

# ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИПОЛЬНАЯ ПЛАЗМОННАЯ МОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЧАСТИЦАХ

*Л. Г. Герчиков*<sup>a\*</sup>, *А. Н. Ипатов*<sup>a,b\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
195251, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>b</sup> *Академический университет им. Ж. И. Алфёрова  
195220, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 21 декабря 2020 г.,  
после переработки 18 января 2021 г.  
Принята к публикации 18 января 2021 г.

Исследован новый тип плазмонной моды в наноразмерных полупроводниковых кристаллах. В оптических спектрах фотолегированных нанокристаллов преобладает дипольный плазмонный резонанс вращательного типа, при котором возбуждаются только угловые степени свободы. Такая коллективная мода принципиально отличается от поверхностных плазмонных резонансов в типичных спектрах фотопоглощения металлических нанокластеров и может быть описана как возбужденное состояние в конечной ферми-системе, так и как вращательное движение квантовой жидкости. Было продемонстрировано, что подобные дипольные колебания являются гармоническими, что позволяет их определить как плазмонное резонансное возбуждение.

DOI: 10.31857/S0044451021060067

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие нанотехнологий в течение последних десятилетий требует создания новых материалов, физические и химические свойства которых отличаются от свойств соответствующих объемных компонентов. Квантовая плазмоника в настоящее время является быстро развивающейся областью исследований, которая включает в себя изучение квантовых свойств света и механизмов его взаимодействия с материей на наноразмерном уровне [1–3]. Оптические свойства наноразмерных проводящих частиц определяются наличием локализованных поверхностных плазмонных резонансов (LSPR) в их спектрах возбужденных состояний [2, 4–8]. Для металлических наночастиц характерны высокие плотности носителей заряда, типичные значения которых могут варьироваться в пределах  $10^{22}$ – $10^{23}$  см<sup>-3</sup> [9, 10]. Таким образом, частоты плазмонных резонансов, наблюдаемые в оптических спектрах микроскопических металлических клас-

теров [11–13], лежат в ультрафиолетовой области спектра для нанокластеров из атомов серебра и золота [5, 8, 14–19]. Сильно легированные полупроводниковые нанокристаллы представляют собой новый многообещающий тип материалов с плазмонным резонансом в оптическом спектре [4, 5, 9, 14–17, 20, 21]. При этом частоты их плазмонных мод, как правило, лежат намного ниже по сравнению с металлическими наночастицами [22]. Главное достоинство полупроводниковых нанокристаллов состоит в том, что концентрация носителей в них может варьироваться в широком диапазоне. В то время как концентрация носителей в металлических проводниках фиксирована, в полупроводниковых образцах в результате легирования она может изменяться в пределах  $10^{16}$ – $10^{22}$  см<sup>-3</sup> [22–28]. В результате появляется возможность изменять частоты плазмонных резонансов в оптических спектрах сильно легированных полупроводниковых нанокристаллов в широком диапазоне частот от терагерцевой до инфракрасной и видимой части спектра [22, 23, 29–32] путем изменения параметров как материала самого нанокристалла, так и окружающей его среды [20, 23, 31, 33–37]. Для динамических свойств легированных полупроводниковых наночастиц характерен переход от режима размерного квантования к классическому ре-

\* E-mail: lgerchikov@mail.ru

\*\* E-mail: andrei\_ipatov@mail.ru

жиму плазмонных колебаний [25]. При этом с увеличением числа свободных носителей заряда в нанокластерах в их спектрах возбужденных состояний наблюдается переход от чисто квантовомеханических одночастичных возбуждений к классическим коллективным плазмонным колебаниям электронной системы [17, 25]. В случае металлических кластеров классическая теория Ми [38] адекватно описывает оптические свойства наночастиц при значениях их радиуса превышающих 10 нм [17, 26]. При этом выдавливание (spill-out) части электронной плотности за пределы ионного остова у кластеров, состоящих из атомов щелочных металлов, приводит к смещению резонансной линии в область более низких частот по мере уменьшения размера частицы, что сопровождается колебаниями ее положения, обусловленными квантовыми оболочечными эффектами, наблюдаемыми у металлических кластеров с числом атомов меньше ста [6]. У микроскопических кластеров благородных металлов поляризация  $d$ -оболочек оказывает дополнительное влияние на оптические свойства частиц, но при этом качественно картина остается неизменной [7, 8]. Для систем достаточно большого размера асимптотическое значение частоты дипольного плазмонного резонанса может быть оценено в рамках классической модели Друде с использованием феноменологической диэлектрической функции объемного металла [19]. Напротив, для наноразмерных металлических кластеров эффекты, связанные с размерным квантованием в системе электронов проводимости, оказывают заметное влияние на оптические свойства частиц. В связи с этим описание оптического отклика полупроводниковых нанокристаллов на основе квантовомеханического и классического подходов приводит к существенно различным результатам [5, 24, 25, 27, 39], но, в отличие от металлических наночастиц, в полупроводниках переход от режима размерного квантования к режиму классических плазмонных колебаний электронной системы может быть осуществлен как путем варьирования числа носителей заряда, так и путем изменения размера нанокристалла. Следует особо отметить, что положение резонансной линии в оптических спектрах наночастиц и ее форма определяется не только концентрацией носителей, но также и типом легирования, который может быть условно определен как объемный (bulk-like) или поверхностный (surface-like) [25, 30]. В первом случае заряд свободных носителей распределен по всему объему кристалла, где нейтрализован зарядом легирующих примесей, а во втором случае свободные носите-

ли инжектированы в объем полупроводниковой наночастицы донорами/акцепторами, расположенными на ее поверхности. Пример поверхностного механизма легирования подробно обсуждался в работах [24, 40], где был экспериментально исследован процесс фотолегирования нанокристаллов ZnO, помещенных в раствор толуола.

При квантовомеханическом подходе описание оптических свойств металлических кластеров обычно базируется на сферической модели желе, где потенциалы отдельных атомов заменяются потенциалом равномерно заряженного ионного остова, в котором двигаются делокализованные электроны проводимости [13, 41, 42]. В адиабатическом приближении [43, 44] поверхностный дипольный плазмон может быть описан как гармонические колебания центра масс электронного облака в параболическом потенциале положительно заряженного кора. Учет взаимодействия гармонической коллективной моды с одночастичными возбуждениями электронной системы приводит к фрагментации резонансной линии и ее существенному сдвигу в область более низких частот по отношению к ее положению, определенному согласно классической теории [43]. Аналогичная ситуация наблюдается в случае полупроводниковых нанокристаллов, легированных по объемному (bulk-like) типу [25, 29, 30, 33], когда распределение плотности легирующих примесей также может быть описано как равномерно заряженный остов. В обоих случаях поверхностный плазмон представляет собой колебания системы делокализованных электронов как единого целого относительно центра положительного кора в направлении нормали к его поверхности.

В случае нанокристаллов с поверхностным типом легирования ситуация оказывается иной. Свободные носители заряда в полупроводниковых наночастицах формируют структуру электронных оболочек [45, 46] вне зависимости от типа легирования. Однако, как было продемонстрировано в работе [47], плазмонный резонанс в фотолегированных нанокристаллах принципиально отличается от поверхностной дипольной моды в металлических кластерах или объемно-легированных полупроводниковых наночастицах, поскольку при поверхностном легировании отсутствует эффективная возвращающая сила, действующая на делокализованные электроны со стороны положительно заряженного остова. В результате кулоновское отталкивание между свободными электронами смещает их по направлению к поверхности системы, как это было показано в статье [25] при анализе распределения элект-

тронной плотности основного состояния нанокристаллов CdSe. Этот же эффект был наглядно продемонстрирован авторами работы [47], где представлен теоретический анализ экспериментальных спектров фотопоглощения фотолегированных нанокристаллов ZnO. Было показано, что особенности электронной конфигурации, обусловленные поверхностным механизмом легирования, приводят к тому, что при формировании дипольной коллективной моды в результате взаимодействия с внешним электромагнитным полем возбуждаются только угловые степени свободы, в то время как движение электронов в радиальном направлении не включается. В отличие от поверхностных плазмонных возбуждений в металлических кластерах и объемно-легированных полупроводниковых наночастицах, где колебание свободных зарядов носит трансляционный характер, электроны в поверхностно-легированных нанокристаллах ZnO осциллируют тангенциально по отношению к границе системы внутри сравнительно тонкого сферического слоя подобно дипольным плазмонным колебаниям в фуллеренах [48–50].

В данной работе мы представляем подробный теоретический анализ оптических свойств фотолегированных полупроводниковых наночастиц, результаты экспериментальных измерений которых приведены в статьях [24, 40]. Основной целью нашего исследования является подтверждение того, что резонансные моды в спектрах фотопоглощения нанокристаллов ZnO с поверхностным механизмом легирования являются поверхностными плазмонными резонансами вращательного типа в отличие от «трансляционных» коллективных возбуждений в металлических кластерах и объемно-легированных наноразмерных полупроводниковых системах. Наш подход основан на самосогласованном квантовомеханическом описании многочастичных возбуждений в системе электронов проводимости в рамках приближения случайных фаз (Random Phase Approximation, RPA) с локальным обменным взаимодействием (RPAX) [51, 52]. Мы показываем, что распределение электронной плотности в поверхностно-легированных полупроводниковых нанокристаллах при увеличении числа электронов имеет тенденцию к формированию узкой сферической электронной оболочки вблизи поверхности наночастицы, а не к однородному распределению заряда, характерному для металлических кластеров. С этой точки зрения следует ожидать, что фотолегированные сферически-симметричные полупроводниковые нанокристаллы при взаимодействии с внешним электромагнитным

полем будут проявлять свойства более характерные для фуллеренов  $C_{60}$  [48–50], чем для металлических кластеров [11–13] или объемно-легированных систем [25, 29, 30, 33]. В нашей работе мы демонстрируем, что из-за специфической оболочечной структуры основного состояния фотолегированных полупроводниковых наночастиц их оптические спектры для систем с числом свободных носителей  $N$  до 100–150 могут быть адекватно описаны в рамках простой двухуровневой модели. В этой модели волновая функция возбужденного состояния дипольной плазмонной моды строится на основе только одной электронно-дырочной пары, соответствующей внутризонному переходу между вырожденным высшим занятым электронным уровнем (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) и низшим свободным уровнем (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), в то время как многочастичные эффекты учитываются как корреляции в основном состоянии. При этом частота плазмонного резонанса, полученная на основе двухуровневой модели, оказалась в хорошем согласии с результатами вычислений в рамках RPAX с учетом полного базиса одночастичных волновых функций.

Анализ радиального распределения плотности дипольных переходов, соответствующей различным линиям в рассчитанных спектрах фотопоглощения нанокристаллов ZnO подтвердил тот факт, что коллективная плазмонная мода включает только угловое движение электронной плотности, в то время как радиальные осцилляции возбуждаются при переходах между одночастичными состояниями, причем эти степени свободы практически не смешиваются между собой. Предсказания разработанной теории хорошо согласуются с результатами экспериментальных измерений спектров фотопоглощения сильно  $n$ -легированных нанокристаллов ZnO [24, 40], в частности, хорошо описывают зависимость положения резонансного пика от размера системы. В данной работе мы показываем, что при малых размерах частиц наблюдаемая зависимость обусловлена двумя квантовыми эффектами, а именно, отталкиванием электронов от границы нанокристалла, что приводит к эффективному уменьшению среднего радиуса электронной системы, а также влиянием квантового давления. С увеличением размера кластеров роль квантовых эффектов становится незначительной, и частота резонансного пика плавно смещается к классической частоте плазмонного резонанса в заряженном тонком сферическом слое. Мы демонстрируем, что, поскольку вращательное плазмонное возбуждение включает только угловые сте-

пени свободы, сила его осциллятора содержит в себе только  $2/3$  от правила сумм в отличие от «традиционного» плазмона Ми, наблюдаемого в металлических кластерах [13]. По этой же причине квадрат частоты вращательного плазмона в классическом пределе составляет  $2/3$  от квадрата соответствующей частоты Ми. Оставшаяся часть дипольных возбуждений, которые включают в себя радикальные колебания электронной плотности, практически не коррелирует с коллективной модой и может быть описана в рамках одночастичного приближения.

В представляемой статье также предлагается альтернативный подход к описанию вращательных плазмонных мод в полупроводниковых нанокристаллах, основанный на гидродинамической модели [6, 53, 54]. Данная модель описывает плазмонное возбуждение как тангенциальное движение квантовой жидкости в тонком сферическом слое и наглядно демонстрирует гармонический характер колебания плотности заряда при возбуждении вращательного плазмона. Нами показано, что значение частоты плазмонного резонанса, предсказанное на основе этой теории, полностью согласуется с результатом, полученным в результате решения матричного уравнения РРАХ, соответствующего двухуровневой квантовомеханической модели. Важно отметить, что гидродинамическая модель для фермижидкости позволяет выйти за рамки приближения линейного отклика, учитывающего одновременное возбуждение только одной электрон-дырочной пары. Исследование динамики электронных осцилляций показало, что вращательный плазмон может рассматриваться как гармоническая коллективная колебательная мода при условии, что число участвующих электронов, в частности частиц на уровне Ферми, достаточно велико. Высокий уровень фотолегирования, обеспечивающий большое число носителей в наночастице, гарантирует, что все электроны делокализованы. С другой стороны, необходимые условия для возникновения вращательной резонансной моды не зависят от электронной концентрации, а определяются только размерами нанокристалла, радиус которого должен превышать эффективный боровский радиус рассматриваемой системы.

