita Tomita, Yasuhiro Kojima

### Abstract

We demonstrate simultaneous nanofocusing of ultrafast SPP pulses at 440 and 800 nm, which were coupled with a common diffraction grating structure fabricated on an aluminum (Al) tapered tip, to the tip apex with a radius of  $\sim 35$  nm. We achieved selective coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy that combined an 800 nm ( $\omega$ ) SPP pump pulse, which achieves selective vibrational excitation by spectral focusing, and a 440 nm ( $2\omega$ ) SPP probe pulse. Raman intensity of this novel  $2\omega$ -CARS increased by a factor of 3.96 at the G-band and 4.00 at the 2D-band compared with that with  $\omega$ -CARS for the monolayer graphene. The  $2\omega$ -CARS imaging method was applied for imaging a multiwalled carbon nanotube at the D-, G-, and 2D-bands. This dual-wavelength nanofocusing will open up new nanoscale micro-spectroscopy and optical excitation at the tip apex, such as sum frequency mixing, two-photon excitation.

### 1. はじめに

表面プラズモンポラリトン (SPP) は、電磁波を金属-誘電体界面に光の回折限界を超えて閉じ込めることができるため、サブ波長域の光デバイスへの応用が注目を集めている。フェムト秒レーザーパルス励起によるサブ波長領域への超高速 SPP ナノ

集光を用いれば、時間および空間的に局在した光励起が可能となる [1-4]。SPP ナノ集光は、遠視野からチップ先端を直接励起するチップ増強ラマン分光法 (TERS) と比べて背景光を抑えることができるため、近接場イメージの SN 比の向上が実現できる [4]。

表面プラズモンポラリトン (SPP) を励起するには、金属の複素誘電率の実部が  $-1$  より小さく、虚部がより小さいことが必要である。従来可視領域プラズモニック材料として使用されている金や銀は紫外領域ではこの必要条件を満たさないが、アルミニウム (Al) は紫外領域でもこの必要条件を満たす。本研究では、回折格子を刻んだ Al テーパーナノチップを使用し、波長 440 nm と 800 nm の SPP フェムト秒パルスの 2 波長ナノ集光を実現した。さらに広帯域 800 nm パルスを pump 光として Spectral focusing 法を用いて選択的に振動モードを励起し、440 nm パルスを probe 光として使用することで、単層グラフェン及び多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の  $2\omega$ -coherent anti-Stokes Raman scattering ( $2\omega$ -CARS) 分光およびイメージングを実現した [5]。

### 2. 実験セットアップ

Fig. 1 に選択的  $2\omega$ -CARS 測定の実験セットアップ図を示す。光源にはフェムト秒モード同期 Ti:Sapphire レーザ (VENTEON, Laser Technologies GmbH) を用いた。光パルスの帯域は 650-950 nm で

あり、繰り返し周波数は 150 MHz、パルス幅は 8 fs であった。Type-I BBO 結晶 (結晶長 2 mm) で 2 倍波を発生させ、ダイクロミックミラー(DM)によって pump 光と probe 光に分ける。pump 光は空間光変調器 (SLM, Cambridge Research & Instrumentation Inc.) を使用した 4-f 波形整形器によって、スペクトル位相変調を行った。スペクトル位相変調による Spectral focusing 法[6,7]によって、単層グラフェン及び MWCNT の単一振動モードのみを選択的に励起することを可能とした。pump 光と遅延をつけた probe 光は、軸外し放物面鏡 (焦点距離=20.3 mm, NA=0.35) によって、テーパチップに対して垂直方向でチップ表面の回折格子に照射され SPP を励起する。励起光のスポットサイズは 800 nm では約 8  $\mu\text{m}$ , 400 nm では約 4  $\mu\text{m}$  である。チップの先端曲率

半径は、約 35 nm であり、開口角が 15°であった。(テーパチップ作成及び湾曲型回折格子についての詳細は Appendix に記載。) Al テーパーチップはチューニングフォーク (TF) によるシェアフォースによって距離制御している。ナノ集光励起による空間分解能は、おおよそチップの先端曲率半径によって決定される。ナノ集光した SPP はチップ先端で散乱し、その散乱光を対物レンズ ( $\times 40$ , NA=0.55, 作動距離=3.4 mm) を用いて取得した。チップ先端でのナノ集光パルス励起によって生じる CARS 信号をモノクロメータ及びアバランシェフォトダイオード (APD, sensL Technologies)、光電子増倍管 (PMT, HAMAMATSU) によって計測した。

