

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭКСИТОННЫХ И ЭЛЕКТРОН-ПОЗИТРОННЫХ КАПЕЛЬ

Л. Г. Герчиков, А. Н. Ипатов*

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 июня 2014 г.

Исследуются оптические свойства наноразмерных двухкомпонентных ферми-систем. Рассчитаны спектры фотопоглощения в ферми-системах, содержащих не более 10^2 пар противоположно заряженных частиц. Основное внимание уделяется роли коллективных плазмонных возбуждений. Исследованы зависимости положения плазмонного резонанса от числа и соотношения масс частиц в системе.

DOI: 10.7868/S0044451014110133

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в мире ведутся интенсивные исследования свойств наноразмерных двухкомпонентных ферми-систем, содержащих конечное число пар противоположно заряженных частиц с сопоставимыми значениями масс. Так, в работах [1–4] рассматривались электрон-позитронные капли, а в работах [5, 6] — наноразмерные экситонные комплексы. В отличие от атомных и молекулярных систем с большим отношением масс частиц электронной и ионной подсистем, в рассматриваемых в данной работе ферми-системах обе компоненты требуют квантовомеханического описания. Поэтому в качестве основы теоретического подхода нами взята предложенная в статьях [2, 3, 6] теоретическая модель, описывающая квантовую систему, содержащую конечное число связанных кулоновским взаимодействием противоположно заряженных частиц с разными, но сравнимыми по порядку величины, массами. При проведении расчетов были использованы методы нерелятивистской квантовой теории многих тел: приближение Хартри–Фока (ХФ) [7, 8] и приближение случайных фаз с обменом (ПСФО) [9, 10].

Расчеты электронной структуры подобных комплексов показали, что наиболее стабильными, т. е. имеющими максимальную энергию связи на одну

частицу, оказываются системы, содержащие «магические» числа пар, при которых частицы образуют замкнутые оболочки. Оптимальное распределение плотности обеих подсистем, обеспечивающее абсолютный минимум полной энергии, оказывается близким к условию локальной электронейтральности, при котором потенциалы положительного и отрицательного зарядов компенсируют друг друга в каждой точке объема комплекса. При этом на фоне локальной электронейтральности системы в целом значительный вклад в ее энергию связи вносят многочастичные корреляции, в частности, поляризационное взаимодействие, и, как было показано в работах [3, 6], расчеты энергии связи и определение стабильности подобных систем могут быть проведены только с учетом многочастичных корреляций.

В нашей предыдущей работе [6] основное внимание было сконцентрировано на свойствах основного состояния электрон-дырочных (экситонных) и электрон-позитронных комплексов. Целью данной работы является изучение спектра их возбужденных состояний. Особый интерес при их исследовании вызывает наличие в их спектрах коллективных возбуждений, таких как плазмонные и звуковые колебательные моды, для описания которых важен учет многоэлектронных корреляций. Основное внимание нами было уделено оптически активным возбужденным состояниям, определяющим оптические свойства рассматриваемых комплексов. В работе проведены расчеты спектров фотопоглощения и проанализировано влияние многочастичных

*E-mail: lgerchikov@rambler.ru

корреляций на их формирование. Наиболее значимым проявлением корреляционных эффектов является формирование поверхностного плазмонного резонанса в оптических спектрах исследуемых систем.

Известно, что в оптических спектрах фермионных систем с однородным распределением плотности частиц в объеме системы и сравнительно резкой внешней границей, таких как атомные ядра, металлические кластеры, крупные экситонные капли, доминируют коллективные поверхностные плазмонные колебания [11, 12]. Исследование основного состояния наноразмерных экситонных комплексов, содержащих менее сотни электронно-дырочных пар, показало, что распределение электронов и дырок в них далеко от однородного [6]. Тем не менее оказалось, что свойства основного состояния наноразмерного комплекса схожи со свойствами макроскопической электронно-дырочной капли. В данной работе основное внимание мы уделили изучению механизмов образования поверхностных плазмонных резонансов в оптических спектрах наноразмерных экситонных комплексов, а также исследованию зависимости плазмонной частоты от числа пар и соотношения масс частиц.

Следует отметить, что в рамках данной работы не принимались во внимание процессы рекомбинационного (аннигиляционного) распада комплексов, поскольку характерное время этих процессов намного превышает период колебаний коллективных дипольных возбуждений [13].