## 2. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

В своем исследовании мы рассматриваем  $n$ -легированные полупроводниковые нанокристаллы ZnO в окружении толуола, технология фотоле-

гирования которых обсуждалась в работе [24]. Свободные электроны в зоне проводимости локализованы внутри объема наночастицы, в то время как дырки, образовавшиеся вместе с электронами в процессе фотолегирования захватываются молекулами этанола EtOH в окружающем растворе толуола. Далее окисление этанола высвобождает протоны  $H^+$ , которые на поверхности нанокристалла образуют заряженный слой и компенсируют отрицательный заряд электронов проводимости в его объеме. Радиус исследуемых наночастиц,  $R$ , варьируется в диапазоне от 2.4 до 6.0 нм в зависимости от числа свободных электронов проводимости,  $N$ , которое, в свою очередь, меняется в пределах от 10 до 130. При проведении численных расчетов учитывалось значение средней концентрации электронов из работы [24],  $n_e = 3N/4\pi R^3 = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , т. е. бралась максимальная концентрация электронов, которая достигалась при использовании метода фотолегирования [24]. При этом соответствующий эффективный радиус Вигнера–Зейца, т. е. среднее межэлектронное расстояние, оказался равным  $r_s = (3/4\pi n_e)^{1/3} = 1.2 \text{ нм}$ . Поскольку целью данной работы является теоретическое исследование коллективной динамики электронной системы нанокристаллов, мы используем ряд упрощений в описании движения отдельных электронов. Так, мы используем приближение огибающей функции (Envelope Function Approximation, EFA) [55, 56], применимость которого оправдано большим радиусом наночастиц по сравнению с постоянной решетки ZnO. В этом приближении мы пренебрегаем непараболичностью и анизотропией зоны проводимости ZnO [57] и полагаем дисперсию электронов соответствующей изотропной и параболической зоне с эффективной массой  $m_e = 0.3m_0$  [57], где  $m_0$  — масса свободного электрона. По этой же причине мы описываем нанокристаллы ZnO как сферически-симметричные системы, т. е. наночастицы со сферической поверхностью, внутри которой делокализованные электроны в основном состоянии образуют систему сферически-симметричных оболочек. Кроме того, мы заменяем  $N$  протонов на поверхности нанокристалла однородным положительно заряженным сферическим слоем, который не создает напряженности электрического поля внутри объема системы. В результате полный гамильтониан представляет собой просто гамильтониан  $N$  свободных электронов, взаимодействующих друг с другом посредством кулоновского потенциала  $V$ , а также с потенциалом  $V_i$  положительных зарядов на поверхности,

$$\hat{H} = \sum_a^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N V(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_a^N V_i(r_a). \quad (1)$$

Поскольку электроны жестко ограничены в своем движении внутри объема наночастицы границей зоны проводимости вблизи поверхности [17], будем описывать  $V_i(r)$  как сферическую потенциальную яму радиуса  $R$  с бесконечно высокими стенками. При этом условии радиальные электронные волновые функции равны нулю на поверхности для  $r_a = R$ . Парное кулоновское взаимодействие между электронами в точках  $\mathbf{r}_a$  и  $\mathbf{r}_b$  экранируется в результате поляризации как собственно самого материала ZnO («1»), так и окружающей среды («2»), так что мультипольное разложение потенциала межчастичного взаимодействия при  $r_a, r_b < R$  может быть записано в виде [58, 59]

$$V(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_1} \sum_{LM} \left( \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(L+1)(r_a r_b)^L}{(L\epsilon_1 + (L+1)\epsilon_2)R^{2L+1}} \right) \frac{Y_{LM}(\mathbf{n}_a)Y_{LM}^*(\mathbf{n}_b)}{2L+1}, \quad (2)$$

где  $r_{>,<}$  обозначают соответственно наибольший и наименьший из радиусов  $r_{a,b}$ . При проведении численных расчетов мы полагали диэлектрические константы ZnO и толуола равными их значениям для соответствующих объемных материалов,  $\epsilon_1 = 3.7$  и  $\epsilon_2 = 2.25$  [24]. С этими параметрами эффективный борковский радиус,  $a_0 = \hbar^2 \epsilon_1 / m_e e^2 = 0.65$  нм, оказывается существенно меньше, чем радиус исследуемых наночастиц  $R$ .

Используемое в работе описание основного состояния наночастиц ZnO базируется на приближении локальной плотности (Local Density Approximation, LDA), в рамках которого одночастичные волновые функции  $\psi_a(\mathbf{r})$  удовлетворяют уравнениям Коуна-Шема,

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_{mf}(\mathbf{r}) \right) \psi_a(\mathbf{r}) = \epsilon_a \psi_a(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Здесь потенциал среднего поля  $V_{mf}(\mathbf{r})$  представляет собой сумму «прямого» кулоновского потенциала,  $V_D(\mathbf{r})$ , и локального обменного потенциала в приближении Дирака-Слэтера [60],  $V_x(\mathbf{r})$ ,

$$V_{mf}(\mathbf{r}) = V_D(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где

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

$$V_x(\mathbf{r}) = -(e^2 / \epsilon_1) (3\rho(\mathbf{r}) / \pi)^{1/3} \quad (6)$$

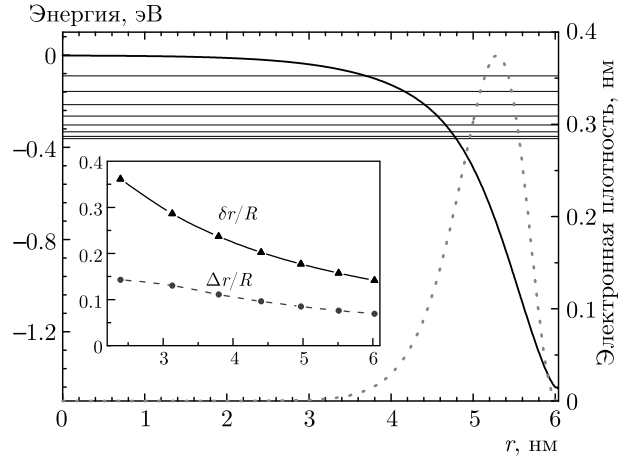


Рис. 1. Радиальный профиль потенциала среднего поля  $V_{mf}(r)$  сферического нанокристалла ZnO, фотолегированного 128 электронами — сплошная черная кривая; одночастичные уровни энергии основного состояния — тонкие черные горизонтальные линии; радиальная зависимость электронной плотности основного состояния — красная пунктирная кривая. На вставке: зависимости отношения ширины электронного слоя  $\delta r$  (черные треугольники) и смещения среднего электронного радиуса  $\Delta r$  (синие кружки) к радиусу  $R$  от размера наночастицы

и  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_a |\psi_a(\mathbf{r})|^2$  — объемная концентрация электронов.

Для сферически-симметричных систем с замкнутыми электронными оболочками и изотропными угловыми зависимостями  $\rho(\mathbf{r})$  и  $V_{mf}(\mathbf{r})$  совокупный индекс  $a$  обозначает  $a = (n, l, m, \sigma)$ , где  $n$  — радиальное квантовое число,  $l$  и  $m$  — угловой момент и его проекция,  $\sigma$  — проекция спина, а сами волновые функции записываются как произведение радиальной, угловой и спиновой компонент [61],

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

Результаты проведенных численных расчетов для основного состояния нанокристалла ZnO с радиусом  $R = 6$  нм и числом электронов проводимости  $N = 128$  представлены на рис. 1. Тонкими черными горизонтальными линиями отмечены положения одночастичных уровней энергии  $\epsilon_a$ , сплошная черная кривая показывает радиальную зависимость потенциала среднего поля  $V_{mf}(r)$ . Электронная плотность основного состояния системы  $\rho(r)$  изображена красной пунктирной линией. Важно отметить, что электронные конфигурации фотолегированных наночастиц ZnO отличаются порядком заполнения электронных оболочек от конфигураций как металлических нанокластеров, так и объемно-легирован-

ных полупроводниковых нанокристаллов. На рис. 1 видно, что электронная плотность имеет узкое радиальное распределение, смещенное по направлению к поверхности из-за кулоновского межэлектронного отталкивания. Таким образом, формируется распределение плотности заряда в виде полого сферического слоя, а не близкого к однородному радиального распределения делокализованных электронов, характерного для металлических наночастиц [6, 10, 11]. При этом, в то время как электронная плотность частично выталкивается за пределы ионного остова металлических кластеров, в случае нанокристаллов ZnO электроны «вталкиваются» внутрь поверхности наночастицы. На вставке рис. 1 приведено отношение смещения среднего электронного радиуса  $\Delta r = R - \langle r \rangle$  к радиусу нанокристалла  $R$  в зависимости от его размера. Также представлено отношение эффективной ширины распределения электронной плотности к радиусу наночастицы  $\delta r/R$ , где  $\delta r$  определена как дисперсия электронного радиуса  $\delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}$ . Легко видеть, что  $\delta r$  по порядку величины меньше, чем  $R$ , и их соотношение уменьшается по мере увеличения размера системы.

Смещение распределения плотности заряда в направлении поверхности нанокристалла приводит к важным последствиям для электронной конфигурации основного состояния. Поскольку электроны оказываются локализованными внутри узкого сферического слоя шириной  $\delta r \ll R$ , их радиальное движение квантуется. Энергия квантования может быть оценена как  $E_r = \hbar^2/2m_e\delta r^2$ . Для системы, содержащей  $N = 128$  электронов,  $R = 6$  нм и  $\delta r = 0.4$  нм, энергия радиального квантования составляет  $E_r \simeq 0.74$  эВ, что по порядку величины близко к разности энергий 1.08 эВ между нижним одночастичным электронным уровнем на рис. 1 и дном потенциальной ямы среднего поля. Напротив, движение электронов в тангенциальном направлении вдоль сферического заряженного слоя происходит существенно медленнее, поскольку его пространственный масштаб  $2\pi R$  намного больше, чем  $\delta r$ . Кинетическая энергия этого движения равна  $\hbar^2 l(l+1)/m_e(r)^2$ , т. е. равна энергии вращательного движения с постоянным электронным угловым моментом  $l$ , что существенно меньше энергии радиального движения  $E_r$ . Это хорошо видно на рис. 1, где разности энергий между электронными уровнями равны разности энергий их углового движения. По величине эти интервалы энергии много меньше, чем расстояние между первым электронным уровнем с  $l = 0$  и дном потенциальной ямы  $V_{mf}$ .

Эффективное разделение быстрого и жестко квантованного радиального движения и сравнительно медленного углового определяет специфику свойств электронной системы фотолегированных наночастиц ZnO, в частности, особенности ее отклика на внешнее электромагнитное поле. При взаимодействии с внешним полем жестко квантованная радиальная степень свободы остается замороженной и оптический отклик системы электронов определяется возмущением существенно более «мягкого» углового движения. В результате такого разделения радиальной и угловой степеней свободы электронная конфигурация основного состояния формируется из одночастичных компонент с наименьшими значениями радиальных квантовых чисел  $n = 1$ , соответствующими бескорневым радиальным волновым функциям  $P_{1,l}(r)$ . Таким образом, одночастичные уровни с волновыми функциями, имеющими один или более корней у радиальной компоненты, в основном состоянии остаются не заселенными. Этот факт был проверен в результате численных расчетов, проведенных для систем, содержащих число электронов  $N$  в пределах от 8 до 128, путем сравнения энергий всех возможных конфигураций с замкнутыми электронными оболочками. Было подтверждено, что низшей энергии основного состояния соответствует последовательность заполнения одночастичных уровней  $1s^2, 1p^6, 1d^{10} \dots 1l_{max}^{2(l_{max}+1)}$ . Эта электронная структура соответствует «магическим числам» для систем с замкнутыми оболочками,

$$N = 2(l_{max} + 1)^2, \quad (8)$$

где  $l_{max}$  — угловой момент высшей заполненной орбитали (НОМО). Бескорневые радиальные волновые функции этих заполненных уровней практически идентичны, поскольку центробежная сила, действующая на эти состояния, оказывается намного меньше силы кулоновского взаимодействия. Силу кулоновского отталкивания можно оценить, исходя из значения напряженности электрического поля вблизи поверхности нанокристалла,

$$eE \simeq e^2 N / \epsilon_1 R^2.$$

В свою очередь, центробежная сила у поверхности оценивается как

$$F_l \simeq \hbar^2 l_{max}(l_{max} + 1) / (m_e R^3).$$

При этом угловое и радиальное движение не оказывают влияния друг на друга при условии  $eE \gg F_l$ , которое выполняется для всех заполненных орбиталей, включая высшее по энергии состояние (НОМО) с  $l = l_{max}$ , если

$$\frac{Fl_{max}}{eE} \simeq \frac{\hbar^2 l_{max}(l_{max} + 1)\epsilon_1}{m_e e^2 NR} \simeq \frac{a_0}{2R} \ll 1. \quad (9)$$

Здесь было использовано соотношение (8). Важно отметить, что условие (9) выполняется независимо от числа электронов  $N$  в системе. Единственное требование состоит в том, чтобы размер наночастицы был больше эффективного борковского радиуса  $a_0$ , что выполняется для всех рассматриваемых в работе наночастиц. Таким образом, радиальная и угловая степени свободы оказываются эффективно разделены, и спектр заполненных одночастичных уровней  $\epsilon_a$  (3) может быть приближенно описан как спектр квантового ротатора,

$$\epsilon_{1,l} = \epsilon_{1s} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e \langle r \rangle^2}. \quad (10)$$

При этом, поскольку ширина радиального распределения плотности электронного заряда сравнительно мала,  $\delta r \ll R$ , приближение

$$\langle 1/r^2 \rangle = 4\pi \int \rho(r) dr / N \simeq 1/\langle r^2 \rangle \simeq 1/\langle r \rangle^2$$

выполняется с высокой точностью. Чтобы продемонстрировать, насколько точно выполняется основанная на модели квантового ротатора оценка (10), на рис. 2 представлен график зависимости энергий  $\epsilon_{1,l}$  от углового момента  $l$ , полученный в соответствии с приближением (10) исходя из значений  $\langle r \rangle$  для системы с  $N = 128$ . На этом же графике показаны точные положения заполненных уровней энергии, рассчитанных путем численного решения системы уравнений (3) для  $N = 128$ .