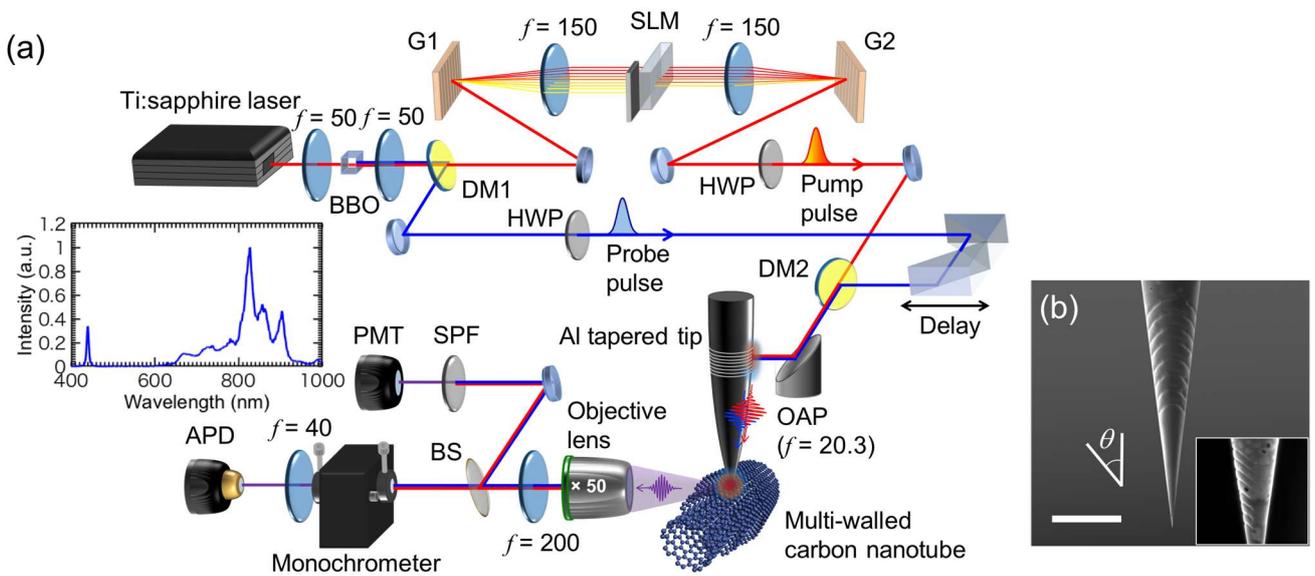


Fig. 1. Setup for SPP nanofocusing and  $2\omega$ -CARS measurement: (a) Experimental setup for the  $2\omega$ -CARS measurement. DM, dichroic mirror; G, gratings; SLM, spatial light modulator; HWP, half wave plate; OAP, off-axis parabolic mirror; APD, avalanche photodiode; SPF, short pass filter; PMT, photomultiplier tube. Inset is the spectrum of femtosecond laser and second harmonic generated by a Type-I BBO crystal. (b) SEM Image of an Al tapered tip with diffraction gratings fabricated by FIB system. Inset is the cross-section of the tip. Scale bar is 5  $\mu\text{m}$ .

### 3. 実験結果

#### 3-1: 2 $\omega$ -CARS 測定と Spectral focusing 法について

$\omega$ -及び 2 $\omega$ -CARS 光発生過程のエネルギーダイアグラムを Figure 2 に示す. サンプルに pump 光と Stokes 光が入射して, その差周波数が分子の特定の振動モード  $\Omega_R$  と一致すると, 共鳴的に振動モードが励起される. 発生した振動分極が持続している位相緩和時間以内に probe 光が入射すると, 分子と相互作用を起し, 3 次の非線形分極に起因する分極波として CARS 光が発生する. ここで, probe 光に 400 nm パルスを使用することで, 2 $\omega$ -CARS 光を発生させることができる. この時, ラマン散乱断面積は励起周波数の 4 乗に比例するため, probe 光に 400 nm パルスを使用することによって発生する 2 $\omega$ -CARS 光は, 従来の 800nm パルスを probe 光として使用していた  $\omega$ -CARS 光よりも CARS 光強度の向上が見込まれる.

