

Теоретическая физика

Научная статья

УДК 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18213>

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОБЪЕМНО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А. Н. Ипатов^{1, 2}, Г. А. Куприянов¹ 

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Академический университет имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия
 henryweis3@gmail.com

Аннотация. Исследованы возбужденные состояния наноразмерных полупроводниковых кристаллов CdS с объемным типом легирования. Продемонстрировано, что в их спектрах фотопоглощения доминирует гигантский дипольный резонанс. Показано, что варьирование высоты потенциального барьера на границах наночастиц может приводить к изменению характера коллективной моды от колебаний электронной плотности плазмонного типа к режиму размерного квантования, в зависимости от размера частицы и числа свободных носителей заряда.

Ключевые слова: полупроводниковый нанокристалл, сульфид кадмия, легирование, плазмонный резонанс, многочастичное возбуждение

Для цитирования: Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Коллективные возбуждения в объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллах сульфида кадмия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 144–161. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18213>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18213>

COLLECTIVE EXCITATIONS IN THE BULK DOPED SEMICONDUCTOR CADMIUM SULFIDE NANOCRYSTALS

A. N. Ipatov^{1, 2}, G. A. Kupriianov¹ 

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Alferov University of RAS, St. Petersburg, Russia
 henryweis3@gmail.com

Abstract. The excited states of nanosized CdS semiconductor crystals with bulk doping have been studied. It was demonstrated that the giant dipole resonance dominated in their photoabsorption spectra. Varying the potential barrier height at the nanoparticle boundary was shown to be able to cause a change in the character of the collective mode from the plasmonic-type electron density fluctuations to the dimensional quantization mode depending on the particle size and the number of free charge carriers.

Keywords: semiconductor nanocrystal, cadmium sulfide, doping, plasmon resonance, multiparticle excitation

For citation: Ipatov A. N., Kupriianov G. A., Collective excitations in the bulk doped semiconductor cadmium sulfide nanocrystals, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 144–161. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18213>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)



Введение

Развитие нанoeлектроники в последние десятилетия обусловило интерес к созданию принципиально новых материалов, свойства которых отличаются от свойств соответствующих объемных компонентов. Примером одного из перспективных направлений в этой области может служить квантовая плазмоника, включающая изучение процессов взаимодействия на наноразмерном уровне электромагнитного излучения с веществом [1 – 7]. Среди перспективных материалов в этой области следует особо выделить легированные полупроводниковые нанокристаллы [4, 8 – 13].

Характерной особенностью подобных наноразмерных систем является наличие дипольных резонансов в их оптических спектрах, причем положение резонансной линии в спектрах полупроводниковых наночастиц зависит от ряда параметров, в частности, от концентрации носителей, от свойств окружающей среды и от типа легирования, который можно условно определить как поверхностный или объемный [8, 14 – 17]. В первом случае свободные носители инжектированы в объем полупроводниковой наночастицы донорами, расположенными на ее поверхности [18, 19], а во втором плотность заряда свободных носителей распределена по всему объему кристалла и при этом нейтрализована зарядом легирующих примесей [8, 10, 14, 17]. Различие в способах легирования приводит к существенной разнице в природе дипольной резонансной моды, возбуждаемой в полупроводниковых наночастицах.

Как было показано в статьях [20 – 22], у нанокристаллов с поверхностным типом легирования [18, 19] особенности их электронной конфигурации приводят к тому, что при взаимодействии с внешним электромагнитным полем у дипольной коллективной моды возбуждаются только угловые степени свободы, в то время как движение электронов в радиальном направлении не включается и электроны осциллируют тангенциально по отношению к границе системы внутри сравнительно тонкого сферического слоя.

В случае полупроводниковых наночастиц, легированных по объемному типу [12, 15 – 17], в адиабатическом приближении [23, 24] дипольный плазмон можно описать моделью гармонических колебаний системы делокализованных электронов как единого целого относительно центра положительного остова, в направлении нормали к его поверхности.

В работах [20, 21] было показано, что, благодаря особенностям электронной структуры поверхностно-легированных нанокристаллов, частоты и силы осцилляторов их плазмонных мод практически полностью определяются вкладом коррелированных возбуждений из одного дипольного перехода между одночастичными НОМО- и LUMO-уровнями, что позволило описать оптические свойства подобных систем в рамках простой двухуровневой модели [21, 25].

В случае объемного типа легирования ситуация иная. Оказалось, что для теоретического описания коллективного возбужденного состояния необходимо учитывать вклады, как минимум, двух одночастичных каналов, связанных между собой корреляционным взаимодействием. В то же время взаимодействие гармонической моды с поверхностью нанокристалла, при наличии потенциального барьера между полупроводниковой частицей и ее диэлектрическим окружением, приводит к расщеплению резонансной линии на несколько отдельных мод [25].

В работе [17], в которой исследовались оптические характеристики наноразмерных полупроводниковых кристаллов с различным типом легирования, было продемонстрировано, что в спектрах дипольных возбужденных состояний подобных систем наблюдается переход от режима размерного квантования при малом числе свободных носителей к плазмонным колебательным модам с ростом числа свободных носителей заряда. В свою очередь, в статье [25] также утверждается, что вне зависимости от использованного метода легирования, в оптическом спектре наночастиц доминирует резонансная дипольная мода, характер которой определяется как размерами самой системы, так и типом легирования и его степенью, т. е. числом делокализованных носителей заряда. При этом переход от режима размерного квантования к классическому плазмонному колебательному движению электронной системы происходит как по мере возрастания числа электронов, так и при увеличении геометрических размеров системы. При этом сам характер плазмонных

колебаний, зависящий от задействованных степеней свободы, может меняться от трансляционного типа, при котором происходит движение электронного облака в направлении нормали к поверхности системы, к вращательной коллективной моде, при которой возбуждаются только угловые степени свободы, в то время как движение в радиальном направлении практически не включается.

Цель данной работы — исследовать зависимость характера многочастичных возбужденных состояний в электронной системе полупроводниковых нанокристаллов с объемным типом легирования от высоты потенциального барьера на их границе и от геометрических размеров системы на примере кристаллов сульфида кадмия CdS.

Наш подход основан на самосогласованном квантовомеханическом описании многочастичных возбуждений в системе делокализованных носителей заряда.

Расчеты основного состояния системы были проведены в приближении локальной плотности, с учетом локального межчастичного обменного взаимодействия, путем численного решения самосогласованных уравнений Кона — Шема [26].

Спектры фотопоглощения нанокристаллов различного размера были получены в рамках приближения случайных фаз (ПСФ, *англ.* Random Phase Approximation (RPA)) с локальным обменным взаимодействием (RPAX) [27, 28]. В работе использована атомная система единиц $|e| = \hbar = m_e = 1$.

Теоретический подход

В представленном исследовании мы рассматриваем n -легированные нанокристаллы CdS с объемным типом легирования, в диэлектрическом окружении. Рассмотрим электронейтральную систему фермионов, связанных между собой кулоновским взаимодействием. Будем в дальнейшем называть отрицательные частицы электронами с эффективной массой в зоне проводимости m_e^* . В рассматриваемом в данной работе случае полный гамильтониан $\hat{H}$ представляет собой оператор полной энергии системы из N электронов, взаимодействующих друг с другом посредством кулоновского потенциала V , во внешнем поле с потенциалом $U_{ext}(\mathbf{r})$:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e^*} + \sum_i^N U_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Делокализованные электроны ограничены в своем движении внутри объема наночастицы границей зоны проводимости вблизи поверхности. Внешний потенциал $U_{ext}(\mathbf{r})$, задающий ограничение движения делокализованных электронов, будем описывать как сферически-симметричную потенциальную яму, геометрический параметр R которой определяется заданными размерами нанокристалла, а положительный заряд при объемном легировании предполагается равномерно распределенным по всему объему системы. Таким образом, создаваемый им внешний потенциал в рамках используемой модели имеет вид потенциала равномерно заряженного шара с зарядом $Z = N_e$ в диэлектрическом окружении [17, 25]:

$$U_{ext}(r) = \begin{cases} \frac{Ne^2}{2\epsilon_1 R^3} \left[r^2 - \left(1 + \frac{2\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) R^2 \right], & 0 < r < R; \\ -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 r} + U, & r > R, \end{cases} \quad (2)$$

где U — феноменологический параметр, означающий высоту потенциального барьера на границе раздела нанокристалла и диэлектрического окружения (по порядку величины эта высота соизмерима с работой выхода электрона из объемного материала полупроводника); ϵ_1 , ϵ_2 — величины диэлектрической проницаемости нанокристалла CdS и его диэлектрического окружения, соответственно; e — элементарный электрический заряд.