Проведенные численные расчеты показали, что радиальные компоненты волновых функций низших возбужденных состояний также не имеют корней. Таким образом, при дипольном возбуждении системы невзаимодействующих частиц, энергетический спектр которых описывается соотношением (10), возникает «дырка» (вакансия) на уровне НОМО и «частица» на низшей свободной орбитали (LUMO) с угловым моментом  $l_p = l_{max} + 1$ . Энергия соответствующего одночастичного перехода равна

$$\Delta = (\epsilon_p - \epsilon_h) = \frac{\hbar^2(l_{max} + 1)}{m_e \langle r \rangle^2}. \quad (11)$$

На рис. 2 положение уровня LUMO показано светлым квадратом, а переход НОМО-LUMO отмечен стрелками.

Помимо численных расчетов электронной структуры основного состояния нами был проведен ее качественный анализ в рамках простой модели. Для

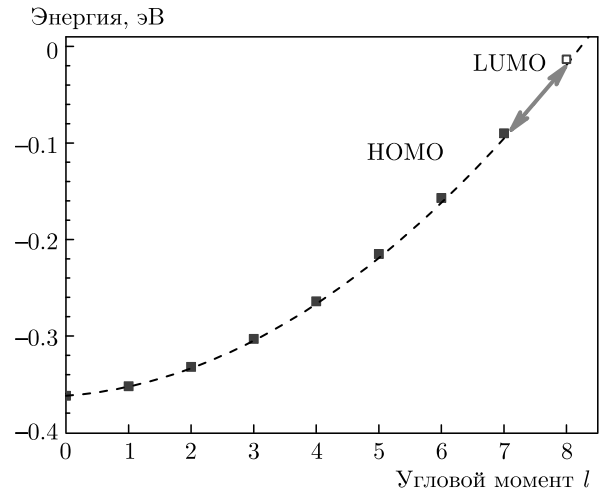


Рис. 2. Одночастичные уровни энергии основного состояния сферического нанокристалла ZnO со 128 электронами фотолегирования: заполненные уровни — синие квадраты, низшая незаполненная орбиталь (LUMO) — светлый квадрат, приближение (10) показано штриховой линией. Межуровневый переход НОМО-LUMO обозначен стрелками

этого потенциал среднего поля  $V_{mf}$  был представлен в виде треугольной потенциальной ямы с углом наклона равным напряженности электрического поля  $E = eN/\epsilon_1 R^2$  вблизи поверхности нанокристалла. Как можно увидеть на рис. 1, радиальный профиль потенциала среднего поля  $V_{mf}$  имеет форму узкой треугольной ямы вблизи поверхности и выходит на постоянное значение в центре, где электронная плотность ничтожно мала. При этом вкладом обменного взаимодействия можно пренебречь, поскольку его учет только незначительно меняет значения  $\delta r$  и  $\Delta r$ , а также энергию квантования в радиальном направлении. В рамках этого приближения радиальная часть волновой функции может быть аппроксимирована функцией Эйри [61], убывающей до нуля на границе сферически-симметричной наночастицы,

$$P_{1,l}(r) = Ai((R-r)/r_0 - x_1), \quad x_1 \simeq 2.34.$$

Здесь  $r_0 = r_s(a_0/2R)^{1/3}$  — радиальный масштаб модели, малость которого по отношению к радиусу кристалла,

$$r_0/R = (r_s/R)(a_0/2R)^{1/3} = (a_0/2NR)^{1/3},$$

обеспечивается как большим числом электронов в системе при рассматриваемом уровне легирования, так и выполнением условия (9). Из свойств функции Эйри следует, что

$$\Delta r = R - \langle r \rangle \simeq 1.46r_0, \quad \delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} \simeq 0.73r_0.$$

Основываясь на этой оценке, можно предсказать, что ширина радиального распределения электронного заряда  $\delta r$  должна быть в два раза меньше, чем смещение среднего электронного радиуса  $\Delta r$  от границы раздела, что согласуется с результатами численных расчетов, представленных на рис. 1. Что касается абсолютных величин для системы, содержащей  $N = 128$  электронов, оценка дает значения  $\delta r = 0.33$  нм и  $\Delta r = 0.66$  нм, что также качественно согласуется с результатами вычислений  $\delta r = 0.42$  нм и  $\Delta r = 0.86$  нм, причем, как и ожидалось, оценочные данные оказываются несколько заниженными по сравнению с их точными значениями. Энергия размерного квантования радиального движения в рамках этой модели составляет  $E_r = \hbar^2/2m_e\delta r^2 \simeq 1.2$  эВ. В случае постоянной концентрации электронов наблюдается очень слабая зависимость значений  $\delta r$  и  $\Delta r$  от размера системы, для всех рассмотренных наночастиц они различаются менее, чем на несколько процентов, и всегда оказываются существенно меньше радиуса нанокристалла  $R$ .

### 3. ГИДРОДИНАМИКА ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ

В этом разделе дипольный отклик электронной системы легированной наночастицы на внешнее электромагнитное поле описывается в рамках модели, основанной на разделении радиального и углового движения частиц. Радиальное движение электронов квантовано с энергией размерного квантования  $E_r \sim 1$  эВ, и взаимодействие с внешним полем практически не может его возбудить. В то же время угловое движение электронов может быть легко возбуждено, поскольку межуровневый интервал в ротационном спектре (10) много меньше, чем  $E_r$ . В связи с этим, описывая линейный отклик на слабое внешнее возмущение, мы рассматриваем только возбуждение угловой степени свободы. При этом радиальное движение электронов остается невозмущенным, т. е. соответствует низшему радиальному квантовому состоянию с  $n = 1$ . Напротив, в соответствии с (8), число заполненных ротационных уровней оказывается велико, если  $N \gg 1$ , и, следовательно, угловое движение электронов может быть описано в рамках полуклассического подхода. Подобные многочастичные системы с сильным размерным квантованием в одном направлении и свободным полуклассическим движением в перпендикулярных направлениях описываются как двумерная вырожденная ферми-жидкость [62–65]. Ее локальная энергия Фер-

ми  $\varepsilon_F(\mathbf{n})$  определяется локальным значением двумерной электронной плотности,  $\sigma(\mathbf{n})$ ,

$$\varepsilon_F(\mathbf{n}) = \frac{\hbar^2 \pi \sigma(\mathbf{n})}{m_e},$$

$$\sigma(\mathbf{n}) = \int_0^\infty \rho(\mathbf{r}) dr. \quad (12)$$

Для основного состояния электронная плотность равна  $\sigma(\mathbf{n}) = \sigma_0 = N/4\pi\langle r \rangle^2$ , и соответствующая энергия Ферми,  $\varepsilon_F$ , совпадает с максимальным значением ротационной энергии НОМО-орбитали в (10).

Плазмонные колебания в нанокристаллах ZnO могут быть описаны как волны плотности заряда в ферми-жидкости, локализованной внутри тонкой сферической оболочки. Данная модель предполагает, что квантовые состояния всех электронов, вовлеченных в плазмонные колебания, описываются одной и той же бескорневой радиальной волновой функцией  $P_1(r)$ , соответствующей низшему уровню радиального движения электронов. Здесь в обозначении волновой функции мы опускаем индекс орбитального квантового числа, поскольку все радиальные функции  $P_{1,l}(r)$  очень близки. Таким образом, радиальное распределение электронной плотности оказывается «замороженным»,  $\rho(\mathbf{r}) \propto P_1(r)^2/r^2$ , и плазмонные колебания электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  происходят только в тангенциальном направлении.

Малые отклонения объемной электронной плотности  $\delta\rho(\mathbf{r})$  от равновесного распределения и соответствующие изменения двумерной электронной концентрации  $\delta\sigma(\mathbf{n})$  могут быть записаны в виде

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(r) = \rho_0(r)A(t) \cos\theta,$$

$$\delta\sigma(\mathbf{n}) = \sigma - \sigma_0 = \sigma_0 A(t) \cos\theta, \quad (13)$$

где

$$\rho_0(r) = \frac{N}{4\pi} \frac{P_1(r)^2}{r^2} \quad (14)$$

есть электронная плотность основного состояния, а  $A(t) \propto e^{i\omega t}$  — безразмерная нормальная координата плазмонной степени свободы, в рамках представленной модели предполагаемая малой,  $A \ll 1$ .

Вектор смещения  $\mathbf{u}$  ферми-жидкости удовлетворяет соотношению

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \nabla(\rho_0(r)\mathbf{u}) = \rho_0(r)\nabla\mathbf{u}. \quad (15)$$

Последнее равенство верно, поскольку  $\delta\rho(\mathbf{r}) \propto \rho_0(r)$ . Таким образом, вектор  $\mathbf{u}$  параллелен поверхности оболочки, внутри которой движутся электроны, и, в соответствии с (13) и (15), оказывается равным

$$\mathbf{u} = \mathbf{e}_\theta \frac{rA(t)}{2} \sin\theta, \quad (16)$$



где  $\mathbf{e}_\theta$  — единичный направляющий вектор в сферической системе координат.

Соотношения (13)–(16) показывают, что рассматриваемая ротационная плазменная мода принципиально отличается от дипольного поверхностного плазмона в однородных металлических наночастицах, где смещение электронной плотности, вызванное дипольными плазмонными колебаниями, является чисто трансляционным,  $\mathbf{u} = A\mathbf{e}_z$ . Таким образом, в металлических кластерах изменение плотности заряда внутри частицы  $\delta\rho = 0$ , а возвращающая сила возникает только из-за кулоновского взаимодействия электронного заряда  $\delta\rho$ , индуцированного на поверхности кластера, с полем положительного ионного остова. Напротив, согласно (13), вращательная плазменная мода имеет компрессионную природу. Помимо кулоновского взаимодействия появляется дополнительный вклад в возвращающую силу, связанный с изменением локальной электронной энергии Ферми при вариации двумерной плотности  $\delta\sigma$  (13), т. е. в результате квантового давления. Ротационная кинетическая энергия на одну частицу в двумерной ферми-жидкости в два раза меньше, чем энергия Ферми  $\varepsilon_F(\mathbf{n})$  (12). Следовательно, вариация полной ротационной электронной энергии во втором порядке по отношению к  $A \ll 1$  равна

$$\delta E_{rot} = \frac{1}{2} \int \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial \sigma} \delta \sigma^2 ds = \frac{\hbar^2 N^2 A(t)^2}{24 m_e \langle r \rangle^2}. \quad (17)$$

При этом вариация первого порядка для  $E_{rot}$  равна нулю, поскольку при варьировании должно сохраняться полное число электронов  $N$ .

Вариация кулоновской потенциальной энергии представляет собой сумму «прямой» и обменной составляющих,

$$\delta E_C = \frac{1}{2} \int \delta \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (18)$$

где

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\delta V_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19)$$

Здесь  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  описывает парное «прямое» кулоновское взаимодействие (2), а  $V_x(\mathbf{r})$  — локальный обменный потенциал (6). Вычисление вариации  $\delta E_C$  с использованием  $\delta\rho$  (13) дает

$$\begin{aligned} \delta E_C &= \frac{1}{2} (K_D + K_x) A(t)^2, \\ K_D &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \frac{e^2}{\varepsilon_1} \int_0^\infty \rho_0(r) \rho_0(r') \times \\ &\quad \times \left(\frac{r_{<}}{r_{>}^2} + \frac{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) r r'}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) R^3}\right) r^2 r'^2 dr dr', \quad (20) \\ K_x &= \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \rho_0^2(r) \frac{\delta V_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} r^2 dr = \\ &= -\frac{e^2}{3\varepsilon_1} \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3} \int_0^\infty \rho_0^{4/3}(r) r^2 dr. \end{aligned}$$

Последний вклад в вариацию полной электронной энергии плазмонных колебаний связан с увеличением их кинетической энергии,  $T$ , за счет коллективного движения ферми-жидкости, описываемого уравнением (16),

$$T = \int \frac{m_e \rho_0 \dot{\mathbf{u}}^2}{2} dV = \frac{M \dot{A}^2}{2}, \quad (21)$$

где  $M$  — эффективная масса ротационной плазменной моды,

$$M = \frac{N m_e \langle r \rangle^2}{6}. \quad (22)$$

В результате суммирования всех вкладов в вариацию полной энергии плазмонных колебаний (21), (17), (20), эффективный гамильтониан, описывающий вращательную плазмонную моду, приобретает вид

$$H = \frac{M \dot{A}^2}{2} + \frac{M \omega_p^2 A^2}{2}, \quad (23)$$

$$\omega_p^2 = \frac{\hbar^2 N}{2(m_e \langle r \rangle^2)^2} + \frac{K_D + K_x}{M}, \quad (24)$$

где  $\omega_p$  — частота плазмонного резонанса. Первый член в правой части уравнения (24) определяет вклад квантового давления. С учетом соотношения (8) для полного числа электронов он в точности совпадает с разностью одночастичных энергий  $\Delta$  (11):

$$\Delta = \hbar \sqrt{\frac{\hbar^2 N}{2(m_e \langle r \rangle^2)^2}} = \frac{\hbar^2 (l_{max} + 1)}{m_e \langle r \rangle^2}. \quad (25)$$

Следует отметить, что  $\hbar l_{max}/m_e \langle r \rangle = v_F$  есть скорость Ферми в тангенциальном направлении, а вклад квантового давления в плазмонную частоту  $\Delta/\hbar \simeq v_F/R$  по порядку величины близок к частоте стоячей акустической волны в однородной сферической капле ферми-жидкости радиуса  $R$ . Второе слагаемое в правой части (24) описывает вклад

кулоновского взаимодействия, причем его «прямая» часть  $K_D/M$  всегда больше обменной  $K_x/M$ , поэтому при проведении качественного анализа мы будем пренебрегать последней. При фиксированной концентрации электронов  $n_e$  влияние квантового давления на величину  $\omega_p^2$  уменьшается согласно (11), поскольку  $(\Delta/\hbar)^2 \propto 1/R^2$  с увеличением размера наночастицы, в то время как кулоновская составляющая стремится к некоторому асимптотическому пределу. Следовательно, в пределе больших  $R$  должно выполняться соотношение  $\Delta \ll \omega_p$ . Кроме того, при оценке значения  $K_D$  можно принять  $r, r' = R$  в (20). В этом приближении асимптотическое значение плазменной частоты в больших наночастицах, определяемое формулами (20), (24), стремится к классической частоте дипольных плазменных колебания в тонком сферическом проводящем слое [66, 67],

$$\omega_{cl}^2 = \frac{K_D}{M} = \frac{2e^2 N}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)m_e R^3}. \quad (26)$$

Важно обратить внимание, что квадрат частоты ротационного плазмона  $\omega_{cl}^2$  составляет две трети от квадрата классической плазменной частоты Ми в однородной проводящей сферической капле радиуса  $R$ , содержащей  $N$  электронов. Этот результат является очевидным следствием того, что в рассматриваемом случае тонкого сферического слоя одна из электронных степеней свободы, а именно радиальное движение, исключена из участия в коллективных плазменных колебаниях.