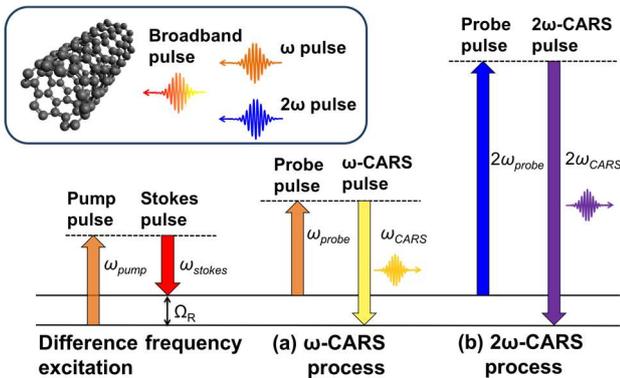


Fig. 2. Energy diagram for  $\omega$ -CARS and 2 $\omega$ -CARS processes. When the difference frequency between pump and stokes light matches the vibration mode of the molecule, it is resonantly excited. When  $\omega$  and 2 $\omega$  probe lights are incident within the dephasing time, 2 $\omega$ - and  $\omega$ -CARS light is generated, respectively.

我々はフェムト秒レーザーパルスのスペクトル位相変調を用いて選択的に CARS 光を励起する Spectral focusing 法を採用した. Figure 3 にその位相変調方

式の瞬時周波数を示す. 広帯域パルスの全周波数域にわたり特定の線形チャープを掛け, 分岐角周波数  $\omega_b$  よりも低周波数のみに遅延時間を与えることで pump 光と Stokes 光の角周波数の差周波数を一定に保ち, それらが時間的に重なり合うようになる. その差周波数を目的とする振動モード  $\Omega_R$  に合わせることで選択的に特定の振動モードのみを励起することができる. 選択的 CARS 励起を行うための, 励起パルスのスペクトル位相変調は Eq.(1) のように示される [6,7].

$$\varphi(\omega) = \begin{cases} \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \varphi''\Omega_R(\omega - \omega_b) & (\omega < \omega_b) \\ \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 & (\omega > \omega_b) \end{cases}$$

ここで,  $\varphi''$ ,  $\omega$ ,  $\omega_0$  はそれぞれ群遅延分散, 励起パルスの角周波数, 中心角周波数である.

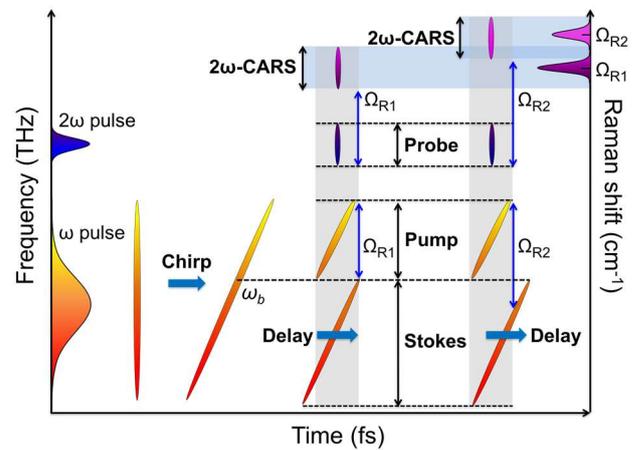


Fig. 3. Conceptions of the spectral focusing and 2 $\omega$ -CARS used broadband  $\omega$  pulse as a pump and stokes pulses and 2 $\omega$  pulse as a probe pulse. Instantaneous frequency of excitation pulse for selective 2 $\omega$ -CARS excitation of a single Raman vibrational mode.

### 3-2: 単層グラフェンにおける $2\omega$ -CARS 測定

$2\omega$ -CARS 測定において、最初にシリコン基板上に一様に蒸着された単層 Graphene をサンプルとして使用した。一般的なラマン分光装置装置 (RENISHAW plc) によって、単層グラフェンのラマンシフトは、 $1316\text{ cm}^{-1}$  に構造の乱れと欠陥に起因する D-band,  $1596\text{ cm}^{-1}$  に  $sp^2$  混成軌道に共通に観察される G-band, そして  $2617\text{ cm}^{-1}$  に二重共鳴ラマン散乱過程に起因する 2D-band の全 3 種類の振動モードが測定された [8-10]。結晶性や欠陥構造の指標となる D-band はカーボンの結晶構造が乱れることにより活性となるため、今回使用した単層 Graphene において、D-band 強度は他の band と比べて微弱であった。よって、目的とする振動モード  $\Omega_R$  は、G-band の  $1596\text{ cm}^{-1}$  と 2D-band の  $2617\text{ cm}^{-1}$  であり、 $\omega_b$ ,  $\omega_0$ ,  $\varphi''$  はそれぞれ  $2.60 \times 10^{-15}\text{ rad/s}$ ,  $2.37 \times 10^{-15}\text{ rad/s}$ ,  $2000\text{ fs}^2$  とした。チップ先端に伝搬した SPP を Fourier transform limited (FTL) パルスにするために、励起レーザーパルスに対して 4-f 波形整形器による Al テーパーチップのプラズモン応答関数に基づいた分散補償を行なった [6]。その後、励起レーザーパルスに Spectral focusing 法に必要な位相変調を加えた。Figure 4(a),(b) に  $2\omega$ ,  $\omega$  CARS スペクトルおよび SPP を含むチップ先端からの散乱スペクトルを示す。サンプルとテーパーチップの距離  $d$  が  $10\text{ nm}$  以下のとき CARS 信号が取得できており、当然距離  $d$  が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上離れているとき CARS 信号は取得できない。距離  $d$  が  $10\text{ nm}$  以下のとき、差周波励起による振動モードをそれぞれ選択的に励起したときの CARS スペクトルをそれぞれ測定した。FTL 励起の場合、励起 SPP スペクトル内の全周波数が時間的に重なり合うので、その帯域内で単層グラフェンの複数の振動モードに一致する周波数の組み合わせができ、励起 SPP スペクトルの高周波数側に広帯域にかけて CARS スペクトルが現れている。一方で差周波励起の場合、目標としている