Парное кулоновское взаимодействие между электронами в точках $\mathbf{r}_a$ и $\mathbf{r}_b$ экранируется в результате поляризации как собственно самого материала полупроводника (обозначается с подстрочным индексом 1), так и окружающей среды (с индексом 2), так что мультипольное разложение потенциала межчастичного взаимодействия при $r_i, r_j < R$ можно



записать в следующем виде:

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{LM} \frac{V_L}{2L+1} Y_{LM}(\mathbf{n}_i) Y_{LM}^*(\mathbf{n}_j),$$

$$V_L = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_1} \left\{ \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L+1)(r_i r_j)^L}{[L\varepsilon_1 + (L+1)\varepsilon_2] R^{2L+1}} \right\}, \quad (3)$$

где $r_{>,<}$ — соответственно наибольший и наименьший из радиусов r_{ij} ; $Y_{LM}(\mathbf{n}_{ij})$ — сферические компоненты волновой функции электронов, чье положение в пространстве определяется радиусами-векторами $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ соответственно; L — полный орбитальный момент системы.

Для описания межчастичного взаимодействия в основном состоянии системы было использовано приближение локальной плотности (*англ.* Local Density Approximation (LDA)), в рамках которого одночастичные волновые функции электронов $\phi_i(\mathbf{r})$ удовлетворяют самосогласованным уравнениям Кона — Шема [26]:

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e^*} \phi_i(\mathbf{r}_i) + [U_{ext}(\mathbf{r}_i) + U_H(\mathbf{r}_i) + U_x(\mathbf{r}_i)] \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (4)$$

где E_i — одночастичные энергии электронов; $U_H(\mathbf{r})$ — соответствующий хартриевский потенциал; $U_x(\mathbf{r})$ — локальный обменный потенциал.

В случае системы, имеющей заполненные оболочки, потенциал Хартри записывается в виде

$$U_H(\mathbf{r}) = \int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_e(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (5)$$

где объемная концентрация электронов $\rho_e(\mathbf{r})$ вычисляется путем суммирования по всем заполненным одночастичным состояниям:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}).$$

Локальные обменные потенциалы в приближении Дирака — Слэтера $U_x(\mathbf{r})$ определялись как

$$U_x(\mathbf{r}) = -\left(e^2 / \varepsilon_1\right) (3\rho_e(\mathbf{r}) / \pi)^{1/3}. \quad (6)$$

Для сферически-симметричных систем с замкнутыми электронными оболочками и изотропными угловыми зависимостями $\rho(\mathbf{r})$ и $U(\mathbf{r})$, совокупный индекс i обозначает

$$i = (n, l, m, \sigma),$$

где n — радиальное квантовое число; l, m — угловой момент и его проекция; σ — проекция спина.

Для подобных систем одночастичные волновые функции записываются в виде произведения радиальной, угловой и спиновой компонент [29]:

$$\phi_{nlm\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\sigma. \quad (7)$$

Для описания многоэлектронных корреляций было использовано приближение случайных фаз с локальным обменным взаимодействием (RPAX).

В рамках этого подхода волновая функция возбужденного состояния $|\Phi_k\rangle$ представляется в виде суперпозиции одночастичных возбуждений типа частица-вакансия [28]:

$$|\Phi_k\rangle = \sum_{im} \left(X_{im}^{(k)} \hat{a}_m^+ \hat{a}_i + Y_{im}^{(k)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_m \right) |\Phi_0\rangle, \quad (8)$$

где $|\Phi_0\rangle$ — основное состояние комплекса; $\hat{a}^+, \hat{a}$ — одночастичные операторы рождения и уничтожения; $X_{im}^{(k)}, Y_{im}^{(k)}$ — амплитудные коэффициенты для амплитуд «вперед-во-времени» и «назад-во-времени», соответственно (они определяют вклад соответствующей пары частица-вакансия в многочастичное возбужденное состояние $|\Phi_k\rangle$); здесь и далее индексы i, m используются для обозначения заполненных и незаполненных одночастичных состояний электронной подсистемы.

Возбужденные состояния многочастичной системы с заполненными оболочками, обладающей сферической симметрией, в приближении спин-орбитальной (LS)-связи, характеризуются полным угловым моментом L и его проекцией M , поэтому все одночастичные возбуждения частица-вакансия в суперпозиции (8) имеют ту же мультипольность. Для описания оптических свойств исследуемых комплексов достаточно рассмотреть только дипольные переходы из основного состояния $|\Phi_0\rangle$ в возбужденные многочастичные состояния $|\Phi_k\rangle$ с $L = 1, M = 0$.

Амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ в суперпозиции (8) определяются путем решения матричного уравнения RPAX:

$$\mathbf{U}\mathbf{Z}^{(k)} = \hbar\Omega_k\mathbf{Z}^{(k)}, \quad (9)$$

где Ω_k – собственные числа матрицы $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Z}^{(k)} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ \mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Элементы эрмитовых матриц $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ выражаются через одночастичные энергии E_i и кулоновские матричные элементы парного межчастичного взаимодействия вида

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle = \delta_{\sigma_\alpha\sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta\sigma_\eta} \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}) \phi_\beta^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_\gamma(\mathbf{r}) \phi_\eta(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (11)$$

с одночастичными функциями, полученными в результате решения уравнений (4), где потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определен согласно выражению (3).

Матрицы $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ связывают между собой одночастичные возбуждения внутри системы электронов:

$$\begin{aligned} A_{im,jn} &= \delta_{ij} \delta_{mn} \omega_{in} + \langle in | U | mj \rangle, \\ B_{im,jn} &= \langle ij | U | mn \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\omega_{im} = E_m - E_i$, и в приближении случайных фаз с локальным обменным ядром (RPAX) включают в себя как прямое (хартриевское), так и локальное обменное взаимодействия:

$$\langle \alpha\beta | U | \gamma\eta \rangle = 2 \langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle + \langle \alpha\beta | V_x | \gamma\eta \rangle, \quad (13)$$

где

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta U_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (14)$$

причем локальный обменный потенциал U_x определен в соответствии с выражением (6).

Положительные собственные числа Ω_k есть энергии переходов между основным состоянием $|\Phi_0\rangle$ и коррелированными возбужденными состояниями $|\Phi_k\rangle$ (8). Спектры энергий возбужденных состояний, полученные при решении уравнений (9) и (10), и соответствующие волновые функции позволяют описывать процессы, связанные с возбуждением системы под действием различных внешних воздействий. Так, отклик системы на внешнее электромагнитное поле определяется спектром дипольных возбуждений. Силы осцилляторов f_k для дипольных переходов между основным и k -м возбужденным состояниями описываются формулой

$$f_k = 2m_m^* D_k^2 \Omega_k, \quad (15)$$

и удовлетворяют правилу сумм Томаса – Райха – Куна, т. е. $\sum_k f_k = N$.

Дипольные матричные элементы D_k (в калибровке длины) вычисляются путем суммирования по всем одночастичным возбуждениям:

$$D_k = \sum_{im} (X_{im}^{(k)} d_{im} + Y_{im}^{(k)} d_{mi}), \quad (16)$$

где $d_{im} = \langle i | z | m \rangle$ – одночастичные дипольные амплитуды для пары частица-вакансия, а амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ нормированы в соответствии с условием

$$\sum_{im} \left(|X_{im}^{(k)}|^2 - |Y_{im}^{(k)}|^2 \right) = 1. \quad (17)$$

Обсуждение результатов

В этом разделе обсуждаются результаты расчетов спектров дипольных возбуждений сферически-симметричных объемно-легированных наноразмерных квантовых точек CdS, содержащих 8 делокализованных электронов, которые в основном состоянии, в приближении центрального поля, формируют две замкнутые оболочки с конфигурацией $1s^2 2p^6$, характерной для подобных систем. Такая простейшая система была выбрана в качестве объекта исследования, чтобы на ее примере продемонстрировать основные эффекты, связанные с влиянием потенциального барьера на ее границе на спектральные характеристики наночастицы, по возможности сведя к минимуму число независимых параметров в используемой модели. Расчеты проводились для различных значений радиуса нанокристалла R и высоты потенциального барьера на его границе U .