В другом пределе очень маленьких нанокристаллов ожидается, что вклад квантового давления будет доминировать по отношению к кулоновскому взаимодействию и, в свою очередь, приводить к изменению характера коллективного движения. В классическом пределе больших систем движущей силой коллективных колебаний является кулоновское взаимодействие, в то время как в пределе сверхмалых наноразмерных частиц роль движущей силы выполняет квантовое давление, связанное с изменением кинетической энергии ферми-жидкости, локализованной в сферической квантовой яме. Этот предельный случай известен также как режим размерного квантования [68–70].

С целью контроля перехода от классического плазмонного предела к режиму размерного квантования введем параметр  $\lambda$ , равный отношению  $(\Delta/\hbar)^2$  к  $\omega_{cl}^2$ . Для простоты сделаем замену значения среднего радиуса  $\langle r \rangle$  в выражении для  $\Delta$  (11) на  $R$ :

$$\lambda = \left( \frac{\Delta}{\hbar \omega_{cl}} \right)^2 \simeq \frac{a_0}{4R} \left( 1 + \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \simeq \frac{a_0}{2R}. \quad (27)$$

Следует отметить, что полученное значение  $\lambda$  совпадает с параметром, который определяет вращательный характер рассматриваемой плазмонной моды согласно условию (9). Таким образом, ротационная плазмонная мода по своей природе близка к классическому «кулоновскому» плазмону, в то время как квантовые эффекты корректируют ее резонансную частоту, и, как будет показано ниже, отвечают за ее зависимость от размера системы. Важно, что параметр  $\lambda$  не зависит от концентрации электронов в нанокристалле, а определяется только его размерами. Поскольку основной целью данной работы является исследование вращательного плазмона, в дальнейшем анализировать режим размерного квантования не будем и ограничимся предельным случаем  $a_0 \ll R$ .

Чтобы завершить обсуждение в этом разделе, определим условия, при которых вращательная плазмонная мода может считаться гармонической. Предложена модель, в рамках которой ротационный плазмон описывается гамильтонианом гармонического осциллятора (23) в предположении  $A \ll 1$ , т. е. пренебрегая членами более высоких порядков. В классическом случае амплитуда колебаний осциллятора  $A$  может принимать бесконечно малые значения, в то время как в рамках квантового подхода  $\hat{A}$  является оператором и его минимальное собственное значение  $\langle 1|\hat{A}|0 \rangle$  соответствует переходу из основного состояния  $|0 \rangle$  в первое возбужденное состояние  $|1 \rangle$  гамильтониана  $\hat{H}$ . Плазмонные колебания являются гармоническими только в том случае, если эта амплитуда мала,

$$\langle 1|\hat{A}|0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_p}} \simeq \left( \frac{18\lambda}{N^3} \right)^{1/4} \ll 1. \quad (28)$$

Во всех рассматриваемых системах параметр  $\lambda \ll 1$  в соответствии с условием (9). Однако один только этот фактор еще не гарантирует выполнения требования (28) по причине наличия степени  $1/4$ . Более существенную роль играет множитель  $N^{-3/4}$ . Следовательно, чтобы плазмонные колебания могли считаться гармоническими, число электронов в легированном нанокристалле должно быть достаточно велико,  $N \gg 1$ .

#### 4. СПЕКТР ДИПОЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ СЛУЧАЙНЫХ ФАЗ

В приближении случайных фаз [52, 71–73] коллективные дипольные возбуждения, включая плазменные моды, описываются в виде суперпозиции одночастичных возбуждений. Волновая функция  $\nu$ -го возбужденного многочастичного состояния строится в виде линейной комбинации

$$|\Psi_\nu\rangle = \sum_{h<F,p>F} \left( X_{ph}^{(\nu)} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_h + Y_{ph}^{(\nu)} \hat{a}_h^\dagger \hat{a}_p \right) |\Psi_0\rangle, \quad (29)$$

где  $\hat{a}^\dagger$  и  $\hat{a}$  — одночастичные операторы рождения и уничтожения,  $F$  обозначает уровни Ферми системы,  $|\Psi_0\rangle$  — основное состояние, а  $|\Psi_\nu\rangle$  — возбужденное состояние с определенным угловым моментом  $L$  и его проекцией  $M$ . В нашей работе мы рассматриваем только дипольные возбуждения ( $L = 1$ ), и в данном разделе приводится квантовомеханическое описание оптического спектра исследуемых наночастиц. Индексы  $h$  и  $p$  обозначают соответственно заполненные («дырки») и незаполненные («электроны») одночастичные уровни и пробегает весь базис одночастичных состояний. Коэффициенты  $X_{ph}^{(\nu)}$  (амплитуды «вперед-во-времени») и  $Y_{ph}^{(\nu)}$  (амплитуды «назад-во-времени»), характеризующие вклад конкретной электрон-дырочной пары ( $ph$ ) в многочастичное состояние  $|\Psi_\nu\rangle$ , определяются путем решения матричного уравнения RPAХ [51, 73, 74] с локальным обменным взаимодействием,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(\nu)} \\ \mathbf{Y}^{(\nu)} \end{pmatrix} = \hbar\Omega_\nu \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(\nu)} \\ \mathbf{Y}^{(\nu)} \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Положительные собственные числа  $\hbar\Omega_\nu = E_\nu - E_0$  определяют энергии дипольных переходов между коррелированным основным состоянием  $|\Psi_0\rangle$  и возбужденными состояниями  $|\Psi_\nu\rangle$  (29). Элементы матриц  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  равны соответственно

$$\begin{aligned} A_{im,jn} &= \delta_{ij}\delta_{mn}(\epsilon_m - \epsilon_i) + \langle ij|v|mn\rangle, \\ B_{im,jn} &= \langle in|v|mj\rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

где потенциал парного взаимодействия  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  определен в соответствии с (19), а собственные вектора удовлетворяют условию нормировки [71, 73],

$$\sum_{h<F,p>F} |X_{hp}^{(\nu)}|^2 - |Y_{hp}^{(\nu)}|^2 = 1. \quad (32)$$

Амплитуды  $Y_{hp}^{(\nu)}$  учитывают парные электрон-дырочные корреляции в основном состоянии системы.

Дипольные силы осцилляторов  $f_\nu$  соответствующих возбужденных состояний выражаются через амплитуды  $\mathbf{X}^{(\nu)}$  и  $\mathbf{Y}^{(\nu)}$ , полученные в результате решения уравнения (30),

$$\begin{aligned} f_\nu &= \frac{2m_e D_\nu^2 \Omega_\nu}{\hbar}, \\ D_\nu &= \sum_{h<F,p>F} \left( X_{hp}^{(\nu)} d_{hp} + Y_{hp}^{(\nu)} d_{ph} \right), \end{aligned} \quad (33)$$

где  $d_{im} = \langle i|z|m\rangle$  — одночастичные дипольные матричные элементы. Определенные таким образом силы осцилляторов должны удовлетворять правилу сумм Томаса–Райхе–Куна (TRK) [73],

$$\sum_\nu f_\nu = N, \quad (34)$$

что позволяет проводить оценку точности проведенных численных расчетов.

В общем случае, например, для наночастиц с равномерным распределением электронной плотности, таких как металлические кластеры или объемно-легированные полупроводниковые нанокристаллы, вклад в коллективное возбужденное состояние  $|\Psi_\nu\rangle$  (29) дает большое число электрон-дырочных пар. При этом распределение сил осцилляторов в оптическом спектре не может быть описано аналитически, а получается только в результате численного решения уравнения (30). В рассматриваемом случае с поверхностно-легированными нанокристаллами ситуация иная. Благодаря разделению радиального и углового движения электронов в суперпозиции (29) появляется доминирующий член разложения, соответствующий дипольному переходу НОМО-LUMO с энергией возбуждения  $\Delta$  (11). Действительно, наибольшие дипольные матричные элементы имеют переходы между одночастичными состояниями с одинаковыми радиальными квантовыми числами  $n_p = n_h$  и, следовательно, с максимально перекрывающимися волновыми функциями, в то время, как матричные элементы между состояниями с  $n_p \neq n_h$  по порядку величины оказываются меньше в  $\delta r/R \ll 1$  раз. Таким образом, только состояния с низшими радиальными квантовыми числами  $n_p = n_h = 1$  принимают участие в процессе фотопоглощения, и для дипольных возбуждений оказывается эффективно разрешенным только переход между НОМО и LUMO электронными уровнями с угловыми моментами соответственно  $l_{max}$  и  $l_{max} + 1$ . По этой причине корреляции между одночастичным возбуждением НОМО-LUMO и другими электрон-дырочными парами пренебрежимо малы. Кулоновские матричные элемен-

ты  $V$  в уравнении RPAX (30) достаточно велики только для электрон-дырочных пар с сильно перекрывающимися волновыми функциями, т.е. в нашем случае для состояний  $n_p = n_h = 1$ . По сравнению с ними кулоновские матричные элементы для пар с  $n_p \neq n_h$  оказываются меньше в  $\delta r/R \ll \ll 1$  раз. Этот факт позволяет при описании плазмонной моды пренебречь всеми одночастичными  $p$ - $h$ -парами за исключением одного единственного НОМО-LUMO-возбуждения. В рамках этой двухуровневой модели уравнение RPAX (30) сводится к системе из двух линейных уравнений

$$\begin{aligned} (\Delta + V - \hbar\Omega) X + VY &= 0, \\ (\Delta + V + \hbar\Omega) Y + VX &= 0, \end{aligned} \quad (35)$$

где  $V$  одновременно обозначает как кулоновский матричный элемент  $V = \langle ph|v|hp \rangle$  «вперед-во-времени» между двумя одночастичными дипольными возбуждениями  $p - h$ , так и  $V = \langle pp|v|hh \rangle$  «назад-во-времени» между основным состоянием и возбуждением типа «две-частицы-две-дырки», поскольку в случае локального обменного взаимодействия (19) эти матричные элементы равны между собой.

Полученная система уравнений RPAX (35)  $2 \times 2$  имеет простое аналитическое решение,

$$\hbar^2\Omega^2 = \Delta^2 + 2\Delta V, \quad (36)$$

$$X = \frac{\hbar\Omega + \Delta}{2\sqrt{\hbar\Omega\Delta}}, \quad Y = -\frac{\hbar\Omega - \Delta}{2\sqrt{\hbar\Omega\Delta}}. \quad (37)$$

Аналитические выражения для матричных элементов  $V$  приведены в Приложении, где продемонстрировано, что соотношения (24) и (36) совпадают друг с другом. Этого следовало ожидать, поскольку частота  $\Omega$  дипольного возбуждения в рамках двухуровневой модели есть не что иное, как резонансная частота ротационной плазмонной моды. В большинстве случаев при наличии значительных кулоновских межчастичных корреляций волновые функции и энергии коллективных возбужденных состояний  $|\Psi_\nu\rangle$  существенно отличаются от одночастичных. В нашем случае индикатором влияния кулоновского взаимодействия является параметр  $\lambda$  (27), который с использованием обозначений (35) записывается в виде

$$\lambda = \Delta^2/2\Delta V = \Delta/2V.$$

Как уже обсуждалось в разд. 3, в классическом пределе больших систем, при  $R \gg a_0$ , кулоновское взаимодействие преобладает и  $\lambda \ll 1$ . Напро-

тив, в режиме размерного квантования, когда  $R \ll \ll a_0$ , частота  $\Omega$  определяется одночастичной энергией  $\Delta$  ( $\lambda \gg 1$ ). При этом из уравнения (36) следует, что учет кулоновских корреляций  $2\Delta V$  приводит к смещению частоты плазмонного резонанса в сторону более высоких значений по сравнению с энергией одночастичного возбуждения  $\Delta$  (11). Важно, что сдвиг энергии возбуждения не сопровождается какой-либо трансформацией волновой функции  $|\Psi_\nu\rangle$ , поскольку она содержит только электрон-дырочные пары НОМО-LUMO, что не противоречит коллективной природе плазмонного возбуждения. Действительно, суперпозиция (29) содержит большое количество членов, хотя радиальные квантовые числа  $n_h = n_p = 1$  и угловые моменты  $l_h = = l_p - 1$  остаются фиксированными, а суммирование происходит по проекциям углового момента. Как было показано в разд. 3, дипольное возбужденное состояние может рассматриваться как гармоническая плазмонная мода, только если количество свободных электронов в системе, в частности на поверхности Ферми, достаточно велико. Это условие,  $2l_{max} + 1 \gg 1$ , обеспечивает коллективную природу дипольного возбуждения  $|\Psi_\nu\rangle$ . Особенностью рассматриваемого вращательного плазмона является то, что суперпозиция (29) определяется только сферической симметрией системы и не зависит от силы кулоновского межчастичного взаимодействия. Амплитуды  $X$  и  $Y$  связаны с проекциями углового момента через коэффициенты Клебша – Гордона, как показано в Приложении, что обеспечивает сохранение полного углового момента  $L = 1$  многочастичного состояния  $|\Psi_\nu\rangle$ .