G-band および 2D-band の振動モードのみ、選択的に励起されている。probe 光の中心波長は  $440\text{ nm}$  であるので、G-band および 2D-band の  $2\omega$  CARS 信号の中心波長は、 $410\text{ nm}$  と  $395\text{ nm}$  であるが、Fig. 4(a) が示すように、どちらのモードのピークも理論値通りの波長に立っている。よって、Al テーパーチップ先端での新しいナノスケール pump-probe 法が  $2\omega$ -CARS 計測によって実証された。

位相変調方式における振動モードに対応する  $\Omega_R$  を  $1000\text{ cm}^{-1}$  から  $3000\text{ cm}^{-1}$  までスキャンした  $\omega$ -CARS と  $2\omega$ -CARS 強度結果を Figure 4(c) に示す。モノクロメータ後の APD で測定した波長は、probe 光の中心周波数を  $\omega_c$  とするとき、 $\omega_c + \Omega_R$  とした。 $\omega$ -CARS と  $2\omega$ -CARS のラマンシフト強度を比較するために、分岐角周波数より高周波数側の中心周波数と  $2\omega$  の中心周波数におけるチップ先端での SPP 強度は同値となるように調整した。信号強度を比較すると  $\omega$ -CARS 強度より、 $2\omega$ -CARS 強度は G-band では 3.96 倍、2D-band では 4.00 倍 CARS 信号強度が増加した。ラマン散乱断面積は励起周波数の 4 乗に比例するため、probe 光に  $400\text{ nm}$  パルスを使用することによって、従来の広帯域  $800\text{ nm}$  パルスを pump, probe 光として使用していた  $\omega$ -CARS 計測よりも強度が増加した。