На рис. 1 представлены распределения сил осцилляторов, вычисленные по формулам (9) и (16), или (что эквивалентно при использовании локального обменного потенциала) по формулам (П9) и (П18) (см. Приложение). Из представленных графиков

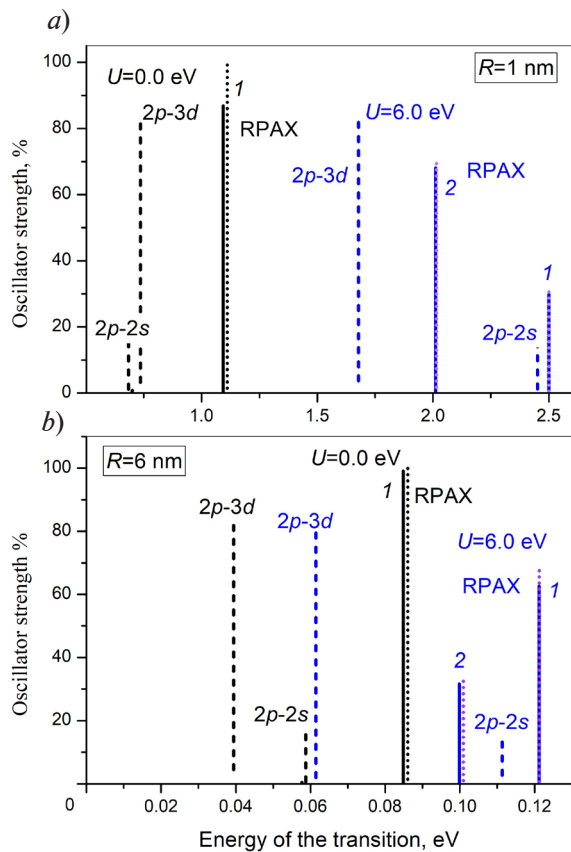


Рис. 1. Распределение по энергиям сил осцилляторов для квантовых точек CdS с $N = 8$ электронов, радиусами нанокристалла $R = 1$ нм (a) и 6 нм (b), при различных значениях высоты потенциального барьера ($U = 0,0$ и $6,0$ эВ).

Показаны результаты точного расчета RPAX (см. ф-лу (9)) (сплошные линии), результаты при учете только двух основных переходов (см. ф-лу (П19) Приложения в конце статьи) (пунктиры), а также силы осцилляторов для этих переходов в одночастичном приближении (штриховые линии)

для радиусов $R = 1$ и 6 нм видно, что в пределе «свободных» систем (при $U = 0$) для обоих значений R спектр представляет собой одну доминирующую «плазмонную» линию, содержащую от 90 % (при $R = 1$ нм) до 100 % (при $R = 6$ нм) сил осцилляторов, что характерно для гармонических колебаний электронной плотности как единого целого. При этом оказалось, что результаты, полученные с использованием полного базиса одночастичных возбуждений (обозначены на графике как RPAX) практически идентичны результатам с учетом только двух основных переходов: $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ (см. формулу (П19) Приложения) во всем диапазоне изменения высоты барьера. В то же время наблюдается заметная разница между спектрами RPAX, для которых каждое возбужденное состояние описывается линейной комбинацией (8), и распределениями линий одночастичных переходов. Это свидетельствует о существенном вкладе многочастичных корреляций в формирование дипольных мод $|\Phi_k\rangle$ (см. рис. 1), которые имеют коллективную природу.

Нам было важно выяснить влияние высоты потенциального барьера на распределение сил осцилляторов в исследованных спектрах. Установлено, что при увеличении этой высоты происходит расщепление доминирующей линии коллективной моды на две хорошо различимые компоненты, причем относительное распределение сил осцилляторов между ними зависит от геометрических размеров системы. Более того, как показано далее, при взаимодействии гармонической

моды с потенциальным барьером на границе нанокристалла, по мере увеличения его высоты, происходит перераспределение вкладов одночастичных каналов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ между двумя наблюдаемыми линиями коллективных мод. Другими словами, наблюдается существенная зависимость соответствующих амплитуд $X_{im}^{(k)}$ и $Y_{im}^{(k)}$ от высоты барьера.

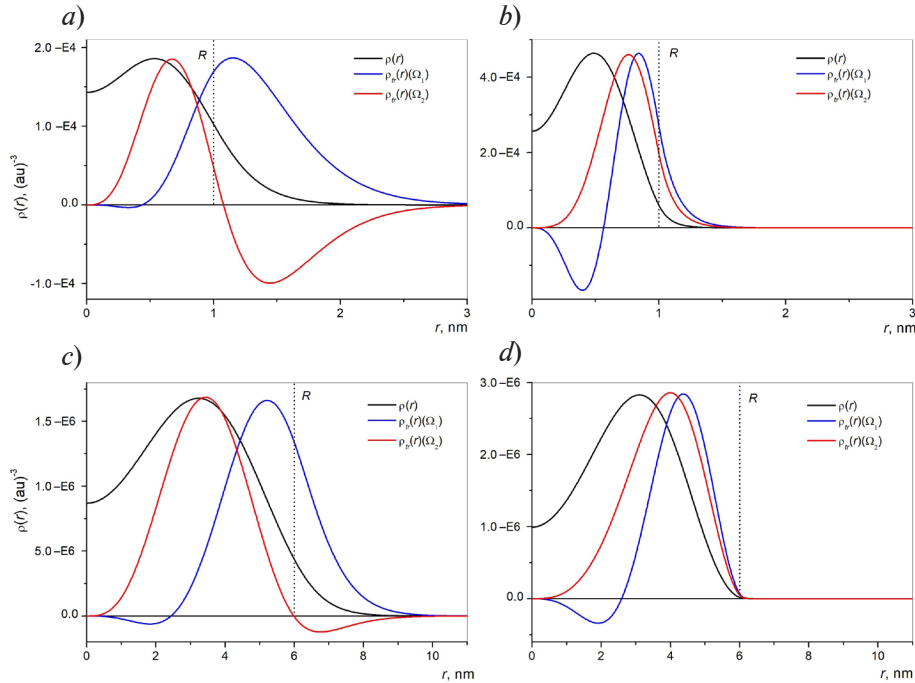


Рис. 2. Пространственные распределения электронной плотности основного состояния квантовых точек CdS с $N = 8$ электронах, радиусами нанокристалла $R = 1$ нм (a, b) и 6 нм (c, d), при значениях высоты потенциального барьера $U = 0,0$ эВ (a, c) и $6,0$ эВ (b, d).

Также показаны радиальные распределения плотности дипольных переходов, соответствующие спектральным линиям RPAX с частотами Ω_1 и Ω_2

Как видно из графиков на рис. 2, от высоты потенциального барьера зависит распределение электронной плотности основного состояния системы при различных значениях ее радиуса. Это естественным образом приводит не только к заметному смещению резонансных частот вправо при возрастании высоты барьера (см. рис. 1), но и к изменению радиальной зависимости плотности переходов $\rho_{tr}^{(k)}(\mathbf{r})$. Последняя определяется для k -й коллективной моды (8) как

$$\rho_{tr}^{(k)}(\mathbf{r}) = \langle \Phi_k | \delta \rho(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle = \sum_{h < F, p > F} [X_{ph}^{(k)} \phi_p^*(\mathbf{r}) \phi_h(\mathbf{r}) + Y_{ph}^{(v)} \phi_p(\mathbf{r}) \phi_h^*(\mathbf{r})], \quad (18)$$

где F – энергия уровня Ферми системы, $\phi(\mathbf{r})$ – одночастичные волновые функции (7).

При этом происходит не только смещение плотностей переходов вслед за сдвигом самой электронной плотности к центру системы, но и качественное изменение их радиальных зависимостей. Это наиболее заметно для нанокристалла меньшего размера (см. рис. 2, a, b). Из этого следует, что изменение высоты барьера вызывает перераспределение между вкладами одночастичных каналов при формировании соответствующего возбужденного состояния (8), т. е. соотношения между амплитудами $X^{(k)}$ и $Y^{(k)}$ существенно изменяются. В данном случае, очевидно, идет речь о перераспределении между вкладами одночастичных каналов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$. При этом важно отметить, что в случае отсутствия барьера для мод с частотой Ω_1 максимум плотности переходов наблюдается вблизи границы раздела сред. Это характерно для поверхностных плазмонных мод, в которых колебания электронной плотности происходят в направлении нормали к границе. В то же время для колебаний с частотой Ω_2 значительная часть радиальной плотности переходов



распределена по объему системы, что характерно для возбужденных состояний, в которых основной вклад дают вращательные степени свободы [21, 22, 25].