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Рассматриваемые экситонные и электрон-позитронные комплексы представляют собой систему взаимодействующих фермионов, содержащую равное количество отрицательных и положительных частиц, связанных между собой кулоновским взаимодействием. В случае многоэкситонных комплексов в твердых телах такими частицами являются электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне с зарядами соответственно $\mp q$ и массами, равными эффективным массам носителей в зоне проводимости m_e и в валентной зоне m_h . Не ограничивая общности, будем считать дырки более тяжелыми частицами, $m_h \geq m_e$, как это обычно имеет место в полупроводниках. В случае электрон-позитронного комплекса массы всех частиц равны массе свободного электрона, $m_h = m_e = m_0$, а заряд q равен заряду электрона, $q = |e|$. Поляризация окружающей среды может приводить к ослабле-

нию кулоновского взаимодействия заряженных частиц, и, таким образом, к эффективному уменьшению заряда частиц $q^2 = e^2/\varepsilon$, где ε — статическая диэлектрическая проницаемость в полупроводнике. Возможность использования статической диэлектрической проницаемости обусловлена тем, что масштаб энергий многоэкситонных комплексов соответствует энергии связи экситона Ванье–Мотта $E_0 = q^4 m_e m_h / 2\hbar^2 (m_e + m_h)$, для которой частотной зависимостью диэлектрической проницаемости можно пренебречь [14].

Для квантовомеханического описания такой системы и ее отклика на внешнее электромагнитное поле мы используем метод, развитый в работе [6] и основанный на приближениях ХФ для определения спектра одночастичных состояний и ПФСО для учета многочастичных корреляций. Одночастичные волновые функции находятся в результате численного решения системы связанных уравнений Хартри–Фока

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \phi_i(\mathbf{r}_i^{(e)}) + \\ & + \left(U_H^{(e)}(\mathbf{r}_i^{(e)}) - U_H^{(h)}(\mathbf{r}_i^{(e)}) + U_{ex}^{(e)}(\mathbf{r}_i^{(e)}) \right) \times \\ & \quad \times \phi_i(\mathbf{r}_i^{(e)}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i^{(e)}), \\ & -\frac{\hbar^2 \Delta_a}{2m_h} \phi_a(\mathbf{r}_a^{(h)}) + \\ & + \left(U_H^{(h)}(\mathbf{r}_a^{(h)}) - U_H^{(e)}(\mathbf{r}_a^{(h)}) + U_{ex}^{(h)}(\mathbf{r}_a^{(h)}) \right) \times \\ & \quad \times \phi_a(\mathbf{r}_a^{(h)}) = \epsilon_a \phi_a(\mathbf{r}_a^{(h)}), \end{aligned} \quad (1)$$

где ϵ_i и ϵ_a — одночастичные энергии, а

$$\begin{aligned} U_H^{(e)}(\mathbf{r}) &= q^2 \int \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \\ U_H^{(h)}(\mathbf{r}) &= q^2 \int \frac{\rho_h(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2)$$

— хартриевские потенциалы. Концентрации электронов $\rho_e(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$ и дырок $\rho_h(\mathbf{r}) = 2 \sum_a \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r})$ вычисляются путем суммирования по всем заполненным одночастичным состояниям.

При этом нелокальные обменные потенциалы $U_{ex}^{(e)}$ и $U_{ex}^{(h)}$ выражаются как

$$\begin{aligned} U_{ex}^{(e)}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) &= -q^2 \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}), \\ U_{ex}^{(h)}(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}) &= -q^2 \sum_b \int \frac{\phi_b^*(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_b(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3)$$

Для численных расчетов в данной работе были выбраны системы с полностью заполненными оболоч-

ками. В этом случае распределения плотности электронов и дырок, а вместе с ними и потенциалы в уравнениях Хартри–Фока (1), являются сферически-симметричными, а одночастичные волновые функции электронов и дырок (позитронов) представляются в виде произведения радиальной, угловой и спиновой компонент [15].