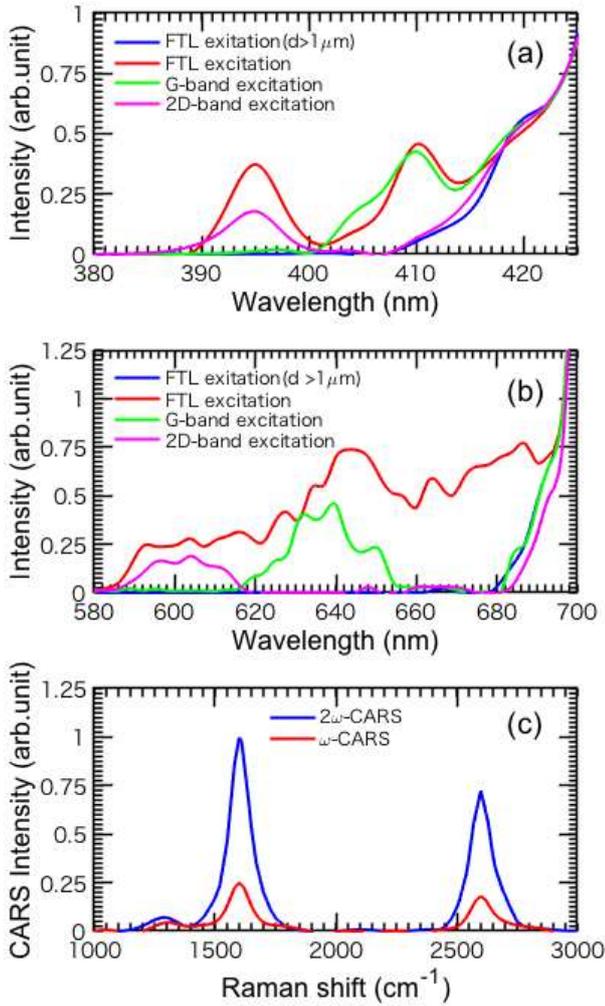


Fig. 4. The  $2\omega$ -CARS spectrum and Raman shift: (a)  $2\omega$ -CARS spectrum of monolayer graphene with Fourier transform limited excitation at  $d > 1 \mu\text{m}$  (blue) and at  $d < 10 \text{nm}$  (red) and selective excitation at  $1596 \text{cm}^{-1}$  (green) and  $2617 \text{cm}^{-1}$  (magenta) using nanofocused  $\omega$ - and  $2\omega$ -SPP pulses and (b)  $\omega$ -CARS spectrum using nanofocused  $\omega$ -SPP pulse. (c) The  $2\omega$ -CARS spectrum of monolayer graphene when scanning from  $1000$  to  $3000 \text{cm}^{-1}$  (blue) and  $\omega$ -CARS spectrum (red).

さらに、Figure 5に単層グラフェンのG-bandにおける $2\omega$ -CARS信号強度の時間発展を示す。 $2\omega$ -probeパルスが $400$ から $500 \text{fs}$ の遅延で走査され

たときの $2\omega$ -CARS信号強度である。光学素子の分散量とAlテーパチップのプラズモン応答関数を基に $2\omega$ -SPPパルス幅は $140 \text{fs}$ (FWHM)と見積もられた。また、pumpとStokes光による差周波励起時間は $160 \text{fs}$ であった。負の時間遅延については、遅延時間が減少するにつれて $2\omega$ -CARS強度が増加した。したがって、選択的モード励起は、spectral focusing励起に沿って増加する。正の遅延時間の場合、Ramanモード位相緩和に基づく指数関数的減衰が現れた。我々は、指数曲線をフィットさせることによって、G-bandモード位相緩和時間を約 $150 \text{fs}$ と推定した。

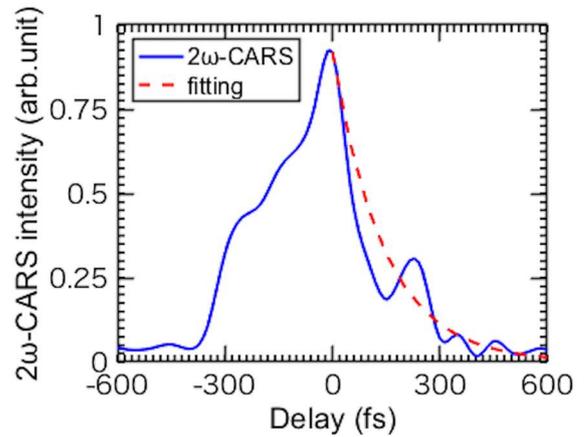


Fig. 5. The  $2\omega$ -CARS intensity of monolayer graphene of G-band at  $1596 \text{cm}^{-1}$  as a function of  $2\omega$ -probe delay after broadband  $\omega$  pump excitation (blue) and the exponential fitting curve (red) with a  $e$ -fold decay time of  $150 \text{fs}$ . The difference frequency excitation time by the pump and Stokes light, and the  $2\omega$ -SPP pulse width (fwhm) at tip apex were  $160$  and  $140 \text{fs}$ , respectively.