Как видно на рис. 1, при $U = 0$ эти моды в спектре возбужденных состояний практически отсутствуют, а доминирует основная линия, которой соответствует почти 100% суммы сил осцилляторов. Это указывает на то, что колебания электронной плотности в свободных наночастицах носят характер поверхностной плазмонной гармонической моды. Напротив, как следует из графиков на рис. 1 и 2, b, d , при наличии потенциального барьера на границе наночастицы, в спектре ее дипольных возбуждений отчетливо наблюдаются уже две основные линии с частотами Ω_1 и Ω_2 , в которых вместе также сосредоточена практически вся сумма сил осцилляторов. При этом максимум распределения плотности переходов вблизи поверхности, характерный для колебаний «поверхностно-плазмонного» типа, уже наблюдается для частоты Ω_2 , в то время как для Ω_1 уже существенная часть плотности переходов приходится на внутренний объем системы; это особенно явно наблюдается для частиц меньшего радиуса (при $R = 1$ нм).

Для более детального анализа влияния потенциального барьера на дипольный спектр изучаемых наночастиц следует рассмотреть зависимости сил осцилляторов коллективных мод (8), их частот, а также амплитуд $X_{im}^{(k)}$ и $Y_{im}^{(k)}$, определяющих в рамках RPAX вклады отдельных одночастичных возбуждений в коррелированное возбужденное состояние, от величины U при различных геометрических размерах системы. При этом в качестве одного из критериев оценки плазмонного характера исследуемого возбужденного состояния была выбрана величина модуля амплитуды «назад-во-времени» $Y_{im}^{(k)}$ для основного одночастичного перехода, которая описывает вклад корреляций в основном состоянии и для коллективных мод обычно по своему порядку сопоставима с соответствующей амплитудой «вперед-во-времени» $X_{im}^{(k)}$ [25, 30].

На рис. 3 – 6 представлены результаты расчетов, проведенных для наночастиц радиусами $R = 1, 4, 6$ и 8 нм.

Возбужденные состояния в нанокристаллах радиуса $R = 1$ нм. На графиках рис. 3 видно, что при сравнительно малых значениях высоты потенциального барьера U сила осциллятора возбужденного состояния с частотой перехода Ω_1 составляет от 88 до 96 % правила сумм, в то время как вплоть до $U = 2$ эВ вклад моды с частотой перехода Ω_2 остается пренебрежимо малым, что согласуется с данными рис. 1, a , на котором наблюдается только одна линия в спектре RPAX. Свыше значения 2 эВ начинается быстрый рост второй спектральной компоненты, величина силы осциллятора которой достигает величины первой при $U \approx 3,5$ эВ, после чего начинает доминировать уже линия с частотой Ω_2 . При значении $U \approx 8$ эВ силы осцилляторов двух основных мод практически не изменяются и соотносятся как

$$f(\Omega_1)/f(\Omega_2) \approx 70/30,$$

что характерно для возбуждений с преобладанием, соответственно, угловых и радиальных степеней свободы [21, 22]. При этом частоты обоих дипольных возбуждений Ω_1 и Ω_2 так же, как и разности энергий одночастичных уровней, возрастают при повышении высоты барьера, что наблюдается и на рис. 1, b . В то же время силы осцилляторов одночастичных переходов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ остаются практически неизменными во всем диапазоне рассмотренных значений U ; это указывает на связь перераспределения сил осцилляторов (16) с корреляционным взаимодействием между этими каналами. Это заключение подтверждается поведением зависимостей амплитуд $X_{2p-3d}^{(k)}$ и $X_{2p-2s}^{(k)}$ для мод Ω_1 и Ω_2 (соответственно) при повышении высоты барьера. Оказалось, что при $U \approx 0$ основной вклад в возбужденное состояние с более высокой частотой Ω_1 приходится преимущественно на канал $2p \rightarrow 3d$, тогда как вклад канала $2p \rightarrow 2s$ сравнительно мал. При повышении потенциального барьера соотношение амплитуд начинает быстро меняться, так что происходит корреляционное смешивание каналов, их вклады уравниваются при $U \approx 2,5$ эВ и далее уже доминирует компонента $2p \rightarrow 2s$.

В случае же низкочастотного возбуждения (с частотой Ω_2) складывается противоположная ситуация: сперва основной вклад в силу осциллятора обеспечивает канал $2p \rightarrow 2s$, но при $U \approx 0$ эти колебания еще практически не возбуждаются, а затем следует быстрое возрастание как силы осциллятора, так и амплитуды компоненты $2p \rightarrow 3d$, вклад

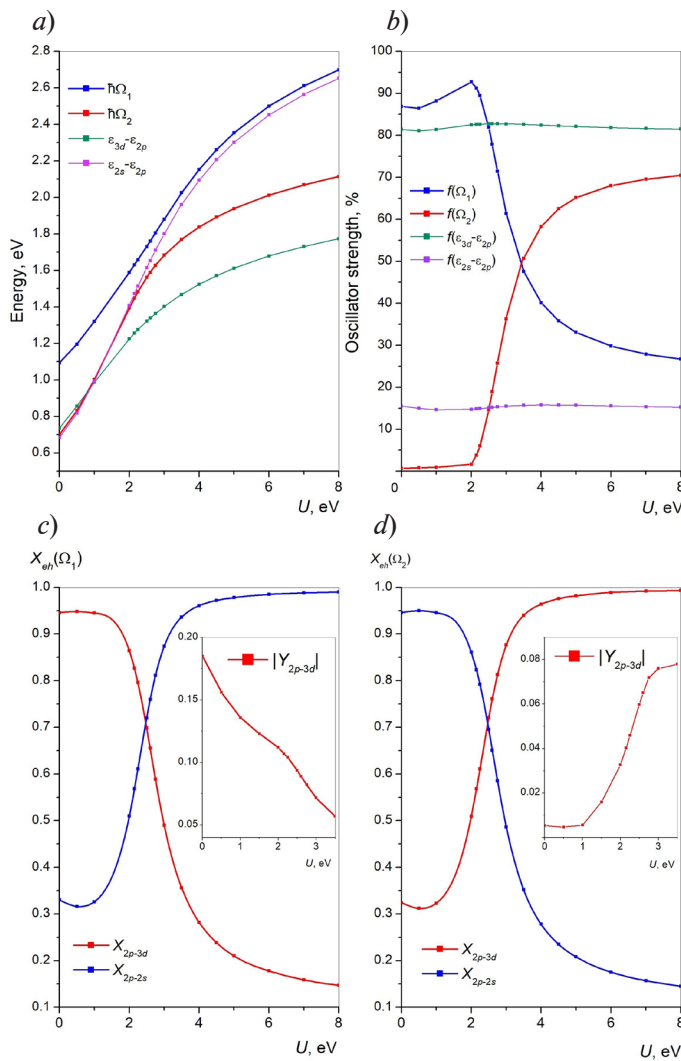


Рис. 3. Зависимости ключевых величин от высоты потенциального барьера U для квантовых точек CdS с $N = 8$ эл., радиус $R = 1$ нм:

частот основных коллективных возбуждений и энергий одночастичных переходов (a); сил осцилляторов (b); амплитуд «вперед-во-времени» X_{im} для основных одночастичных компонент для возбужденных состояний с частотами Ω_1 (c) и Ω_2 (d).

На вставках: U -зависимости амплитуд «назад-во-времени» Y_{im}

снижается, что свидетельствует о переходе к режиму размерного квантования, при котором электронная плотность локализована внутри области, ограниченной поверхностным потенциальным барьером.

Также следует отметить, что частота Ω_1 принимает значения, очень близкие к разности одночастичных энергий канала $2p \rightarrow 2s$, а ее сила осциллятора в пределе больших U стремится к соответствующему одночастичному значению (см. рис. 3, a, b). Эти особенности поведения частоты подтверждают переход этой моды от возбуждения коллективного плазмонного типа к практически одночастичному по своей природе.