Другим важным параметром, который позволяет оценивать вклад кулоновских корреляций в процесс возбуждения дипольной моды, является отношение RPAX амплитуд,

$$\frac{Y}{X} = -\frac{\hbar\Omega - \Delta}{\hbar\Omega + \Delta} = -\frac{\sqrt{\Delta + 2V} - \sqrt{\Delta}}{\sqrt{\Delta + 2V} + \sqrt{\Delta}}. \quad (38)$$

В случае самых маленьких нанокристаллов,  $R \ll a_0$  ( $\lambda \gg 1$ ), роль кулоновских корреляций пренебрежимо мала,  $X \simeq 1, Y \ll 1$ , поскольку энергия межэлектронного взаимодействия мала по сравнению с кинетической энергией электронов, локализованных вблизи непроницаемого потенциального барьера у поверхности частицы. В этом режиме размерного квантования приближение независимых одночастичных электронных состояний хорошо описывает как основное состояние, так и спектр дипольных возбуждений. В другом предельном случае, при  $R \gg a_0$  ( $\lambda \ll 1$ ), межэлектронное взаимодействие

играет значительную роль, что подтверждается соотношением  $X \simeq -Y \simeq 1$ . Возрастание амплитуды «назад-во-время» свидетельствует о наличии кулоновских корреляций в основном состоянии  $|0\rangle$ . Трансформация некоррелированного основного состояния системы, сформированного из заполненных одночастичных электронных состояний ниже уровня Ферми, в коррелированное многочастичное основное состояние происходит путем одновременного возникновения возбужденных электрон-дырочных пар, которые в случае двухуровневой модели соответствуют переходам между одночастичными состояниями НОМО и ЛУМО. Эта трансформация приводит как к заметному сдвигу энергии возбуждения  $\hbar\Omega$ , так и к изменению дипольного матричного элемента  $D$  перехода из основного состояния  $|0\rangle$  в коллективное возбужденное состояние  $|1\rangle$ . В соответствии с формулой (36), кулоновские корреляции приводят существенному увеличению энергии перехода  $\hbar\Omega$  по сравнению с ее одночастичным значением  $\Delta$ . Их соотношение можно оценить как

$$\hbar\Omega/\Delta \simeq 2V/\Delta \simeq 1/\lambda \gg 1.$$

В то же время, как следует из (33), сам дипольный матричный элемент уменьшается. В рамках двухуровневой модели, как показано в Приложении, значения одночастичных матричных элементов  $d_{im}$  могут быть вычислены аналитически. Поскольку при наличии корреляций выполняется соотношение  $X \simeq -Y$ , два слагаемых в правой части уравнения (33) компенсируют друг друга, что приводит к уменьшению многочастичного матричного элемента  $D$  по сравнению с его одночастичным значением  $d$ . Согласно формуле (36), сумма амплитуд  $X$  и  $Y$  равняется

$$X + Y = \sqrt{\frac{\Delta}{\hbar\Omega}}. \quad (39)$$

Таким образом, одновременное уменьшение дипольного матричного элемента и увеличение энергии перехода  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  сохраняет неизменным значение силы осциллятора,

$$f = \frac{2m_e\Omega}{\hbar} |D|^2 = \frac{2m_e\Delta}{\hbar^2} |d|^2 = \frac{2}{3} N, \quad (40)$$

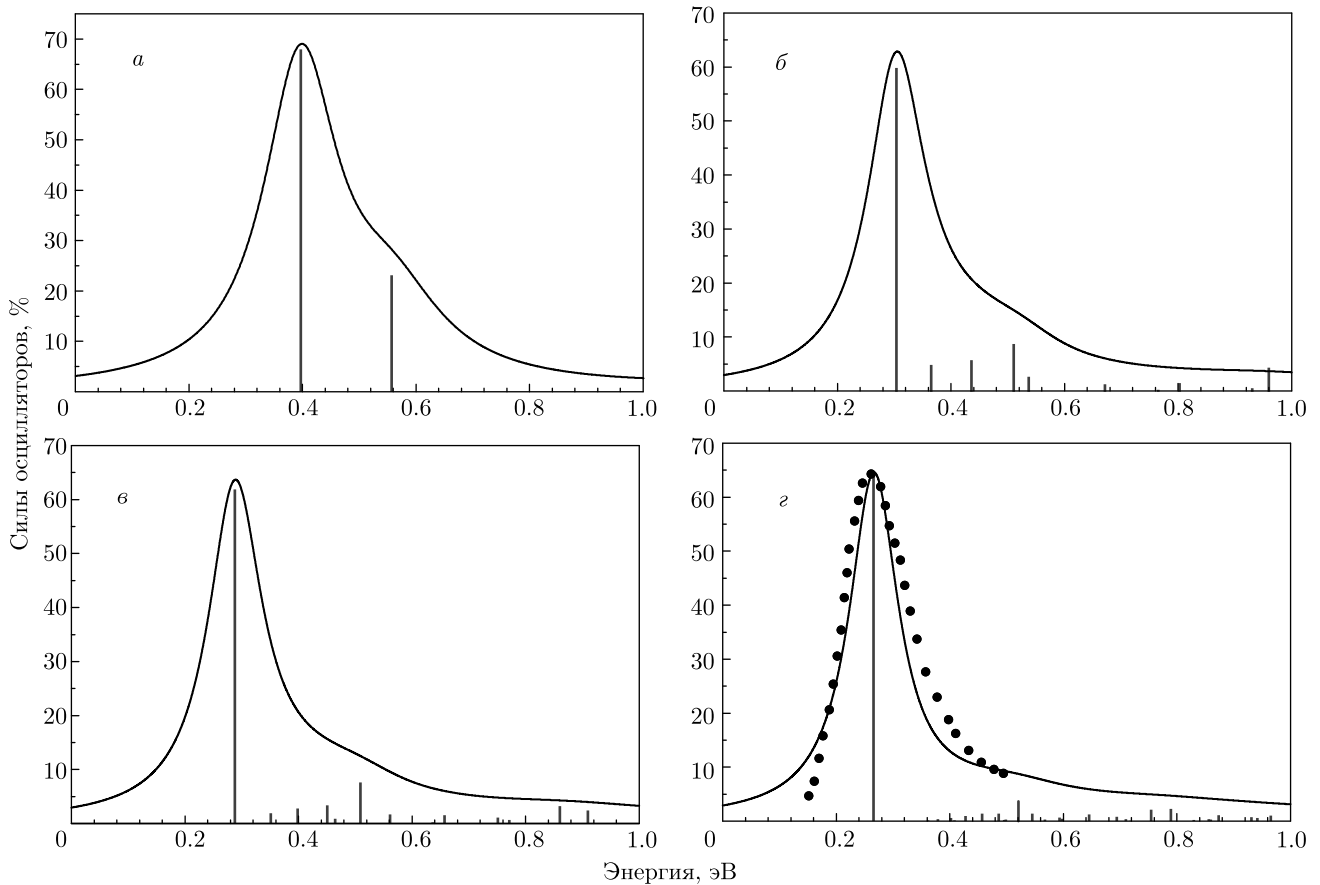
как это более детально показано в Приложении. При этом сила осциллятора перехода  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  составляет  $2/3$  от правила сумм (34), что является естественным, поскольку с точки зрения двухуровневой модели этот переход описывает вклад ротационного дипольного плазмона в оптический спектр системы. Вращательная мода включает в себя только угловое движение электронов, в то время как радиальные степени свободы остаются невозбужденными.

По этой же причине квадрат частоты ротационного плазмона в классическом пределе  $\omega_{cl}^2$  составляет  $2/3$  от квадрата частоты Ми. Этот результат также может быть получен на основе коммутационных соотношений для правила сумм (34) [73], но с учетом только угловых степеней свободы.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках описанного в разд. 4 подхода были проведены расчеты спектров дипольных возбуждений для всех наночастиц ZnO с замкнутыми электронными оболочками в интервале размеров  $2 \text{ нм} < R < 6 \text{ нм}$ , т.е. для  $N = 8, 18, 32, 50, 72, 98, 128$ . Оптические спектры нанокристаллов с разным содержанием электронов проводимости, представлены на рис. 3. На графике  $3g$  также сравнивается расчетное сечение фотопоглощения с результатами экспериментальных измерений [24] для нанокристаллов ZnO с  $R \simeq 6 \text{ нм}$ . Распределения сил осцилляторов в процентах от правила сумм (34), полученных путем численного решения уравнений (30)–(33), показаны сплошными вертикальными линиями. Для сравнения штриховыми вертикальными линиями также показаны силы осцилляторов, соответствующие двухуровневой модели RPAX (36), (40), результаты которой эквивалентны данным, полученным на основе гидродинамического подхода.

Для численного решения уравнения (30) требуется полный одночастичный базис  $|h\rangle, |p\rangle$ , включающий в себя состояния как дискретного, так и непрерывного спектра. С практической точки зрения, матричное уравнение RPAX удобнее решать, используя только дискретный базис, что позволяет эффективно уменьшить размер диагоналируемой матрицы. Проблема трансформации полного базиса одночастичных состояний в эквивалентный дискретный базис была решена путем использования метода В-сплайнов [75]. Волновые функции дискретных решений уравнений (3) были получены в бесконечно глубокой сферической потенциальной яме конечного, но достаточно большого радиуса [76] путем разложения одночастичных волновых функций в виде линейной комбинации конечного числа В-сплайнов. Необходимая точность вычислений с использованием дискретного базиса достигалась выбором числа и порядка В-сплайнов. При проведении расчетов были использованы 50 В-сплайнов 7-го порядка, что обеспечило достаточную точность вычислений. Для нахождения энергий дипольных переходов  $\Omega_\nu$  и соответствующих сил осцилляторов (33)

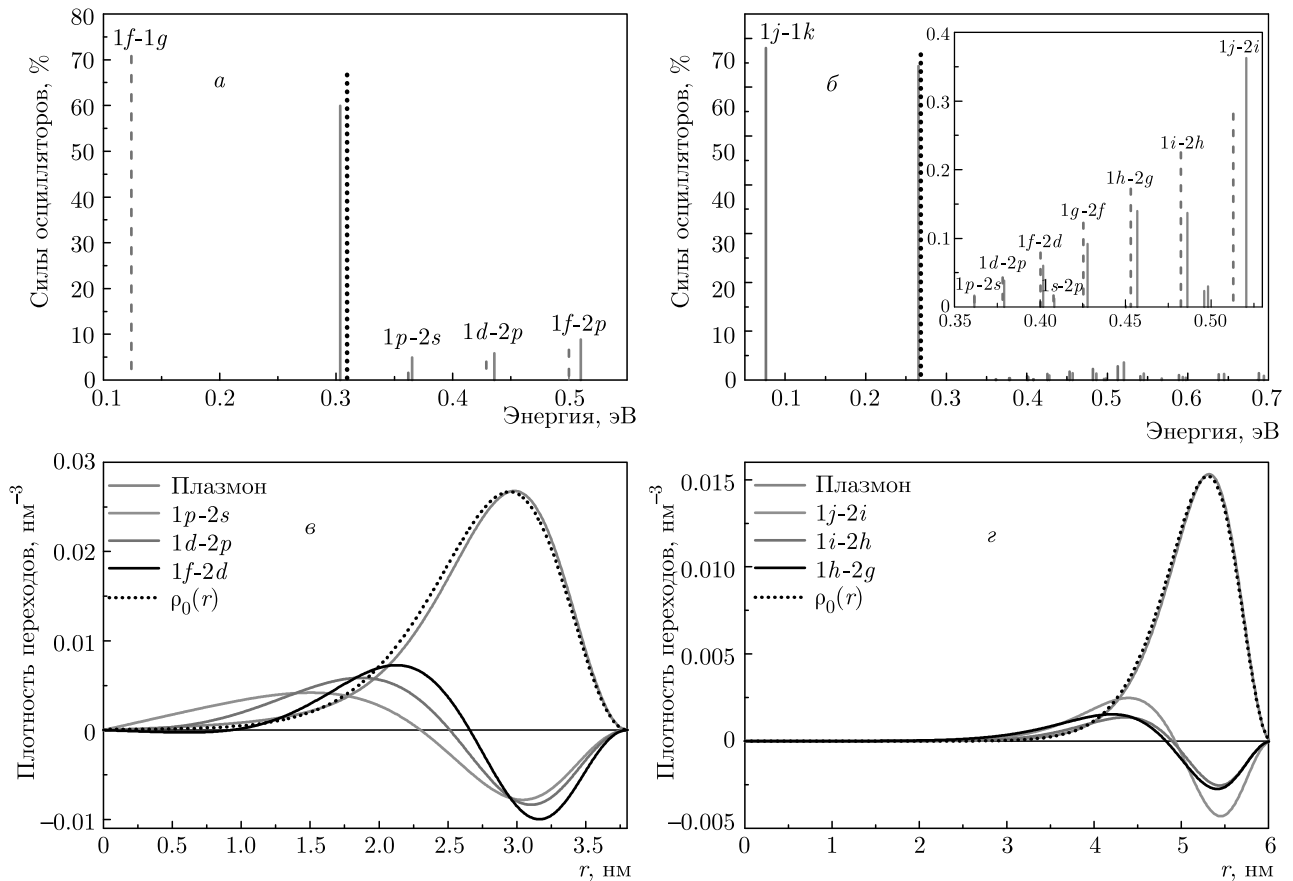


**Рис. 3.** Распределения сил осцилляторов и соответствующие профили пиков фотопоглощения, рассчитанные в приближении RPAX для нанокристаллов ZnO, с разным содержанием электронов проводимости: *a* —  $N = 8$  ( $R = 2.4$  нм), *б* — 32 ( $R = 3.8$  нм), *в* — 50 ( $R = 4.4$  нм), *г* — 128 ( $R = 6.0$  нм). Вертикальными штриховыми линиями показаны силы осцилляторов для двухуровневой модели. Для сравнения на рис. *г* приведена экспериментальная зависимость [24] сечения фотопоглощения в окрестности резонансного пика для нанокристалла ZnO с  $R \approx 6$  нм

определялись собственные числа и собственные векторы матрицы RPAX (30) с использованием стандартных процедур из библиотеки EISPACK.