### 3-3: 多層カーボンナノチューブ (MWCNT)における $2\omega$ -CARSイメージング

サンプルを単層 Graphene から MWCNT に変更して、 $2\omega$ -CARS 計測により各 band を選択的にイ

イメージング計測した。シリコン基盤上の MWCNT は、一般的なラマン分光装置(RENISH-AW plc)によって、 $1318\text{ cm}^{-1}$ に D-band,  $1582\text{ cm}^{-1}$ に G-band, そして  $2624\text{ cm}^{-1}$ に 2D-band の全 3 種類の振動モードが測定された。今回目的とする振動モード  $\Omega_R$  は、D-band の  $1318\text{ cm}^{-1}$ , G-band の  $1582\text{ cm}^{-1}$  と 2D-band の  $2624\text{ cm}^{-1}$  の 3 種類の振動モードとした。また、 $\omega_b$ ,  $\omega_0$ ,  $\phi''$  はそれぞれ  $2.51 \times 10^{-15}\text{ rad/s}$ ,  $2.37 \times 10^{-15}\text{ rad/s}$ ,  $2000\text{ fs}^2$  とした。分岐角周波数を短波長側にシフトすることによって、差周波励起時間を  $190\text{ fs}$  まで増加させている。 $420\text{ nm}$  以下を透過するショートパスフィルタ(SPF)と光電子増倍管(PMT)によって、イメージサイズ  $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}^2$  ( $100 \times 100\text{ pixels}$ ) の MWCNT の  $2\omega$ -CARS イメージングを行なった。Fig. 6 に、MWCNT の選択的  $2\omega$ -CARS イメージング結果を示す。Fig. 6(a) は Al チップによって測定された約  $175\text{ nm}$  の直径を有する MWCNT のトポグラフィ画像である。選択励起による  $2\omega$ -CARS 測定を Fig. 6(b)-(d) に示す。さらに、Fig. 7(e) に D-(red), G-(blue), 2D-band(green) 強度を重ね合わせた複合イメージを示す。Fig. 6(c) において、G-band 強度は、MWCNT の軸方向全体に沿って明らかに現れた。Fig. 6(b) の D-band 信号は MWCNT の上部領域で強く、下部領域では弱かった。逆に、2D-band 信号は上部領域で弱く、下部領域で強かった。Graphene での 2D-band のピーク強度と D-band のピーク強度の相反性については報告されているが[11], MWCNT において D-band と 2D-band がそれぞれ相反的に測定された。また、[12] では 2D-band と G-band 強度の類似性について報告されているが、今回 MWCNT の中央部分において、2D-band と G-band 強度がどちらも局所的に強く現れている。Fig. 6(e) では、Fig. 6(d) に示された線 AB に沿って測定された 2D-band 強度信号をガウスフィッティング曲線と共にプロットした。局在サイズは約  $90\text{ nm}$  (fwhm) であった。したがって、我々は、間接的に Al ナノチップを使用した CARS

分光計測の空間分解能が  $90\text{ nm}$  未満であると推定した。我々の実験で用いた Al ナノチップの頂点直径は  $35\text{ nm}$  であったので、この空間分解能の推定は合理的である。

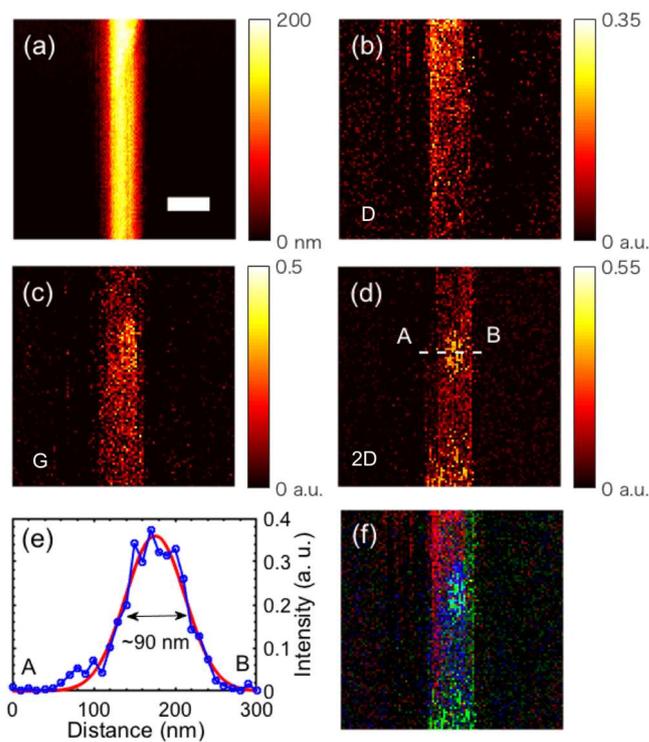


Fig. 6. Selective  $2\omega$ -CARS imaging for MWCNT: (a) Topography image of MWCNT measured simultaneously with  $2\omega$ -CARS images. (b-d) The  $2\omega$ -CARS images of MWCNT for D-band at  $1318\text{ cm}^{-1}$  (b), G-band at  $1582\text{ cm}^{-1}$  (c), and 2D-band at  $2624\text{ cm}^{-1}$  (d). (e) The 2D-band signal measured along the line AB shown in Figure 6d together with the Gaussian fitting curve (red). (f) Composite image of three  $2\omega$ -CARS images of MWCNT using  $2\omega$ -CARS spectrum from D- (red), G- (blue), and 2D- (green) bands. Scale bar in (a) is  $200\text{ nm}$  and image size is  $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}^2$  ( $100 \times 100\text{ pixels}$ ).