Для второй моды, у которой сила осциллятора начинает доминировать в спектре при $U \geq 4$ эВ (см. рис. 3, b), ее частота Ω_2 при увеличении U сохраняет заметное отличие от разности энергий канала $E_{3d} - E_{2p}$, который становится для нее основным. Это говорит о том, что возбуждение является коррелированным, но при этом также локализованным в потенциальной яме с барьером U на ее границе. При этом модуль амплитуды $Y_{2p-3d}^{(2)}$ по

которой начинает преобладать при $U \geq 2,5$ эВ. В конечном счете, при $U \geq 4,0$ эВ оказывается, что моды меняются местами в отношении двух преобладающих в сумме (8) одночастичных каналов, по сравнению с ситуацией со свободной системой.

Данное перераспределение вкладов между основными одночастичными каналами можно пояснить на примере радиальных зависимостей плотности переходов (см. рис. 2). При отсутствии потенциального барьера эффективно возбуждается мода типа поверхностного плазмона, для которого характерно распределение $\rho_{tr}(r)$, соответствующее линии с частотой Ω_1 и каналу $2p \rightarrow 3d$, у которого радиальная компонента волновой функции $P_{3d}(r)$ не имеет корней в объеме системы. Поверхностно-плазмонный характер этого возбужденного состояния также подтверждается характерными для плазмонных мод сравнительно большими значениями модуля амплитуды назад-во-времени $Y_{2p-3d}^{(1)} \approx 0,20 - 0,15$ при малых значениях высоты барьера, как видно на вкладке рис. 3, c. Далее по мере повышения барьера возбуждение колебаний электронной плотности в приповерхностной области становится менее эффективным, и им на смену приходят колебания с преобладанием канала $2p \rightarrow 2s$, у которого радиальная компонента волновой функции $P_{2s}(r)$ имеет корень и электронную плотность, более равномерно распределенную по объему. При этом модуль амплитуды $Y_{2p-3d}^{(1)}$ быстро



мере увеличения U заметно возрастает, хотя его значение остается меньшим 0,1. Таким образом, состояние с частотой Ω_2 можно описать как возбуждение коллективного типа с преобладанием вращательных степеней свободы.

Возбужденные состояния в нанокристаллах радиуса $R = 4$ нм. Увеличение радиуса системы до 4 нм приводит к некоторым изменениям ее спектральных характеристик. Во-первых, происходит снижение на порядок масштаба всех энергий (см. рис. 4, *a*). При этом как частоты коллективных мод, так и разности одночастичных энергий тех же одночастичных каналов $E_{2s} - E_{2p}$ и $E_{3d} - E_{2p}$, которые дают основной вклад при $R = 1$ нм, практически перестают зависеть от высоты барьера уже при $U \approx 4 - 6$ эВ. Другими словами, барьер, высота которого больше, чем на порядок, превышает максимальную энергию одночастичного дипольного перехода, практически становится для этой системы бесконечно высоким. Таким образом, оказывается, что частоты Ω_1 и Ω_2 обеих мод RPAX существенно отличаются от разностей одночастичных энергий во всем диапазоне изменения высоты барьера, а значит при формировании обоих возбужденных состояний заметную роль играют межчастичные корреляции.

На графике зависимостей сил осцилляторов от высоты барьера (рис. 4, *b*) видно, что при $R = 4$ нм, как и при $R = 1$ нм, силы осцилляторов одночастичных переходов практически не изменяются на всем диапазоне значений высоты барьера U . Что касается коллективных мод, то в случае свободной системы при $U = 0$ в спектре также присутствует только

одна линия с частотой Ω_1 , которая включает в себя практически 100 % правила сумм, что характерно для возбуждений типа классического поверхностного плазмона. В то же время, как и в предыдущем случае, колебания с частотой Ω_2 практически не возбуждаются и их сила осциллятора начинает проявляться лишь с возникновением потенциального барьера, причем, в отличие от ситуации при $R = 1$ нм, ее заметный рост начинается уже при малых значениях ($U < 0,1$ эВ), а при достижении значения $U \approx 7 - 8$ эВ силы осцилляторов обеих мод достигают значения примерно 50 % от суммарного значения в правиле сумм и сравниваются по величине между собой. Таким образом, для случая $R = 4$ нм влияние потенциального барьера приводит при $U \approx 7 - 8$ эВ к исчезновению явно доминирующей линии в дипольном спектре наночастицы.

Анализ графиков на рис. 4, *c, d* позволяет сделать некоторые заключения о распределении вкладов одночастичных каналов в коррелированные RPAX-состояния (8). Как и при $R = 1$ нм, для линии с частотой Ω_1 у свободной системы амплитуда вперед-во-время у доминирующей компоненты $X_{2p-3d}^{(1)}$ превышает значение 0,9, но при появлении потенциального барьера она резко убывает, и уже при

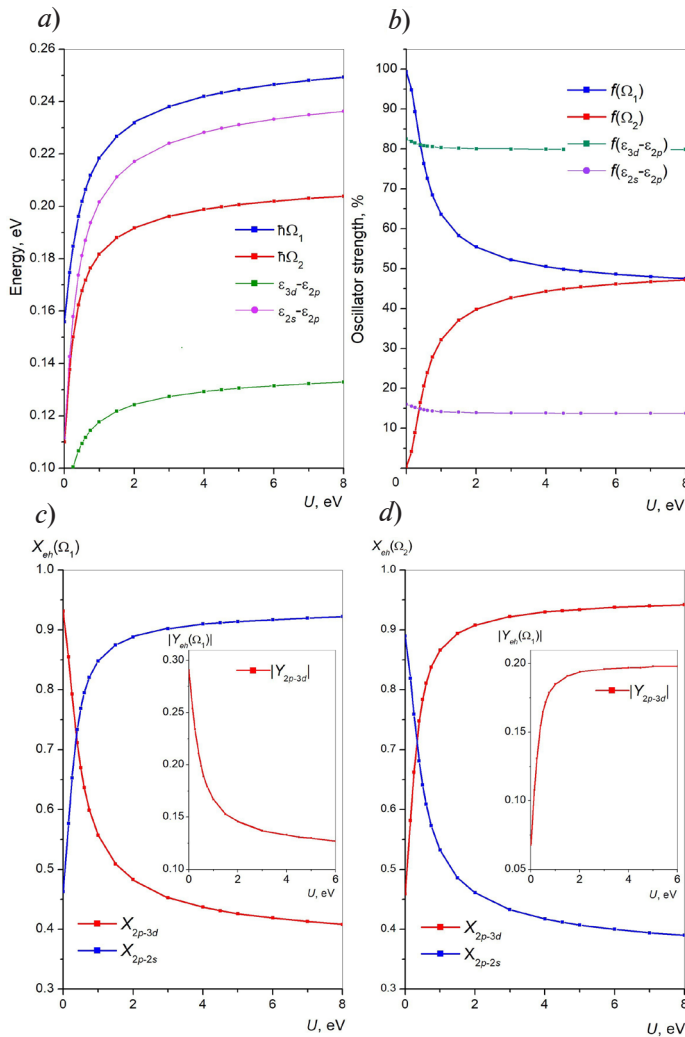


Рис. 4. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3, но для радиуса нанокристалла $R = 4$ нм

$U \approx 0,5$ эВ начинает преобладать амплитуда $X_{2p-2s}^{(1)}$. При этом компонента $X_{2p-3d}^{(1)}$ не стремится к нулю (как это было при $R = 1$ нм), а сохраняет конечное значение примерно 0,4 и, таким образом возбужденное состояние оказывается смешанным на основе двух каналов, связанных между собой корреляционным взаимодействием. Для другой моды с частотой Ω_2 все происходит зеркально симметрично: увеличение высоты барьера приводит к возрастанию вклада канала $2p \rightarrow 3d$ при сохранении конечного значения амплитуды $X_{2p-2s}^{(1)}$.

Важно обратить внимание на графики модуля амплитуды назад-во-времени для более коррелированного канала $2p \rightarrow 3d$ (см. вкладки на рис. 4, *c, d*). Для спектральной линии 1 модуль амплитуды $Y_{2p-3d}^{(1)}$ при отсутствии потенциального барьера достигает величины около 0,3, т. е. оказывается того же порядка, что и $X_{2p-3d}^{(1)}$. Это позволяет определить эту моду как поверхностный дипольный плазмон с частотой гармонических колебаний Ω_1 . При повышении высоты барьера начинают быстро убывать обе амплитуды канала $2p \rightarrow 3d$ и мода 1 переходит в режим, близкий к режиму размерного квантования с преобладанием компоненты $2p \rightarrow 2s$, но при этом с существенными корреляциями между каналами.