Для описания многоэлектронных корреляций будем использовать ПСФО, следуя работе [6], в которой этот метод был обобщен для двухкомпонентной системы фермионов. В рамках этого подхода волновая функция возбужденного состояния $|\Phi_k\rangle$ представляется в виде суперпозиции одночастичных возбуждений типа частица–вакансия

$$|\Phi_k\rangle = \sum_{im} \left(X_{im}^{(k)} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i + Y_{im}^{(k)} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \right) |\Phi_0\rangle + \sum_{as} \left(X_{as}^{(k)} \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a + Y_{as}^{(k)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_s \right) |\Phi_0\rangle, \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает возбуждение электронной подсистемы, а второе слагаемое — дырочной (позитронной), $|\Phi_0\rangle$ обозначает основное состояние комплекса, \hat{a}^\dagger и \hat{a} — одночастичные операторы рождения и уничтожения. Здесь и далее индексы i и m используются для обозначения заполненных и незаполненных одночастичных состояний электронной подсистемы, а индексы a и s — соответственно для занятых и незанятых состояний дырочной (или позитронной) подсистемы. Амплитудные коэффициенты $X_{im}^{(k)}$, $X_{as}^{(k)}$ (амплитуды «вперед во времени») и $Y_{im}^{(k)}$, $Y_{as}^{(k)}$ («назад во времени») определяют вклад соответствующей пары частица–вакансия в многочастичное возбужденное состояние (4).

Возбужденные состояния многочастичной системы с заполненными оболочками, обладающей сферической симметрией, в приближении LS-связи будут характеризоваться полным угловым моментом L и его проекцией M [16]. Поэтому все одночастичные возбуждения частица–вакансия в суперпозиции (4) имеют ту же мультипольность. Для описания оптических свойств электрон-дырочных и электрон-позитронных комплексов достаточно рассмотреть только дипольные переходы из основного состояния $|\Phi_0\rangle$ в возбужденные многочастичные состояния $|\Phi_k\rangle$ с $L = 1$, $M = 0$.

В работе [6] было показано, что амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}_e^{(k)}$, $\mathbf{X}_h^{(k)}$ и $\mathbf{Y}_e^{(k)}$, $\mathbf{Y}_h^{(k)}$ в суперпозиции (4) определяются путем решения матричного уравнения ПСФО для двухкомпонентной системы:

$$\mathbf{U}\mathbf{Z}^{(k)} = \Omega_k \mathbf{Z}^{(k)}, \quad (5)$$

где Ω_k — собственные числа матрицы \mathbf{U} ,

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^{(e)} & \mathbf{B}^{(e)} & \mathbf{C} & \mathbf{D} \\ -\mathbf{B}^{(e)*} & -\mathbf{A}^{(e)*} & -\mathbf{D}^* & -\mathbf{C}^* \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} & \mathbf{A}^{(h)} & \mathbf{B}^{(h)} \\ -\mathbf{D}^* & -\mathbf{C}^* & -\mathbf{B}^{(h)*} & -\mathbf{A}^{(h)*} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\mathbf{Z}^{(k)} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_e^{(k)} \\ \mathbf{Y}_e^{(k)} \\ \mathbf{X}_h^{(k)} \\ \mathbf{Y}_h^{(k)} \end{pmatrix}.$$

Здесь элементы эрмитовых матриц \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} , \mathbf{D} выражаются через одночастичные энергии ϵ_i , ϵ_a и кулоновские матричные элементы

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle = \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta \sigma_\eta} q^2 \times \int \frac{\varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) \varphi_\beta^*(\mathbf{r}') \varphi_\gamma(\mathbf{r}) \varphi_\eta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (7)$$

от одночастичных функций, полученных в результате решения уравнений (1).

Матрицы \mathbf{A} и \mathbf{B} связывают между собой одночастичные возбуждения внутри соответственно отрицательно и положительно заряженных подсистем, и их вид не отличается от случая стандартного ПСФО для однокомпонентной системы зарядов [9, 10]:

$$\begin{aligned} A_{im,jn}^{(e)} &= \delta_{ij} \delta_{mn} (\epsilon_n - \epsilon_i) + \langle in | U | mj \rangle, \\ A_{as,bt}^{(h)} &= \delta_{ab} \delta_{st} (\epsilon_s - \epsilon_a) + \langle at | U | sb \rangle, \\ B_{im,jn}^{(e)} &= \langle ij | U | mn \rangle, \\ B_{as,bt}^{(h)} &= \langle ab | U | st \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

где матричные элементы в формулах (8) включают в себя как прямое (хартриевское), так и обменное взаимодействие

$$\langle \alpha\beta | U | \gamma\eta \rangle = 2 \langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle - \langle \alpha\beta | V | \eta\gamma \rangle, \quad (9)$$

а множитель «2» перед прямой компонентой в формуле (9) появляется в результате суммирования по спиновым переменным.