Сечения фотопоглощения были получены путем уширения спектральных линий, соответствующих рассчитанным распределениям сил осцилляторов, лоренцевыми профилями с шириной  $0.4\Omega$ . Уширение плазмонного резонансного пика имеет множество причин [77–82], детальный анализ которых не входит в число задач, стоящих в данной публикации. Поэтому авторы использовали искусственное уширение резонансных пиков, чтобы добиться согласия с экспериментальными спектрами фотопоглощения. Как видно на рис. 3, оптические спектры всех рассматриваемых нами нанокристаллов ZnO подобны друг другу. Как и в экспериментально наблюдаемых спектрах [24], у всех рассчитанных сече-

ний фотопоглощения есть общая особенность в виде резонансного пика, соответствующего одной ярко выраженной линии оптического перехода. Его положение и сила осциллятора, полученные как в результате численного решения уравнения RPAX (30), так и в рамках двухуровневой модели, хорошо согласуются друг с другом и с экспериментальными данными, что позволяет однозначно классифицировать его как вращательный плазмон. Как следует из графиков, сила осциллятора резонансной моды очень близка к  $2/3$  правила сумм, что полностью согласуется с теоретическим значением (40). Оставшаяся  $1/3$  суммы сил осцилляторов распределена между оптическими переходами с более высокими частотами, в которых происходит возбуждение радикального движения электронов. Прекрасное согласие между результатами RPAX и двухуровневой моде-



**Рис. 4.** Распределения сил осцилляторов нанокристаллов ZnO, содержащих  $N = 32$  (а) и  $N = 128$  (б) электронов: сплошные красные линии — результаты расчетов на основе RPAX (30), черные пунктирные линии — двухуровневая модель, синие штриховые линии — одночастичное приближение. Радиальные распределения плотности дипольных переходов для  $N = 32$  (в) и  $N = 128$  (г), соответствующие нескольким спектральным линиям. Для сравнения также показаны распределения электронной плотности основного состояния

ли подтверждает факт очень слабой связи между плазменной модой и состояниями, в которых возбуждены радиальные степени свободы.

Чтобы продемонстрировать принципиальное различие между двумя типами оптических переходов на рис. 4 сплошными черными вертикальными линиями показаны распределения сил осцилляторов для двух систем с  $N = 32$  и  $128$  электронами, рассчитанные в рамках RPAX, вместе с их радиальными плотностями переходов и силами осцилляторов одночастичных возбуждений, которые изображены синими штриховыми линиями. Одночастичные возбуждения с низшей энергией, показанные на графиках 4а,б, соответствуют переходам НОМО-LUMO между электронными состояниями с бескорневыми радиальными волновыми функциями. Как видно на графиках, их энергии возбуждения  $\Delta$  существенно ниже, чем энергии коллективных

плазменных мод  $\hbar\Omega = \hbar\omega_p$ , показанных вертикальными пунктирными линиями. Согласно формуле (36), этот сдвиг коллективной моды в сторону более высоких энергий по отношению к линии одночастичного перехода обусловлен межчастичными кулоновскими корреляциями, соответствующими второму слагаемому в правой части уравнения (36), и отражает коллективный характер плазменного возбуждения. Это не противоречит тому факту, что смешивание одночастичных состояний, в которых происходит возбуждение радиального движения, с возбуждением перехода НОМО-LUMO в многочастичной волновой функции (29) мало. Несмотря на то, что мы можем пренебречь вкладом в суперпозицию (29) от всех состояний, за исключением пары НОМО-LUMO, сумма будет содержать

$$2l_{max} + 1 = \sqrt{2N} + 1 \gg 1$$

электрон-дырочных возбуждений, которые будут отличаться проекциями углового момента. Таким образом, коллективность плазмонной моды и ее гармоничность обеспечивается большим числом электронов на поверхности Ферми, как было отмечено в разд. 4. Напротив, как видно на графиках, частотные сдвиги, наблюдаемые у линий, соответствующих оптическим переходам между состояниями с разными радиальными квантовыми числами, очень малы. В диапазоне энергий представленных на рис. 4а, б распределений сил осцилляторов показаны линии нескольких оптических переходов между заполненными состояниями с нижним радиальным квантовым числом  $n = 1$  и возбужденными уровнями с  $n = 2$ . Все эти линии лежат выше плазмонного пика, причем, как легко видеть, энергии этих состояний, рассчитанные в рамках RPAX и в одночастичном приближении, лежат очень близко друг к другу. Это означает, что возбуждения радиального движения электронов слабо коррелированы и могут быть описаны как одночастичные состояния в потенциале среднего поля. Этот факт также подтверждается анализом RPAX амплитуд  $X$  и  $Y$ , значения которых для систем, содержащих  $N = 32$  и 128 электронов, представлены соответственно в табл. 1 и 2. Как следует из таблиц, для плазмонных мод амплитуды близки по порядку величины,  $X \sim |Y|$ , в то время как для других возбужденных состояний наблюдается соотношение  $X \gg |Y|$ . Большая амплитуда «назад-во-времени» свидетельствует о значительном смешивании электрон-дырочных состояний и коллективном характере возбуждения. Напротив, малые значения  $Y$  соответствуют одночастичным возбужденным состояниям, для которых межчастичные корреляции практически не играют роли. В табл. 1 и 2 приведены значения сил осцилляторов в процентах от правила сумм (34) для ряда возбужденных состояний с целью продемонстрировать, что плазмонная мода с достаточно большой точностью аккумулирует 2/3 от всей суммы сил осцилляторов, в то время как на долю каждого одночастичного возбуждения приходится лишь малая ее часть.

Природа каждой конкретной спектральной линии также может быть проанализирована путем исследования плотности переходов, которая определяется как

$$\rho_{tr}^{(\nu)}(\mathbf{r}) = \langle \Phi_\nu | \delta\rho(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle = \sum_{h < F, p > F} \left( X_{ph}^{(\nu)} \psi_p^*(\mathbf{r}) \psi_h(\mathbf{r}) + Y_{ph}^{(\nu)} \psi_p(\mathbf{r}) \psi_h^*(\mathbf{r}) \right), \quad (41)$$

**Таблица 1.** Параметры дипольных возбуждений системы, содержащей 32 электрона

Возбуждение	Энергия, эВ	% от TRK суммы	$-Y/X$
Плазмон	0.30	62.3	0.40
1p-2s	0.37	5.3	0.05
1d-2p	0.44	6.2	0.08
1f-2d	0.51	8.1	0.09

**Таблица 2.** Параметры дипольных возбуждений системы, содержащей 128 электронов

Возбуждение	Энергия, эВ	% от TRK суммы	$-Y/X$
Плазмон	0.27	64.4	0.52
1p-2s	0.36	0.2	0.01
1d-2p	0.38	0.4	0.01
1f-2d	0.40	0.6	0.01
1s-2p	0.41	0.2	0.01
1g-2f	0.43	0.9	0.01
1g-2f	0.43	0.9	0.01
1h-2g	0.46	1.4	0.01
1i-3h	0.49	1.4	0.01
1j-2i	0.52	3.6	0.02

где  $\psi(\mathbf{r})$  — одночастичные волновые функции (7). В случае, когда электронные оболочки замкнуты и система имеет сферическую симметрию, для дипольного возбуждения выражение (41), как показано в Приложении, может быть приведено к виду

$$\rho_{tr}^{(\nu)}(\mathbf{r}) = \rho_{tr}^{(\nu)}(r) \cos \theta, \quad (42)$$

где

$$\rho_{tr}^{(\nu)}(r) = \frac{\sqrt{6}}{4\pi} \sum_{h < F, p > F} (-1)^{l_h} \frac{P_{n_h, l_h}(r) P_{n_p, l_p}(r)}{r^2} \times \left( X_{ph}^{(\nu)} + Y_{ph}^{(\nu)} \right) \sqrt{l_h + 1}. \quad (43)$$

Для двухуровневой модели радиальная зависимость плотности переходов  $\rho_{tr}^{(\nu)}(r)$  может быть получена аналитически. С учетом того, что при суммировании в правой части выражения (43) остается только один член, соответствующий переходу НОМО–LUMO, будем полагать все радиальные вол-



новые функции идентичными и, в соответствии с (14), равными

$$P_{1,l}^2(r)/r^2 = 4\pi\rho_0(r)/N.$$

При этом сумма  $X + Y$  определяется соотношением (39). В этом случае выражение (42) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho_{tr}(\mathbf{r}) &= \rho_0(r) \sqrt{\frac{3\hbar}{Nm_e R^2 \Omega}} \cos \theta = \\ &= \rho_0(r) \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_p}} \cos \theta, \end{aligned} \quad (44)$$

что в точности совпадает с амплитудой колебаний электронной плотности в гидродинамической модели (13), в которой амплитуда плазмонного осциллятора  $\langle 1|\hat{A}|0\rangle$  определяется формулой (28).

На рис. 4б,г представлены радиальные зависимости плотности переходов  $\rho_{tr}^{(\nu)}(r)$  для спектральных линий, изображенных на графиках рис. 4а,б. Сплошные линии показывают зависимости  $\rho_{tr}^{(\nu)}(r)$ , полученные на основе RPAX согласно уравнению (43). Пунктирными линиями для сравнения приведены графики радиального распределения электронной плотности основного состояния  $\rho_0(r)$ , которая, согласно (44), определяет плотность переходов для гидродинамической и эквивалентной ей двухуровневой моделей (44). Прекрасное согласие между результатами, полученными в рамках двух подходов к описанию ротационной плазменной моды, подтверждает сделанное выше предположение, что для плазменной моды с высокой точностью выполняется соотношение  $\rho_{tr}(r) \propto \rho_0(r)$ . Следует отметить, что в случае «традиционного» трансляционного поверхностного плазмона Ми распределение плотности переходов оказывается совершенно другим,  $\rho_{tr}(r) \propto d\rho_0(r)/dr$  [13]. В классическом пределе чисто трансляционные плазмонные колебания однородного электронного облака приводят к вариации электронной плотности вблизи границы, где сильна радиальная зависимость  $\rho_0(r)$ . В терминах квантового подхода подобная особенность означает, что  $\rho_{tr}(r)$  складывается из вкладов от множества одночастичных переходов, при которых меняются как угловое, так и радиальное квантовые числа. Плотности одночастичных переходов, также приведенные на рис. 4б,г, имеют схожие зависимости, поскольку соответствуют дипольным переходам между состояниями с разными радиальными квантовыми числами. Однако их поведение не может быть с хорошей точностью аппроксимировано производной  $d\rho_0(r)/dr$ , что является подтверждением

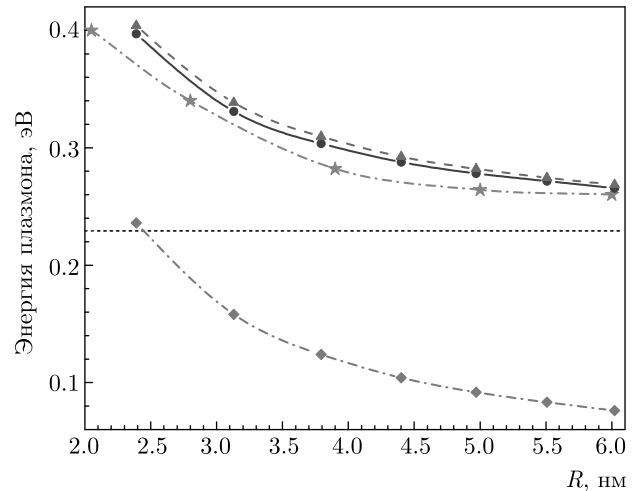


Рис. 5. Зависимости частоты дипольного резонанса от радиуса наночастицы  $R$ . Экспериментальные значения [24] — красные звездочки со штрихпунктирными линиями. Двухуровневая модель — сиреневые треугольники со штриховыми линиями. Полный RPAX расчет (30) — синие кружки со сплошными синими линиями. Одночастичная модель невзаимодействующих электронов (11) — зеленые ромбы со штрихпунктирными линиями. Классическая плазменная частота (26) — горизонтальная черная пунктирная линия

того, что эти переходы не могут быть отнесены к коллективным модам.