Для моды 2, сила осциллятора которой заметно возрастает при $U \approx 2$ эВ, модуль амплитуды $Y_{2p-3d}^{(2)}$ также возрастает до величины около 0,2, и поскольку канал $2p \rightarrow 3d$ при $U \geq 2$ эВ является для этого возбуждения основным, то, как и при $R = 1$ нм, эта мода так же становится коррелированным многочастичным состоянием. Относительные вклады обоих возбуждений в сумму сил осцилляторов оказываются равными, и таким образом ни одну из мод уже нельзя описать как колебания чисто радиального или чисто вращательного типа.

Возбужденные состояния в нанокристаллах радиусами $R = 6$ и 8 нм. Дальнейшее увеличение

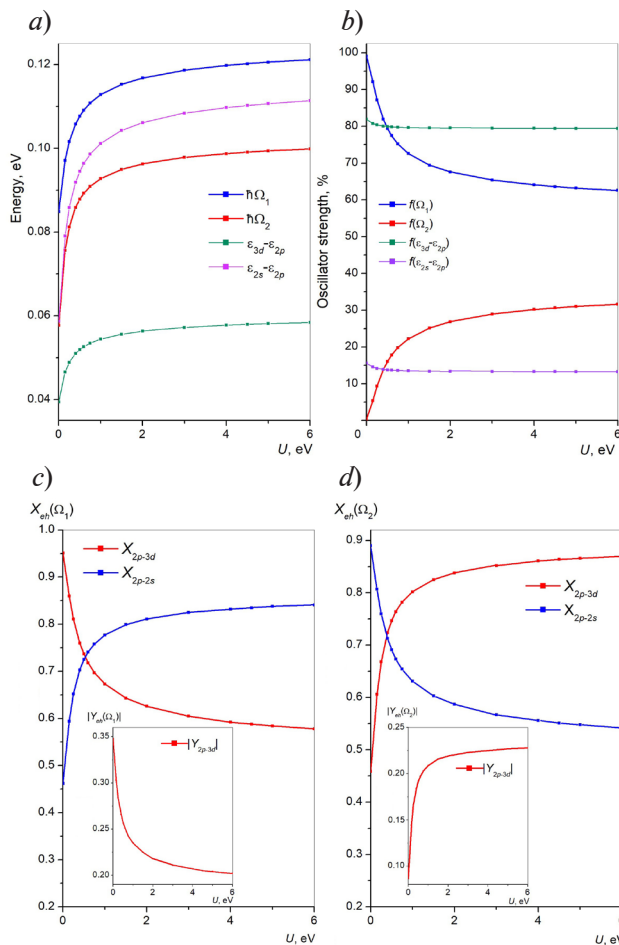


Рис. 5. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3 и 4, но для радиуса нанокристалла $R = 6$ нм

геометрических размеров системы, как показали расчеты, приводит к ряду изменений в спектральных характеристиках исследуемого нанокристалла. С увеличением радиуса системы R происходит дальнейшее уменьшение энергии одночастичных уровней (рис. 5, *a* и 6, *a*), но при этом соответствующие силы осцилляторов для основных переходов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ практически не изменяются, по сравнению со случаями $R = 1$ и 4 нм (см. рис. 5, *b* и 6, *b*). При этом продолжается относительное увеличение разности между энергиями возбужденных состояний в приближении RPAХ, частотами Ω_1 и Ω_2 , а также разностями энергий одночастичных уровней, что свидетельствует о дальнейшем возрастании роли межчастичных корреляций при формировании коллективных мод (8). Что касается сил осцилляторов коллективных мод, то ситуация оказывается иной, по сравнению с результатами, представленными на рис. 3. Как видно на рис. 5, *b* и 6, *b*, появление потенциального барьера на границе системы уже не приводит к существенному перераспределению сил осцилляторов дипольных мод, и, несмотря на появление спектральной линии с частотой Ω_2 , вклад моды с Ω_1 (как следует из данных на рис. 5, *b* и 6, *b*) остается доминирующим, причем ее преобладание возрастает по мере увеличения радиуса R и достигает в

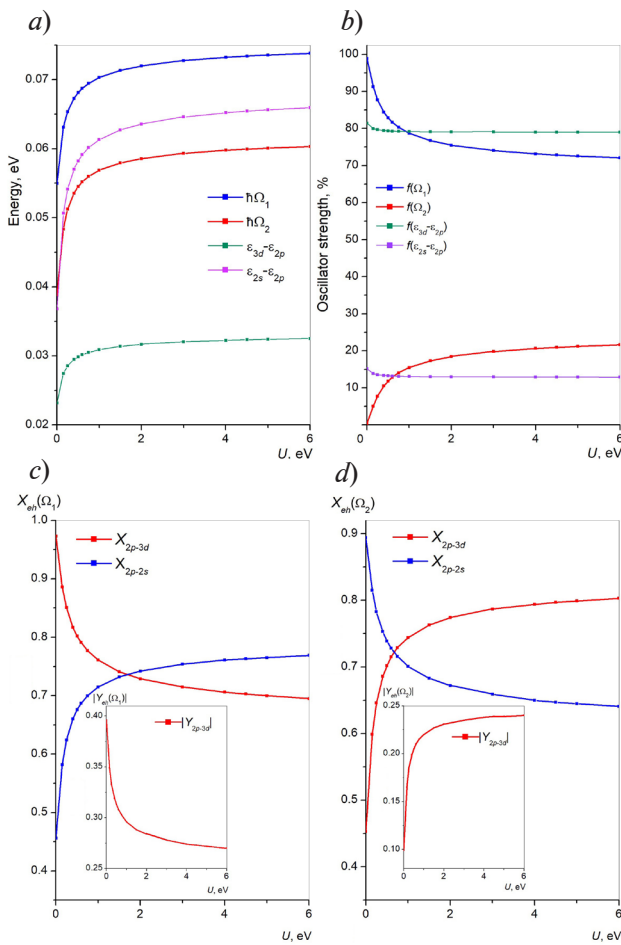


Рис. 6. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3 – 5, но для радиуса нанокристалла $R = 8$ нм

при $R > 4$ нм появление потенциального барьера на ее границе не приводит к переходу в режим размерного квантования ни для одной из мод, а колебания электронной плотности сохраняют характер дипольных поверхностных плазмонов. К такому же выводу приводит анализ радиальной зависимости плотности переходов для системы с $R = 6$ нм (см. рис. 2, *d*), которая для обоих возбужденных состояний, при наличии на границе нанокристалла потенциального барьера высотой $U = 6$ эВ, имеет максимум на внешней границе электронной плотности.

Заключение

В работе исследованы возбужденные состояния в сферических нанокристаллах сульфида кадмия различного размера, в которых содержится 8 делокализованных электронов. Описание межчастичного взаимодействия электронов друг с другом проведено с использованием локального обменного потенциала Дирака – Слэтера. С тем чтобы учесть корреляционные эффекты, при описании волновых функций коллективных возбужденных состояний применялось приближение случайных фаз с обменом (ПСФО).

Было установлено, что в пределе свободных систем, при отсутствии потенциального барьера на границе, в спектре возбуждения присутствует доминирующая плазменная линия с частотой Ω_1 . Кроме того, в рассмотренных системах имеют место два основных перехода, при учете которых в рамках ПСФО оказалось, что полученные результаты практически идентичны таковым, если учитывать полный базис одночастичных возбуждений. При этом доминирующая линия оказалась в значительной степени коррелированной, т. е. имеет многочастичную природу.

пределе больших значений U (около 75 % от суммарного значения в правиле сумм) при $R = 8$ нм.

С другой стороны, как и в ситуациях, рассмотренных выше, взаимодействие электронной системы с потенциальным барьером приводит к перераспределению вкладов одночастичных каналов в коллективное возбужденное состояние. При этом возрастание потенциала на поверхности наночастицы по-прежнему вызывает перераспределение амплитуд одночастичных каналов $X_{im}^{(k)}$ в коллективных возбуждениях, но в то же время оказывается, что практически во всем диапазоне изменения U вклады переходов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ остаются величинами одного порядка (см. рис. 5, *c, d* и 6, *c, d*), и, таким образом существенные межканальные корреляции в обоих возбужденных состояниях обеспечивают их многочастичную природу как в отсутствие барьера, так и при его наличии. Более того, из приведенных на вкладах зависимостей модулей амплитуд назад-во-времени $Y_{im}^{(k)}(U)$ следует, что отношение коэффициентов $|Y/X|$ оказывается меньшим либо примерно равным значению 0,2 при всех значениях высоты барьера U , что служит индикатором плазмонного характера обеих коллективных мод.