Матрицы \mathbf{C} и \mathbf{D} связывают между собой возбуждения электронной и дырочной (позитронной) подсистем и поэтому содержат только компоненты прямого кулоновского взаимодействия:

$$\begin{aligned} C_{im,as} &= -2 \langle is | V | ma \rangle, \\ D_{im,as} &= -2 \langle ia | V | ms \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

При этом положительные собственные числа Ω_k — это энергии переходов между основным состоянием $|\Phi_0\rangle$ и коррелированными возбужденными состояниями $|\Phi_k\rangle$ (4). Полученные при решении

уравнений ПСФО (5), (6) спектры энергий возбужденных состояний и соответствующие волновые функции позволяют описывать процессы, связанные с возбуждением системы под действием различных внешних воздействий. Например, отклик системы на внешнее электромагнитное поле определяется спектром дипольных возбуждений. Силы осцилляторов f_k для дипольных переходов между основным и k -м возбужденным состоянием определяются формулой

$$f_k = \frac{2\mu D_k^2 \Omega_k}{\hbar^2}, \quad (11)$$

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса электрон-дырочной (электрон-позитронной) пары. Силы осцилляторов удовлетворяют правилу сумм Томаса–Райха–Куна [9] $\sum_k f_k = N$, где N — число пар частиц в системе.

Дипольные матричные элементы D_k (в калибровке длины) вычисляются путем суммирования по всем одночастичным возбуждениям [6]

$$D_k = \sum_{im} \left(X_{im}^{(k)} d_{mi} + Y_{im}^{(k)} d_{im} \right) - \sum_{as} \left(X_{as}^{(k)} d_{sa} + Y_{as}^{(k)} d_{as} \right), \quad (12)$$

где $d_{\alpha\beta} = \langle \alpha | z | \beta \rangle$ — одночастичные дипольные амплитуды для пары частица–вакансия.

Важно отметить, что движение центра масс всей системы в целом также является дипольным возбуждением и при непосредственном численном решении уравнения (6) его невозможно отделить от дипольных возбуждений внутреннего движения электронов и дырок в системе их центра масс. Чтобы исключить движение центра масс из спектра возбуждений системы, мы разработали метод, основанный на использовании проекционных операторов [6]. Идея метода состоит в переходе от базисного набора одночастичных возбуждений в разложении (4) $|\alpha\beta\rangle = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta |\Phi_0\rangle$ к новому базису дипольных возбуждений $|\gamma\eta\rangle$, не содержащих движения центра масс системы,

$$|\gamma\eta\rangle = \hat{P}_{CM} |\alpha\beta\rangle. \quad (13)$$

Здесь \hat{P}_{CM} — проекционный оператор, матричные элементы которого равны

$$P_{\gamma\eta, \alpha\beta}^{CM} = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\eta} - \frac{p_{\gamma\eta} p_{\alpha\beta}}{Q_{CM}}, \quad (14)$$

где знаменатель $Q_{CM} = \sum_{in} |p_{in}^{(e)}|^2 + \sum_{as} |p_{as}^{(h)}|^2$, а $p_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{p}_z | \beta \rangle$ — одночастичные матричные элемен-

ты оператора импульса. Легко видеть, что преобразование (13) обеспечивает равенство нулю матричных элементов оператора импульса $\langle \gamma\eta | \hat{p}_z | \Phi_0 \rangle$.

Волновая функция k -го дипольного возбужденного состояния $\tilde{\Phi}_k$ относительно неподвижного центра масс теперь будет записываться в виде разложения (4), но уже по новому базису одночастичных дипольных возбуждений (13) с новыми амплитудными коэффициентами $\tilde{X}_{im}^{(k)}$, $\tilde{Y}_{im}^{(k)}$ и $\tilde{X}_{as}^{(k)}$, $\tilde{Y}_{as}^{(k)}$. Их значения, а также энергия возбуждения Ω_k , определяются как компоненты собственного вектора и соответствующее собственное число матрицы $\tilde{\mathbf{U}} = \mathbf{P}_{CM} \mathbf{U} \mathbf{P}_{CM}$ получено в результате действия проекционного оператора на исходную матрицу (6).