Применимость предложенной модели, описывающей компрессионный ротационный плазмон, проверена сравнением с экспериментально наблюдаемыми спектрами фотопоглощения нанокристаллов ZnO. Наиболее наглядным примером является зависимость резонансной частоты от размера наночастиц. На рис. 5 приведено сравнение частот резонансных пиков, наблюдаемых в экспериментальных зависимостях [24] и показанных на графике звездочками, с положениями максимумов сечений фотопоглощения, рассчитанных в RPAX (30), которые отмечены синими кружками, для различных радиусов исследуемых наночастиц. На графике также построены зависимости энергии плазмонного резонанса  $\hbar\omega_p$  от размера частицы, полученные в рамках гидродинамической модели (24), а также энергии  $\Delta$  одночастичных переходов НОМО–LUMO. Положение классической энергии плазмона  $\hbar\omega_{cl}$  (26) в асимптотическом пределе больших систем показано горизонтальной пунктирной линией. Графики, представленные на рис. 5, демонстрируют хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами численных расчетов. При этом квантовомеханические расчеты на основе RPAX и

полуклассическая гидродинамическая модель дают почти идентичные значения плазмонной энергии. Это еще раз подтверждает, что экспериментально наблюдаемый резонансный пик в спектре фотопоглощения нанокристаллов ZnO с поверхностным легированием связан с возбуждением вращательной плазмонной моды. Заметная разность между одночастичными,  $\Delta$ , и коллективными,  $\hbar\Omega$ , энергиями возбуждения показывает, что кулоновские межчастичные корреляции играют важную роль при формировании плазмонной моды. Величина этой разности меняется с ростом размера нанокристаллов в соответствии с изменением параметра  $\lambda \simeq a_0/2R$  (27). В случае больших систем кулоновские корреляции дают основную составляющую энергии плазмонных колебаний, в то время как вклад квантового давления  $\Delta$  оказывается минимален, и, таким образом, энергия плазмона стремится к своему классическому пределу  $\hbar\omega_{cl}$ . Напротив, для самых малоразмерных систем влияние кулоновского взаимодействия существенно уменьшается, в то время как эффект от квантового давления возрастает по мере увеличения параметра  $\lambda$ . Однако в исследованном диапазоне размеров наночастиц мы не наблюдаем перехода от классического предела,  $\lambda \ll 1$ , к режиму размерного квантования,  $\lambda \gg 1$ . Действительно, наличие кулоновского взаимодействия, индикатором силы которого служит параметр  $\lambda$ , необходимо для возникновения вращательного плазмона. Исходя из условия (9), плазмонные колебания могут считаться ротационными, если выполняется соотношение  $\lambda \ll 1$ . При этом все рассмотренные фотолегированные нанокристаллы ZnO, включая самый маленький, содержащий только 8 электронов, для которого  $\lambda \simeq 0.14$ , удовлетворяют этому требованию. Комбинация кулоновского взаимодействия и квантового давления приводит к появлению зависимости плазмонной частоты от размера системы. Однако помимо квантового давления присутствует еще один дополнительный вклад в размерную зависимость  $\hbar\omega_p(R)$ , а именно эффект смещения электронной плотности в результате ее отталкивания от границы наночастицы. Как показано на вставке рис.1, квантовое отталкивание приводит к сдвигу  $\Delta r \sim a_0$  среднего радиуса электронной системы  $\langle r \rangle$  относительно радиуса  $R$ . Уменьшение величины  $\langle r \rangle$  усиливает межчастичное кулоновское взаимодействие и, в свою очередь, ведет к зависящему от размера системы сдвигу плазмонной частоты  $\omega_p$  выше ее классического значения  $\omega_{cl}$ . Этот эффект может быть воспроизведен заменой радиуса наночастицы  $R$  средним радиусом  $\langle r \rangle < R$  в формуле (26) для классиче-

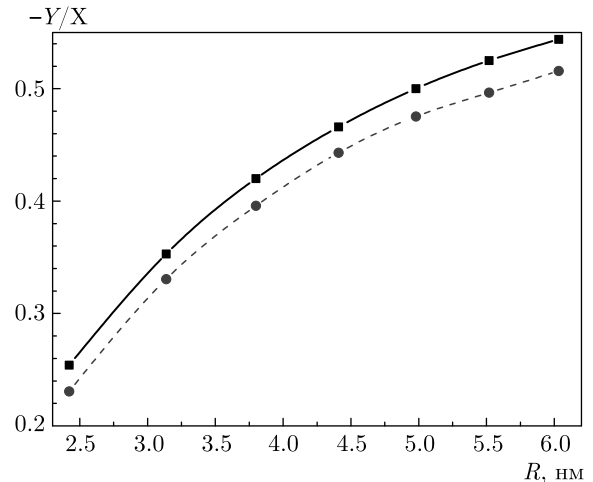


Рис. 6. Зависимость отношения  $-Y/X$  дипольной плазмонной моды от радиуса системы: численные результаты RPAX — сплошная кривая; результаты двухуровневой модели (35) — штриховая линия

ской плазмонной частоты  $\omega_{cl}$ . Следовательно, одновременно присутствуют два квантовых механизма, приводящих к появлению размерной зависимости  $\omega_p(R)$ , а именно квантовое давление и эффект смещения электронной плотности. Вклад первого механизма описывается, соответственно, первым членом в правой части уравнения (36), в то время как появление второго связано с эффективным увеличением кулоновского матричного элемента  $V$  во втором слагаемом уравнения. Оба механизма обеспечивают одинаковую зависимость  $\omega_p(R) \sim 1/R$  для больших  $R$ , хотя вклад второго превалирует.

Зависимость влияния кулоновских корреляций на процесс формирования плазмонной моды от размера наночастицы также может быть проиллюстрирована на примере сравнительного анализа амплитуд  $X$  и  $Y$ . На рис. 6 построено отношение  $-Y/X$  как функция радиуса нанокристалла  $R$ , где представленные результаты были получены как на основе численных расчетов в RPAX (сплошная линия), так и в рамках двухуровневой модели в соответствии с (38) (штриховая линия). Для графика RPAX были взяты значения отношения  $-Y/X$  для основного перехода в суперпозиции (29), соответствующего электрон-дырочной паре НОМО–ЛУМО. На рис. 6 видно, что значение отношения  $-Y/X$ , которое является индикатором влияния кулоновских корреляций, возрастает примерно вдвое при увеличении размера нанокристаллов от наименьших до наибольших из рассмотренных. Важно отметить, что предложенная модель основывает-

ся на предположении, что электроны проводимости полностью делокализованы в объеме наночастицы. Это, по-видимому, верно в случае высоких концентраций электронов, когда их волновые функции перекрываются. Однако при низких электронных концентрациях ситуация может оказаться другой, и, таким образом, необходимо сделать оценку минимальной концентрации, которая будет обеспечивать делокализацию электронов. В обсуждаемом случае нанокристаллов с поверхностным способом легирования движение делокализованных электронов происходит практически только в тангенциальном направлении. Радиальное движение строго ограничено в узком слое шириной  $\delta r \ll R$  из-за кулоновского отталкивания и потенциального барьера у поверхности. Используемая сферически-симметричная модель пренебрегает наличием угловой зависимости потенциала среднего поля, в силу чего тангенциальное движение электронов полагается свободным. В этом приближении мы не учитываем поле, создаваемое протонами на внешней поверхности нанокристалла, которые выполняют роль положительно заряженных доноров [24]. Монопольный член кулоновского потенциала протонов наночастицы постоянен внутри объема, но его мультипольные компоненты более высоких порядков — нет. Следует ожидать, что при достаточно низких концентрациях носителей заряда каждый электрон будет связан с соответствующим протоном, и электронная система в целом будет представлять собой систему отдельных нейтральных пар электрон–донор, а не делокализованное электронное облако. Радиусы орбит электронов, связанных с протонами за пределами нанокристалла, больше, чем радиус нейтрального донора в объемном ZnO из-за отталкивания электрона от границы. В предположении нулевых граничных условий для электронной волновой функции на поверхности наночастицы можно оценить средний радиус для пары электрон–протон как средний радиус электрона в  $p$ -состоянии нейтрального донора в объемном ZnO:  $\langle r \rangle_{ep} \sim 5a_0 \simeq 3.25$  нм. Таким образом, электроны становятся делокализованными, когда начинают перекрываться волновые функции ближайших друг к другу доноров. Это происходит при рассматриваемой электронной концентрации  $n_e = 1.4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> [24], соответствующей  $r_s = 1.2$  нм, что почти втрое меньше, чем  $\langle r \rangle_{ep}$ . При этом среднее межэлектронное расстояние внутри узкой электронной оболочки еще меньше, и его можно оценить как  $2R/\sqrt{N} = 2r_s/N^{1/6}$ . Если это значение оказывается меньше радиуса донора, электроны могут считаться делокализованными, в противном

случае они будут связаны с протонами у поверхности. Для нанокристаллов ZnO с радиусом  $R = 6$  нм это может произойти при значениях концентрации  $n_e$  как минимум на порядок ниже, чем  $1.4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Локализацию электронов с образованием вигнеровского кристалла [83] в ZnO также можно ожидать при существенно более низких уровнях легирования.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие дипольных плазменных резонансных мод в спектре фотопоглощения является неотъемлемым свойством наночастиц, содержащих делокализованные электроны. Легированные полупроводниковые нанокристаллы представляют собой перспективную основу для новых материалов, используемых в наноэлектронике, поскольку позволяют варьировать положение линии плазмонного резонанса в широком диапазоне частот. В представленной работе теоретически исследован новый тип коллективного дипольного возбуждения в наноразмерных фотолегированных полупроводниковых кристаллах на примере кристаллов ZnO в растворе толуола. Доказано, что доминирующая в их спектрах фотопоглощения резонансная линия соответствует плазменной моде вращательного типа, в которой возбуждены только угловые степени свободы. Появление такого плазмона в электронной системе фотолегированных нанокристаллов обусловлено особенностью строения их основного состояния, в котором электроны проводимости локализованы в узком приповерхностном слое. В результате коллективные колебания электронной плотности происходят только в тангенциальном направлении, в то время как радиальные степени свободы остаются замороженными. Эта же особенность распределения электронной плотности определяет электронную конфигурацию исследуемых нанокристаллов, у которых распределение заполненных уровней энергии с хорошей точностью воспроизводит спектр квантового ротатора. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в формировании коллективной плазмонной моды принимают участие практически только электроны из наружной оболочки, что дает возможность описать резонансный дипольный переход в рамках простой двухуровневой модели. При этом проведенный сравнительный анализ амплитуд «вперед»- и «назад-во-время», а также распределения плотности переходов подтвердил многочастичный характер этого возбужденного состояния.

Важно отметить, что плазменная мода ротационного типа по своей природе принципиально отличается от поверхностных Ми-резонансов и может быть описана как возбужденное состояние в конечной ферми-системе, так и как вращательное движение квантовой жидкости. Было продемонстрировано, что подобные дипольные колебания являются гармоническими, что позволяет их определить как плазмонное резонансное возбуждение. Результаты проведенных теоретических расчетов в рамках обоих подходов продемонстрировали хорошее совпадение с экспериментальными данными, в которых отчетливо наблюдалась зависимость положения резонансной линии от размера наночастицы. При изменении радиуса нанокристалла, как показано в данной работе, резонансная мода претерпевает переход от режима размерного квантования в случае очень маленьких систем к режиму «классических» плазмонных колебаний в пределе больших радиусов. При этом роль параметра, определяющего выбор режима возбуждения электронной системы, играет отношение размера нанокристалла к эффективному борновскому радиусу. С увеличением размера кристалла частота плазмона стремится к своему асимптотическому значению, соответствующему классической частоте плазмонных колебаний в тонкой проводящей сфере, что согласуется с результатами экспериментальных измерений.

**Благодарности.** Авторы благодарят профессора Claude Guet из Nanyang Technological University за полезные обсуждения.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Коллективное возбужденное состояние в RPAХ  $|\Phi_\nu\rangle$  (29) имеет определенные значения полного углового момента  $L$  и его проекции  $M$ . Это обеспечивается зависимостью амплитуд  $X$  и  $Y$  от проекций углового момента посредством коэффициентов Клебша – Гордана

$$\begin{aligned} X_{n_p l_p m_p \sigma_p, n_h l_h m_h \sigma_p} &= (-1)^{m_h} C_{l_p m_p, l_h M - m_h}^{LM} \times \\ &\times \frac{\delta_{\sigma_p \sigma_h}}{\sqrt{2}} X_{n_p l_p, n_h l_h}, \\ Y_{n_p l_p m_p \sigma_p, n_h l_h m_h \sigma_p} &= (-1)^{m_p} C_{l_p M - m_p, l_h m_h}^{LM} \times \\ &\times \frac{\delta_{\sigma_p \sigma_h}}{\sqrt{2}} Y_{n_p l_p, n_h l_h}. \end{aligned} \quad (45)$$

В рассматриваемом случае дипольных возбуждений  $L = |l_p - l_h| = 1$ , а зависимость приведенных час-

тей амплитуд  $X_{n_p l_p, n_h l_h}$  и  $Y_{n_p l_p, n_h l_h}$  от радиальных квантовых чисел  $n_{p,h}$  и орбитальных моментов  $l_{p,h}$  одночастичных состояний определяется в результате численного решения матричного уравнения (30).

В рамках двухуровневой  $2 \times 2$  модели RPAХ в суперпозиции (29) мы учитываем вклад только одного перехода НОМО-LUMO, для которого

$$n_p = n_h = 1, \quad l_p - 1 = l_h = l_{max}.$$

Следовательно, остается только одна пара приведенных амплитуд  $X$  и  $Y$ , удовлетворяющих уравнениям (35), а их значения в явном виде записываются как (37). Кулоновский матричный элемент  $V$  в уравнениях (35), (36) может быть представлен как

$$\begin{aligned} V &= \sum_{m_h m_p m'_h m'_p} (-1)^{m_h + m'_h} C_{l_h - m_h, l_p m_p}^{10} \times \\ &\times C_{l_h - m'_h, l_p m'_p}^{10} \int \psi_{l_h m_h}^*(\mathbf{r}) \psi_{l_p m_p}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \times \\ &\times \psi_{l_p m'_p}^*(\mathbf{r}') \psi_{l_h m'_h}(\mathbf{r}') dr dr', \end{aligned} \quad (46)$$

где результат суммирования по спиновым индексам уже учтен в виде множителя 2. Одночастичные волновые функции определены как произведение (7), причем мы пренебрегаем зависимостью их радиальных компонент от углового момента

$$P_{1, l_{max}}(r) = P_{1, l_{max}+1}(r) = P_1(r).$$

Оператор межчастичного кулоновского взаимодействия  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  представлен в виде суммы «прямой» и обменной компонент (19), что позволяет вычислить соответствующие слагаемые по раздельности,  $V = V_d + V_x$ .