#### 4. 結論

我々は先端曲率半径  $35\text{ nm}$  の Al テーパーチップを使

用した波長 800 nm 及び 440 nm ナノ集光 SPP パルスによって、チップ先端での新しいナノスケール pump-probe 法を確立した。また、二波長ナノ集光 SPP パルスによって、単層グラフェンの Spectral focusing を応用した選択的  $2\omega$  CARS 測定を実証した。 $\omega$ -CARS と  $2\omega$ -CARS のラマンシフト強度を比較すると、G-band では 3.96 倍、2D-band では 4.00 倍 CARS 信号強度が増加した。さらに、MWCNT の 3 種類の band 構造の分布を、選択的  $2\omega$ -CARS イメージングによって測定した。

## Appendix

### (1) Al テーパーチップの作成

最初に、電解研磨法による Al テーパーチップの作成について述べる。電解研磨法は金属ワイヤと金属の対極を酸や塩基を含む電解溶液に浸し、このワイヤと対極の間に電圧を印可することによって、金属ワイヤを電解溶液中で電気分解によって徐々に削り、ワイヤの先端をナノオーダーの細さまで研磨していく手法である。実験セットアップは Fig. 7 のように濃塩酸(35%)と濃硝酸(70%)と純水の混合溶液を電解溶液として使用した。Al テーパーチップを作成する素材として、陽極には純度 99.95% の  $\phi = 50 \mu\text{m}$  の Al ワイヤ(株式会社ニラコ製)を使用した。また、陰極には、 $\phi = 1 \text{mm}$  の Al ワイヤを折り曲げ、半径 10 mm のリング状にしたものを使用した。陰極側の Al リングは、3/4 だけ沈むように配置し、Al ワイヤは液面から 2~3 mm だけ沈むように配置した。研磨の際には、陽極と陰極に電圧を印可する必要があるが、パルス電圧のパラメータとして、Fig. 7 に示してあるように Duty cycle (=  $D$ ) と  $t_1$  の値を変化させた。このとき、薬品の体積比は  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 1$  とした。Fig. 8 に示すように、5.5V で  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 1$  の溶液 ( $D = 50\%$ ) を用いて、35 nm の最小曲率曲率が得られ

た。

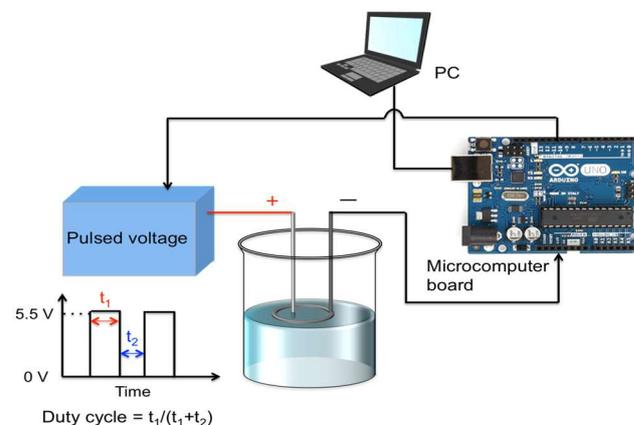


Fig. 7 Experimental setup for electrochemical etching for the Al tapered tip in a solution with a mixture of concentrated HCl (35wt%), concentrated  $\text{HNO}_3$  (70wt%), and pure water. The pulsed voltage at a duty ratio  $D$  was applied.

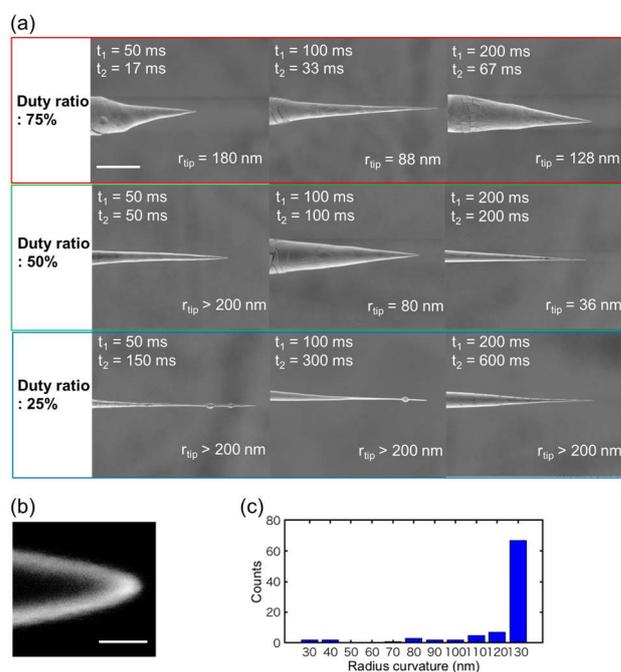


Fig. 8 (a) SEM images of the Al probe when changing the duty ratio ( $D < 1$ ). The smallest radius curvature of 35 nm was obtained with a duty ratio of 50% ( $t_1, t_2 = 200 \text{ms}$ ) in solutions mixed with HCl,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (1:3:1) at 5.5 V. The scale bar is 50  $\mu\text{m}$ . (b) SEM