Более детальный анализ спектра возбужденных состояний возможен в случае равенства масс $m_e = m_h$, т. е. в случае электрон-позитронных капель. В этой ситуации система обладает дополнительной симметрией относительно перестановки электронов и позитронов. Поэтому все решения уравнения ПСФО можно разделить на симметричные (четные), $\mathbf{X}_e^{(k)} = \mathbf{X}_h^{(k)}$, $\mathbf{Y}_e^{(k)} = \mathbf{Y}_h^{(k)}$, и антисимметричные (нечетные), $\mathbf{X}_e^{(k)} = -\mathbf{X}_h^{(k)}$, $\mathbf{Y}_e^{(k)} = -\mathbf{Y}_h^{(k)}$. При возбуждениях первого типа происходят синхронные колебания электронной и позитронной плотностей, сохраняющие локальную электронейтральность системы. Потенциальной энергией таких колебаний является энергия обменного и корреляционного взаимодействий, а сами колебания являются акустическими. Дипольные оптические элементы для таких колебаний тождественно равны нулю и, соответственно, возбуждения этого типа не проявляются в оптических спектрах. Напротив, возбуждения другого типа, при которых электроны и позитроны движутся в противоположных направлениях, являются оптически активными. При таком характере движения в электрон-позитронном комплексе нарушается локальная электронейтральность. Кулоновское взаимодействие возникающей зарядовой плотности делает возможным появление коллективных плазменных колебаний.

Особый интерес в спектре оптических возбуждений представляют коллективные плазменные колебания. В пределе макроскопической электронно-дырочной капли плазменные осцилляции соответствуют синхронным колебаниям всей электронной плотности относительно дырочной. В силу однородности распределения фермионной плотности внутри капли нескомпенсированный электрический заряд при таких коллективных колебаниях возникает только на ее поверхности, а сами колебания называются по-

верхностными. В капле конечного размера плазменные колебания сопровождаются возбуждением внутренних степеней свободы электронных и дырочных подсистем, что приводит к затуханию Ландау для плазменных колебаний и сдвигу резонансной частоты [17]. Для квантовомеханической системы это явление ведет к перемешиванию одночастичных и коллективных возбуждений и проявляется в виде фрагментации пика плазмонного резонанса в спектре фотопоглощения [18, 19].

Механизм фрагментации гармонической плазмонной моды может быть описан в рамках подхода, основанного на разделении относительного движения центров масс (ЦМ) отрицательно и положительно заряженных подсистем с координатами $\mathbf{R}_e = \sum_i^N \mathbf{r}_i^{(e)}/N$ и $\mathbf{R}_h = \sum_a^N \mathbf{r}_a^{(h)}/N$ и их «внутренних» степеней свободы [18, 20, 21], описываемых соответствующими координатами в системах их ЦМ, $\mathbf{r}'_i^{(e)} = \mathbf{r}_i^{(e)} - \mathbf{R}_e$, $\mathbf{r}'_a^{(h)} = \mathbf{r}_a^{(h)} - \mathbf{R}_h$. Для этого полный гамильтониан двухкомпонентной системы

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^{(e)2}}{2m_e} + \sum_a \frac{p_a^{(h)2}}{2m_h} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i^{(e)} - \mathbf{r}_j^{(e)}|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_a^{(h)} - \mathbf{r}_b^{(h)}|} - \sum_{i,a} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_a^{(h)} - \mathbf{r}_i^{(e)}|} \quad (15)$$

следует переписать, используя координаты $\mathbf{r}'^{(e,h)}$ и импульсы $\mathbf{p}'^{(e,h)} = \mathbf{p}^{(e,h)} - \mathbf{P}_{e,h}/N$ электронов и дырок в системах их ЦМ, а также координаты $\mathbf{R}_{e,h}$ и импульсы $\mathbf{P}_{e,h} = \sum_\alpha \mathbf{p}_\alpha^{(e,h)}$ самих ЦМ электронов и дырок. Будем считать, что ЦМ всей системы неподвижен, т. е. $\mathbf{P}_e = -\mathbf{P}_h$, а величины $\mathbf{P} = \mathbf{P}_e$ и $\mathbf{R} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}_h$ — соответственно импульс и координата плазмонной моды.

Кинетическая энергия частиц в формуле (15) естественным образом разделяется на энергии движения ЦМ и внутреннего движения электронов и дырок. Потенциальные энергии взаимодействия внутри электронной и дырочной подсистем зависят только от их относительных координат $\mathbf{r}'^{(e,h)}$. Единственным вкладом в гамильтониан (15), зависящим одновременно от координат $\mathbf{r}'^{(e,h)}$ и \mathbf{R} , является энергия притяжения электронов и дырок V_{eh} , описываемая последним слагаемым в формуле (15). Выделим в полном гамильтониане (15) часть \hat{H}' , соответствующую энергии внутренних степеней свободы:

$$\hat{H} = \hat{H}' + \frac{P^2}{2\mu N} + W(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}, \mathbf{R}). \quad (16)$$

Здесь мы ввели обозначение

$$W(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}, \mathbf{R}) = V_{eh}(\mathbf{r}^{(e)}, \mathbf{r}^{(h)}) - V_{eh}(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}) = \sum_{n=1} \sum_{i,a} \frac{1}{n!} (\mathbf{R}\nabla)^n \frac{q^2}{|\mathbf{r}_a^{(h)} - \mathbf{r}_i^{(e)}|} \quad (17)$$

для описания изменения энергии V_{eh} в процессе плазменных колебаний. Колебания ЦМ можно считать гармоническими, если их амплитуда много меньше радиуса комплекса. В этом случае W можно разложить в ряд по степеням R , как это сделано в формуле (17).