«Прямая» часть оператора,  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , определяется из мультипольного разложения по сферическим гармоникам (2). После интегрирования по угловым переменным [59],

$$\begin{aligned} \langle Y_{l_p m_p}(\mathbf{n}) | Y_{l_m}(\mathbf{n}) | Y_{l_h m_h}(\mathbf{n}) \rangle &= (-1)^{-m_h} \times \\ &\times \sqrt{\frac{(2l_h + 1)(2l_p + 1)}{4\pi(2l + 1)}} C_{l_h - m_h, l_p m_p}^{lm} C_{l_h 0, l_p 0}^{l0}, \end{aligned} \quad (47)$$

$$C_{l_h 0, l_p 0}^{l0} = (-1)^{l_h} \sqrt{\frac{3(l_h + 1)}{(2l_h + 1)(2l_p + 1)}}, \quad (48)$$

и последующего суммирования по  $m_{p,h}$  получаем

$$\begin{aligned} V_d &= \frac{2e^2(l_{max} + 1)}{3} \int P_1(r)^2 P_1(r')^2 \times \\ &\times \left( \frac{r_{<}^l}{\varepsilon_1 r_{>}^{l+1}} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(l + 1)(r_1 r_2)^l}{\varepsilon_1(l\varepsilon_1 + (l + 1)\varepsilon_2)R^{2l+1}} \right) dr dr'. \end{aligned} \quad (49)$$

Соответствующий вклад  $2\Delta V_d/\hbar^2$  в  $\Omega^2$  в правой части уравнения (36) с учетом (14), (25), (22), (20) в точности совпадает со слагаемым  $K_C/M$  в формуле (24) для  $\omega_p^2$  в гидродинамической модели.

Аналогичным образом, обменная часть матричного элемента записывается в виде

$$V_x = -2 \left( \frac{1}{9\pi} \right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon_1} \times \sum_{m_h m_p m'_h m'_p} C_{l_h - m_h, l_p m_p}^{10} C_{l_h - m'_h, l_p m'_p}^{10} (-1)^{m_h + m'_h} \times \int \frac{\psi_{l_h m_h}^*(\mathbf{r}) \psi_{l_p m_p}(\mathbf{r}) \psi_{l_p m'_p}^*(\mathbf{r}) \psi_{l_h m'_h}(\mathbf{r})}{\rho_0(r)^{2/3}} d\mathbf{r}, \quad (50)$$

где множитель 2 вновь появляется в результате суммирования по спиновым индексам. Сумма произведения двух сферических гармоник  $\psi_{l_h m_h}^*(\mathbf{r}) \psi_{l_p m_p}(\mathbf{r})$  и коэффициента Клебша – Гордана может быть преобразована к виду [59]

$$\sum_{m_h, m_p} C_{l_h - m_h, l_p m_p}^{10} (-1)^{m_h} Y_{l_p, m_p}(\mathbf{n}) Y_{l_h, -m_h}^*(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{(2l_p + 1)(2l_h + 1)}{12\pi}} C_{l_h 0, l_p 0}^{10} Y_{1, 0}(\mathbf{n}). \quad (51)$$

После вычисления угловой части (50) получаем

$$V_x = - \left( \frac{1}{9\pi} \right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon_1} \frac{2(l_{min} + 1)}{4\pi} \times \int_0^\infty \frac{P_1^4(r)}{r^2 \rho_0(r)^{2/3}} dr. \quad (52)$$

Таким образом, с учетом (14), (25), (22) и (20), обменный вклад  $2\Delta V_x/\hbar^2$  в  $\Omega^2$  также в точности совпадает с обменным членом  $K_x/M$  в (24).

Выражения (45) для амплитуд РРАХ также использовались при вычислении плотности переходов  $\rho_{tr}^{(\nu)}(\mathbf{r}) = \langle \Phi_\nu | \delta\rho(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle$  С их помощью после суммирования по спиновым индексам формула (41) преобразуется к виду

$$\rho_{tr}^{(\nu)}(\mathbf{r}) = \sqrt{2} \sum_{n_p, l_p, m_p, n_h, l_h, m_h} (-1)^{m_h} \times \left( X_{n_p l_p, n_h l_h}^\nu C_{l_p m_p, l_h - m_h}^{10} \psi_{l_h m_h}(\mathbf{r}) \psi_{l_p m_p}^*(\mathbf{r}) + Y_{n_p l_p, n_h l_h}^\nu C_{l_p - m_p, l_h m_h}^{10} \psi_{l_h m_h}^*(\mathbf{r}) \psi_{l_p m_p}(\mathbf{r}) \right). \quad (53)$$

Суммирование по  $m_p, m_h$  проводится с помощью (51) и приводит к окончательному результату

$$\rho_{tr}^{(\nu)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6\pi r^2}} \sum_{n_p, l_p, n_h, l_h} P_{n_p l_p}(r) P_{n_h l_h}(r) \times \left( X_{n_p l_p, n_h l_h}^\nu + Y_{n_p l_p, n_h l_h}^\nu \right) \sqrt{(2l_h + 1)(2l_p + 1)} \times C_{l_h 0, l_p 0}^{10} Y_{10}(\mathbf{n}), \quad (54)$$

что с учетом (48) в точности дает (42), (43).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, Москва (2009).
2. *Quantum Plasmonics*, ed. by S. I. Bozhevolniy et al., Springer International Publishing, Switzerland (2016).
3. *Plasmonics. From Basics to Advanced Topics*, ed. by S. Enoch and N. Bonod, Springer Series in Optical Sciences **167**, Berlin, Springer Verlag (2012).
4. M. S. Tame, K. R. McEnery, S. K. Ozdemir et al., *Nature Phys.* **9**, 329 (2013).
5. J. A. Scholl, A. L. Koh, and J. A. Dionne, *Nature* **483**, 421 (2012).
6. M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 667 (1993).
7. M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon et al., *J. Chem. Phys.* **129**, 194108 (2008).
8. F. Xuan and C. Guet, *Phys. Rev. A* **94**, 043415 (2016).
9. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metallic Clusters*, Springer Series in Materials Science **65**, Springer-Verlag, Berlin (1995).
10. *Clusters of Atoms and Molecules*, ed. by H. Haberland, Vol. I,II, Springer Series in Chemical Physics, Vol. **52, 56**, Springer, Berlin (1994).
11. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
12. C. R. C. Wang, S. Pollack, D. Cameron, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **93**, 3787 (1993).
13. C. Guet and W. R. Johnson, *Phys. Rev. B* **45**, 11283 (1992).
14. U. Kreibig and P. Zacharias, *Z. Physic* **231**, 128 (1970).
15. I. Kriegel, F. Scotognella, and L. Manna, *Phys. Rep.* **674**, 1 (2017).

16. *Nanocrystal Quantum Dots*, ed. by V. I. Klimov, CRC Press (2010).
17. R. C. Monreal, T. J. Antosiewicz, and S. P. Appel, *New J. Phys.* **15**, 083044 (2013).
18. B. Palpant, B. Prével, J. Lermé et al., *Phys. Rev. B* **57**, 1963 (1998).
19. J. Lermé, B. Palpant, E. Cottancin et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5105 (1998).
20. F. Scotognella, G. Della Valle, A. R. S. Kandada et al., *Eur. Phys. J. B* **86**, 154 (2013).
21. Y. Xie, L. Carbone, C. Nobile et al., *ACS Nano* **7**, 7352 (2013).
22. A. L. Routzahn, S. L. White, L.-K. Fong et al., *Isr. J. Chem.* **52**, 983 (2012).
23. J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers et al., *Nature Mater.* **10**, 361 (2011).
24. A. MSchimpf, N. Thakkar, C. E. Gunthardt et al., *ACS Nano* **8**, 1065 (2014).
25. H. Zhang, V. Kulkarni, E. Prodan et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 16035 (2014).
26. E. Townsend and G. W. Bryant, *Nano Lett.* **12**, 429 (2012).
27. E. Prodan, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.* **3**, 1411 (2003).
28. S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212 (1999).
29. J. A. Faucheaux, A. L. D. Stanton, and P. K. Jain, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 976 (2014).
30. S. D. Lounis, E. L. Runnerstrom, A. Bergerud et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **136**, 7110 (2014).
31. M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **37**, 326 (2004).
32. S.-W. Hsu, K. On, and A. T. Rao, *J. Amer. Chem. Soc.* **133**, 19072 (2011).
33. X. Liu and M. T. Swihart, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3908 (2014).
34. G. Garcia, R. Buonsanti, E. L. Runnerstrom et al., *Nano Lett.* **11**, 4415 (2011).
35. M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Amer. Chem. Soc.* **131**, 17736 (2009).
36. D. J. Rowe, J. S. Jeong, K. A. Mkhoyan, and U. R. Kortshage, *Nano Lett.* **13**, 1317 (2013).
37. Zh. Sun and B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 221106 (2007).
38. G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
39. H. Liu, C. K. Brozek, S. Sun et al., *J. Phys. Chem. C* **121**, 26066 (2017).
40. A. M. Schimpf, C. E. Gunthardt, J. DRinehart et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **135**, 16569 (2013).
41. W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **31**, 6360 (1985).
42. D. E. Beck, *Phys. Rev. B* **35**, 7325 (1987).
43. L. G. Gerchikov, C. Guet, and A. N. Ipatov, *Phys. Rev. A* **66**, 053202.1 (2002).
44. A. N. Ipatov, L. G. Gerchikov, and C. Guet, *J. Comp. Mat. Sci.* **35**, 347 (2006).
45. U. Banin, Y. Cao, D. Katz, and O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
46. L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, and S. Tarucha, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 701 (2001).
47. A. N. Ipatov, L. G. Gerchikov, and C. Guet, *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 297 (2018).
48. K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Scripta* **48**, 633 (1993).
49. N. Ju, A. Bulgac, and J. W. Keller, *Phys. Rev. B* **48**, 9071 (1993).
50. P. Östling, P. Apell, and A. Rosen, *Europhys. Lett.* **21**, 539 (1993).
51. M. Madjet, G. Guet, and W. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **51**, 1327 (1995).
52. *Applied Many-Body Methods in Spectroscopy and Electronic Structure*, ed. by D. Mikharjee, Springer Science and Business Media, NY (1992).
53. H. E. Wilhelm, *Phys. Rev. D* **1**, 2278 (1970).
54. G. Guiliani and G. Vignale, *Quantum Theory of Electron Liquid*, Cambridge University Press (2005).
55. T. Ihn, *Semiconductor Nanostructures: Quantum States and Electronic Transport*, Oxford University Press (2010).
56. F. Rossi, *Theory of Semiconductor Quantum Devices: Microscopic Modeling and Simulation Strategies*, Springer Science and Business Media, NY (2011).
57. H. Morko and ÜÖzgür, in *Zinc Oxide*, WILEY-VCH (2009).
58. Ll. Serra, F. Garcias, J. Navarro et al., *Phys. Rev. B* **46**, 9369 (1992).
59. D. A. Varshalovich, A. N. Moscalev, V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore (1988).

60. R. Dreizler and E. Gross, *Density Functional Theory*, Plenum Press, New York (1995).
61. L. D. Landau and E. M. Lifshitz *Quantum Mechanics*, Vol. 3, Pergamon Press (1977).
62. L. D. Landau, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
63. D. P. Grimmer, Physica B+C **106**, 9 (1981).
64. J. Feldman, H. Knörrer, and E. Trubowitz, Commun. Math. Phys. **247**, 1 (2004).
65. B. Fröhlich, M. Feld, E. Vogt et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 130403 (2012).
66. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley Interscience, New York (1983).
67. F. Alpeggiani, S. D'Agostino, and L. C. Andreani, Phys. Rev. B **86**, 035421 (2012).
68. *Quantum Confinement Effects, Observations and Insights*, ed. by R. Parker, Nova Science Publishers, NY (2017).
69. B. Zorman, M. V. Ramakrishna, and R. A. Freisner, J. Phys. Chem. **99**, 7649 (1995).
70. S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai et al., Phys. Rev. B **71**, 201307 (2005).
71. A. Dalgarno and G. A. Victor, Proc. Roy. Soc. A **291**, 291 (1966).
72. D. J. Rowe, Rev. Mod. Phys. **40**, 153 (1968).
73. G. F. Bertsch and R. A. Brorlia, *Oscillations in Finite Quantum Systems*, Cambridge University press, UK (1994).
74. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, *Computation of Atomic Processes*, IOP Publishing Ltd (1997).
75. C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*, Springer Verlag, New York (1978).
76. J. Sapirstein and W. R. Johnson, J. Phys. B: Atomic, Molec. Opt. Phys. **29**, 5213 (1996).
77. W. E. Ormand, J. M. Pacheco, S. Sanguinetti et al., Z. Phys. D **24**, 401 (1992).
78. G. F. Bertsch and D. Tomanek, Phys. Rev. B **40**, 2749 (1989).
79. J. M. Pacheco and R. A. Broglia, Phys. Rev. Lett. **62**, 400 (1989).
80. J. M. Pacheco and W. D. Schöne, Phys. Rev. Lett. **79**, 4986 (1997).
81. F. Della Salla, R. Rousseau, A. Görling, and D. Marx, Phys. Rev. Lett. **92**, 183401.1 (2004).
82. C. Yannouleas and R. A. Broglia, Ann. Phys. (NY) **217**, 105 (1991).
83. B. Tanatar and D. Ceperley, Phys. Rev. B **39**, 5005 (1989).