Таким образом, можно заключить, что для рассмотренной системы с восемью делокализованными электронами ($N = 8$),

Появление потенциального барьера на границе нанокристалла приводит к росту второй резонансной моды с частотой Ω_2 . Для нанокристаллов радиусом $R = 1$ нм, с повышением высоты барьера моды меняются местами и начинает доминировать уже вторая мода. При увеличении же размера системы данный эффект исчезает. Так, для нанокристаллов радиусом $R = 4$ нм, при достаточно больших значениях высоты потенциального барьера, явно преобладающей моды нет, тогда как для больших систем, при любых значениях высоты барьера, продолжает доминировать первая линия.

Кроме того, стоит отметить, что с увеличением размера системы возрастает роль межчастичных корреляций в формировании основных дипольных мод.

Что касается характера возбуждений, то при размерах системы менее 4 нм, для моды Ω_1 по мере роста высоты потенциального барьера происходит переход к режиму размерного квантования. Для нанокристаллов большего радиуса такого перехода не происходит ни для одной из мод, при любом значении высоты потенциального барьера.

Таким образом, исследованы влияние высоты потенциального барьера на границе и влияние геометрических размеров нанокристаллов на характер возбужденных состояний в нанокристаллах CdS, содержащих 8 делокализованных электронов и находящихся в диэлектрическом окружении.

Однако для подтверждения справедливости полученных зависимостей и свойств спектральных характеристик для любых подобных систем, необходимо исследовать возбужденные состояния нанокристаллов, содержащих большее число свободных носителей.

Приложение

Особенности применения двухуровневой модели в рамках RPA

Полагая матричные элементы (12) действительными, уравнения (9) и (10) в общем случае можно переписать как в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ \mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix} = \Omega_k \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ -\mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix}, \quad (\text{П1})$$

так и в виде системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} \mathbf{A}\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{B}\mathbf{Y}^{(k)} = \Omega_k \mathbf{X}^{(k)}, \\ \mathbf{B}\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{A}\mathbf{Y}^{(k)} = -\Omega_k \mathbf{Y}^{(k)}. \end{cases} \quad (\text{П2})$$

После почленного сложения и вычитания уравнений (П2) имеем, соответственно, уравнения вида

$$\begin{cases} (\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k (\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}), \\ (\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}). \end{cases} \quad (\text{П3})$$

Выражая разность $(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)})$ в правой части первого уравнения (П3) как

$$(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}), \quad (\text{П4})$$

получим следующее уравнение для вектора $(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)})$:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k^2 (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}). \quad (\text{П5})$$

После умножения уравнения (П5) слева и справа на матрицу $(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2}$ и использования очевидного соотношения

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} = 1, \quad (\text{П6})$$

уравнение (П5) можно привести к более симметричному виду:

$$\left((\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A} + \mathbf{B}) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} \right) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k^2 (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}). \quad (\text{П7})$$



Если ввести новые обозначения вида

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A} + \mathbf{B}) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}, \\ \mathbf{Z}^{(k)} &= (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}), \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

то матричное уравнение относительно собственных векторов $\mathbf{Z}^{(k)}$ принимает вид

$$\mathbf{FZ}^{(k)} = \Omega_k^2 \mathbf{Z}^{(k)}. \quad (\text{П9})$$

Теперь осталось определить условие нормировки для $\mathbf{Z}^{(k)}$ в соответствии с формулой (17); оно следует тождеству

$$(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}) (\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}) \equiv \sum_{im} (X_{im}^{(k)} + Y_{im}^{(k)}) (X_{im}^{(k)} - Y_{im}^{(k)}) = 1. \quad (\text{П10})$$

Из уравнений (П7) и (П3), соответственно, следует, что

$$(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}) = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} \mathbf{Z}^{(k)}, \quad (\text{П11})$$

$$(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}) = \Omega_k (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} \mathbf{Z}^{(k)}. \quad (\text{П12})$$

Таким образом, согласно равенствам (П10) – (П12), нормировка собственных векторов следует выражению

$$\sum_{im} (X_{im}^{(k)} + Y_{im}^{(k)}) (X_{im}^{(k)} - Y_{im}^{(k)}) = \Omega_k (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} \sum_{im} (Z_{im}^{(k)})^2 = \Omega_k \sum_{im} (Z_{im}^{(k)})^2 = 1. \quad (\text{П13})$$

Полагаем собственные векторы, полученные в результате решения уравнения (П9), изначально нормированными согласно условию $\sum_{im} (Z_{im}^{(k)})^2 = 1$, и в дальнейшем необходимо перенормировать их элементы таким образом, чтобы удовлетворялось требование

$$\sum_{im} (Z_{im}^{(k)})^2 = \Omega_k^{-1}. \quad (\text{П14})$$

В свою очередь это приведет к преобразованию выражения для сил осцилляторов (16) к следующему виду:

$$D_k = \Omega_k^{-1/2} \sum_{im} d_{im} \left((\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} \mathbf{Z}^{(k)} \right)_{im}, \quad (\text{П15})$$

где элементы вектора $\mathbf{Z}^{(k)}$ нормированы на единицу, т. е. $|\mathbf{Z}^{(k)}| = 1$.

Теперь от общего случая перейдем к частному, когда межчастичное обменное взаимодействие описывается в приближении локальной плотности, например, с использованием локальных обменных потенциалов (6) и (14). В этом случае элементы матриц (12) оказываются равными, а именно

$$\langle in | U | mj \rangle = \langle ij | U | mn \rangle,$$

и, следовательно, справедливы уравнения вида

$$\begin{aligned} \mathbf{A} + \mathbf{B} &= \boldsymbol{\omega} + 2\mathbf{U}, \\ \mathbf{A} - \mathbf{B} &= \boldsymbol{\omega}, \end{aligned} \quad (\text{П16})$$

и, таким образом, выражения (П8) приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \boldsymbol{\omega}^{1/2} (\boldsymbol{\omega} + 2\mathbf{U}) \boldsymbol{\omega}^{1/2}, \\ \mathbf{Z}^{(k)} &= \boldsymbol{\omega}^{-1/2} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}). \end{aligned} \quad (\text{П17})$$

В свою очередь, силы осцилляторов (П15) через элементы собственных векторов $\mathbf{Z}^{(k)}$ теперь выражаются как

$$D_k = \Omega_k^{-1/2} \sum_{im} \omega_{im}^{1/2} d_{im} Z_{im}^{(k)}. \quad (\text{П18})$$

Таким образом, применение уравнения RPAX в форме (П9) с учетом выражений (П17) дает возможность вдвое уменьшить размерность матрицы, по сравнению с исходным выражением (10), но при этом, к сожалению, исчезла возможность независимого анализа вклада амплитуд «вперед-» и «назад-во-времени» в суперпозицию (8), описывающую многочастичное возбужденное состояние.

В ситуации, когда доминирующий вклад в суперпозицию одночастичных возбуждений (8) дают только два основных перехода, которые условно будем обозначать индексами 1 и 2, матричное уравнение (П9) приобретает вид системы из двух линейных уравнений:

$$\begin{cases} [\Omega^2 - \omega_1(\omega_1 + 2U_{11})] Z^{(1)} - 2(\omega_1\omega_2)^{1/2} U_{12} Z^{(2)} = 0, \\ -2(\omega_1\omega_2)^{1/2} U_{21} Z^{(1)} + [\Omega^2 - \omega_2(\omega_2 + 2U_{22})] Z^{(2)} = 0, \end{cases} \quad (\text{П19})$$

где ω_1, ω_2 — частоты соответствующих переходов, а для матричных элементов выполняется условие $U_{12} = U_{21}$.