images of scale bar of 200 nm. (c) the distribution of the radius curvature for Al probe.

## (2) 湾曲型回折格子の設計

Schmidt らは、回折格子構造を湾曲した形状に刻むことによって、先端頂点における SPP の位相を揃えることができると予測した (13)。先端頂点からの湾曲回折格子構造の最適な位置  $r_{gr}$  を Eq. 2 に示す。

$$r_{gr}(\varphi) = r_{inc} \frac{k_{SPP} - k_L \sin \alpha}{k_{SPP,r} - k_L \sin \alpha \cos \varphi} \quad (2)$$

ここで、 $r_{inc}$  は励起位置、 $k_{SPP,r}$  は SPP の波数、 $k_L$  は励起光の波数、 $\alpha$  は先端角度の半角である。式(2)よりチップの軸に対する湾曲角度は、波長 800 nm 入射では  $45.7^\circ$ 、波長 440 nm 入射では  $46.1^\circ$  と計算できる。Fig. 9 は、直線型（赤色）および湾曲型（青色）格子構造を使用した時の SPP 散乱光のスペクトルを示す。湾曲型回折格子構造では、直線型格子構造を用いた場合に比べて、SPP 強度が 800nm で 3.48 倍、440nm で 4.75 倍に増加した。

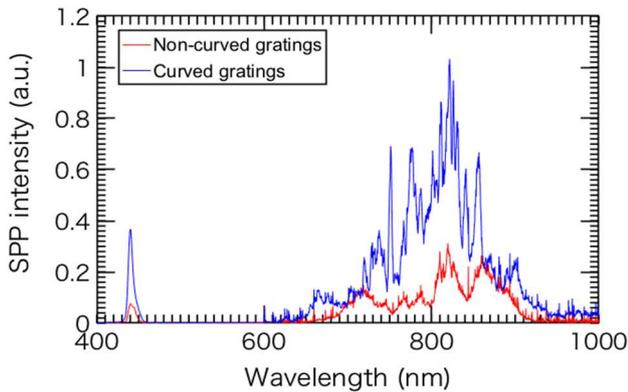


Fig. 9 Spectra of  $\omega$ - and  $2\omega$ -SPP emitted at tip apex using noncurved grating (red) and curved grating structures (blue)

## Reference

- (1) Babadjanyan, A. J.; Margaryan, N. L.; Nerkararyan, K. V. *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 3785–3788.
- (2) Ropers, C.; Neacsu, C. C.; Elsaesser, T.; Albrecht, M.; Raschke, M. B.; Lienau, C. *Nano Lett.* 2007, 7, 2784–2788.
- (3) Stockman, M. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 137404.
- (4) Berweger, S.; Atkin, J. M.; Olmon, R. L.; Raschke, M. B. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 3427–3432.
- (5) Tomita, K.; Kojima, Y.; Kannari, F. *Nano Lett.* 2018, 18, 1366–1372.
- (6) Toma, K.; Masaki, Y.; Kusaba, M.; Hirose, K.; Kannari, F. *J. Appl. Phys.* 2015, 118, 103102.
- (7) Isobe, K.; Suda, A.; Tanaka, M.; Hashimoto, H.; Kannari, F.; Kawano, H.; Mizuno, H.; Miyawaki, et al. *Opt. Express* 2009, 17, 11259–11266.
- (8) Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cancado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 1276–1291.
- (9) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 187401.
- (10) Brown, S.; Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2001, 64, 073403.
- (11) Venezuela, P.; Lazzeri, M.; Mauri, F. *Phys. Rev. B* 2011, 84, 035433.
- (12) Chen, C.; Hayazawa, N.; Kawata, S. *Nat. Commun.* 2014, 5, 3312.
- (13) Schmidt, S.; Engelke, P.; Piglosiewicz, B.; Esmann, M.; Becker, S. F.; Yoo, K.; Park, N.; Lienau, C.; Groß, P. *Opt. Express* 2013, 21, 26564–26577.