Из условия равенства нулю определителя системы (П19) следует алгебраическое уравнение второго порядка относительно квадратов частот коллективных возбуждений Ω_2 :

$$\Omega^4 + b\Omega^2 + c = 0, \quad (\text{П20})$$

где

$$\begin{aligned} b &= -[\omega_1^2 + \omega_2^2 + 2(\omega_1 U_{11} + \omega_2 U_{22})], \\ c &= \omega_1 \omega_2 [(\omega_1 + 2U_{11})(\omega_2 + U_{22}) - 4U_{12}^2]. \end{aligned} \quad (\text{П21})$$

Легко проверить, что в предельном случае невзаимодействующих частиц при

$$U_{ij} = 0, \quad b = -(\omega_1^2 + \omega_2^2) \quad \text{и} \quad c = \omega_1^2 \omega_2^2$$

получаем следующее тривиальное решение:

$$\Omega_{1,2} = \frac{1}{2} \left((\omega_1^2 + \omega_2^2) \pm \sqrt{(\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 - 4\omega_1^2 \omega_2^2} \right) = \begin{cases} \omega_1 \\ \omega_2 \end{cases}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов В. В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
2. Bozhevolnyi S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F. (Eds.) Quantum plasmonics (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185). Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017. 327 p.
3. Enoch S., Bonod N. Plasmonics: From basics to advanced topics (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2012. 321 p.
4. Tame M. S., McEnery K. R., Özdemir Ş. K., Lee J., Maier S. A., Kim M. S. Quantum plasmonics // Nature Physics. 2013. Vol. 9. June. Pp. 329–340.
5. Федоров А. В., Рухленко И. Д., Баранов А. В., Кручинин С. Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука, 2011. 188 с.
6. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
7. Gaponenko S. V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998. 245 p.
8. Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K. Plasmonics with doped quantum dots // Israel Journal of Chemistry. 2012. Vol. 52. No. 11–12. Pp. 983–991.
9. Klimov V. I., Thompson B. J. Nanocrystal quantum dots. Second edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2010. 485 p.

10. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.** Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives // *Physics Reports*. 2017. Vol. 674. 28 February. Pp. 1–52.
11. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., Zavelani-Rossi M., Longhi S., Lanzani G., Tassone F.** Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals // *The European Physical Journal B*. 2013. Vol. 86. No. 4. P. 154.
12. **Liu X., Swihart M. T.** Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. No. 11. Pp. 3908–3920.
13. **El-Sayed M. A.** Small is different: Shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals // *Accounts of Chemical Research*. 2004. Vol. 37. No. 5. Pp. 326–333.
14. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P.** Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. May. Pp. 361–366.
15. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.** Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. Vol. 5. No. 6. Pp. 976–985.
16. **Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., Nordlund D., Milloron D. J.** Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136. No. 19. Pp. 7110–7116.
17. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., Nordlander P., Govorov A. O.** Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118. No. 29. Pp. 16035–16042.
18. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., Masiello D. J., Gamelin D. R.** Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals // *ACS Nano (The American Chemical Society)*. 2014. Vol. 8. No. 1. Pp. 1065–1072.
19. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., Mayer J. M., Gamelin D. R.** Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135. No. 44. Pp. 16569–16577.
20. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.** Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals // *Nanoscale Research Letters*. 2018. Vol. 13. No. 1. P. 297.
21. **Герчиков Л. Г., Ипатов А. Н.** Вращательная дипольная плазмонная мода в наноразмерных полупроводниковых частицах // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2021. Т. 159. № 6. С. 1047–1069.
22. **Ипатов А. Н.** Дипольная плазмонная мода в наноразмерных полупроводниковых квантовых точках типа «ядро-оболочка» с гетеропереходом второго рода // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2023. Т. 163. № 6. С. 858–872.
23. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.** Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters // *Physical Review A*. 2002. Vol. 66. No. 5. P. 053202.
24. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.** Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field // *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 35. No. 3. Pp. 347–353.
25. **Ипатов А. Н., Куприянов Г. А.** Плазмонный резонанс в полупроводниковых нанокристаллах селенида кадмия с различным типом легирования // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2023. Т. 16. № 2. С. 27–51.
26. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.** Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem. Berlin: Springer, 1990. 302 p.
27. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.** Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters // *Physical Review A*. 1995. Vol. 51. No. 2. Pp. 1327–1339.
28. **Mukherjee D.** Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure. New York, USA: Springer, 1992. 299 p.
29. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. В 10 тт. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1989. 768 с.
30. **Bertsch G.F., Broglia R.A.** Oscillations in finite quantum systems. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1994. 232 p.

REFERENCES

1. **Klimov V. V.**, Nanoplasmonics, Jenny Stanford Publishing, New York, 2014.
2. **Bozhevolnyi S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.** (Eds.), Quantum plasmonics (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185), Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2017.
3. **Enoch S., Bonod N.**, Plasmonics: From basics to advanced topics. (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 2012.
4. **Tame M. S., McEneaney K. R., Özdemir Ş. K., et al.**, Quantum plasmonics, *Nat. Phys.* 9 (June) (2013) 329–340.
5. **Fedorov A. V., Rukhlenko I. D., Baranov A. V., Kruchinin S. Yu.**, Optical properties of semiconductor quantum dots, Nauka, Saint-Petersburg, 2011 (in Russian).
6. **Gusev A. I.**, Nanomaterials, nanostructures, and nanotechnologies, Fizmatlit, Moscow, 2005 (in Russian).
7. **Gaponenko S. V.**, Optical properties of semiconductor nanocrystals, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
8. **Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K.**, Plasmonics with doped quantum dots, *Isr. J. Chem.* 52 (11–12) (2012) 983–991.
9. **Klimov V. I., Thompson B. J.**, Nanocrystal quantum dots, Second edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2010.
10. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.**, Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives, *Phys. Rep.* 674 (28 Febr) (2017) 1–52.
11. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., et al.**, Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals, *Eur. Phys. J. B.* 86 (4) (2013) 154.
12. **Liu X., Swihart M. T.**, Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 43 (11) (2014) 3908–3920.
13. **El-Sayed M. A.**, Small is different: Shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals, *Acc. Chem. Res.* 37 (5) (2004) 326–333.
14. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P.**, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10 (May) (2011) 361–366.
15. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.**, Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (6) (2014) 976–985.
16. **Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., et al.**, Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (19) (2014) 7110–7116.
17. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., et al.**, Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 118 (29) (2014) 16035–16042.
18. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., et al.**, Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals, *ACS Nano.* 8 (1) (2014) 1065–1072.
19. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., et al.**, Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (44) (2013) 16569–16577.
20. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.**, Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (1) (2018) 297.
21. **Gerchikov L. G., Ipatov A. N.**, Rotational dipole plasmon mode in nanoscale semiconductor particles, *J. Exp. Theor. Phys.*, 132 (6) (2021) 922–940.
22. **Ipatov A. N.**, Dipole plasmon mode in nanosize semiconductor core-shell quantum dots with a type II heterojunction, *J. Exp. Theor. Phys.*, 136 (6) (2023) 765–777.
23. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.**, Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters, *Phys. Rev. A.* 66 (5) (2002) 053202.
24. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.**, Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field, *Comput. Mater. Sci.* 35 (3) (2006) 347–353.
25. **Ipatov A. N., Kupriianov G. A.**, The plasmon resonance in the cadmium selenide semiconductor nanocrystals with different doping types, *St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math.* 16 (2) (2023) 27–51 (in Russian).
26. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.**, Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem, Springer, Berlin, 1990.

27. Madjet M., Guet G., Johnson W. R., Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters, *Phys. Rev. A.* 51 (2) (1995) 1327–1339.
28. Mukherjee D., *Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure*, Springer, New York, 1992.
29. Landau L. D., Lifshitz E. M., *Quantum mechanics. Non-relativistic theory (Course of theoretical physics. Vol. 3)*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1965.
30. Bertsch G. F., Broglia R. A., *Oscillations in finite quantum systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ИПАТОВ Андрей Николаевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

andrei_ipatov@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1457-8236

КУПРИЯНОВ Генрих Александрович — ассистент кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

henryweis3@gmail.com

ORCID: 0009-0001-5775-2276

THE AUTHORS

IPATOV Andrei N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

Alferov University of RAS

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

andrei_ipatov@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1457-8236

KUPRIANOV Genrikh A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

henryweis3@gmail.com

ORCID: 0009-0001-5775-2276

Статья поступила в редакцию 06.05.2024. Одобрена после рецензирования 02.12.2024. Принята 02.12.2024.

Received 06.05.2024. Approved after reviewing 02.12.2024. Accepted 02.12.2024.