В нулевом приближении будем считать, что плазменные колебания ЦМ электронов и дырок и их внутренние движения происходят независимо. Это означает, что волновую функцию всей системы $\Phi_k^{(0)}$ можно записать в виде произведения волновой функции относительного движения ЦМ подсистем $\Psi_n(\mathbf{R})$ и волновой функции внутреннего движения электронов и дырок $\Phi_\nu(\mathbf{r}')$:

$$\Phi_k^{(0)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}') = \Psi_n(\mathbf{R})\Phi_\nu(\mathbf{r}'). \quad (18)$$

Волновая функция внутреннего движения электронов и дырок $\Phi_\nu(\mathbf{r}')$ является собственной функцией гамильтониана \hat{H}' . Волновая функция движения ЦМ электронов и дырок $\Psi_n(\mathbf{R})$ при таком адиабатическом разделении координат является собственной функцией двух последних членов в гамильтониане (16), усредненных по волновым функциям внутреннего движения. Фактически усреднению подвергается только последнее слагаемое $W(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}, \mathbf{R})$, которое и играет роль потенциальной энергии коллективной моды $W_p(\mathbf{R}) = \langle \Phi_\nu(\mathbf{r}') | W(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}, \mathbf{R}) | \Phi_\nu(\mathbf{r}') \rangle$. При этом в результате усреднения все нечетные члены разложения (17) обращаются в нуль. Таким образом, первое неисчезающее слагаемое в разложении является квадратичным по R , а колебания ЦМ в этом приближении — гармоническими,

$$W_p(\mathbf{R}) = \langle \Phi_\nu(\mathbf{r}') \left| \sum_{i,a} (\mathbf{R}\nabla)^2 \frac{q^2}{2|\mathbf{r}_a^{(h)} - \mathbf{r}_i^{(e)}|} \right| \times \Phi_\nu(\mathbf{r}') \rangle = \frac{N\mu\Omega_p^2 R^2}{2\hbar^2}, \quad (19)$$

где Ω_p есть частота поверхностных плазменных колебаний (в энергетических единицах). Как видно из формулы (19), в случае сферически-симметричного комплекса

$$\Omega_p^2 = \frac{4\pi q^2 \hbar^2}{3\mu N} \int \rho_e(r)\rho_h(r) dV = \frac{\mu^2 q^8}{\hbar^4 r_s^3}. \quad (20)$$

Последнее равенство в формуле (20) выражает плазмонную частоту через приведенный средний радиус электронно-дырочной пары, $r_s = (4\pi a_0^3 \langle \rho \rangle / 3)^{-1/3}$, где $a_0 = \hbar^2 / \mu q^2$ — боровский радиус электрон-дырочной (электрон-позитронной) пары, а средняя концентрация частиц

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{N} \int \rho_e(\mathbf{r}) \rho_h(\mathbf{r}) dV.$$

Тем самым равенство (20) непосредственно определяет зависимость Ω_p от соотношения масс частиц, поскольку параметр r_s слабо зависит от их отношения [6].

В рассмотренном нулевом приближении поверхностные плазмонные колебания являются единственными оптическими возбуждениями. Действительно, дипольные матричные элементы переходов с возбуждением внутренних степеней свободы равны нулю в соответствии с их определением как функций координат электронов и дырок в системах соответствующих ЦМ. Внешнее электрическое поле взаимодействует непосредственно с ЦМ электронов и дырок и не затрагивает их внутреннее движение. Дипольный матричный элемент, описывающий процесс оптического возбуждения плазмонных колебаний, оказывается равен $D_p = \langle \Psi_1(\mathbf{R}) \Phi_0(\mathbf{r}') | N R_z | \Psi_0(\mathbf{R}) \Phi_0(\mathbf{r}') \rangle = \sqrt{N \hbar^2 / 2 \mu \Omega_p}$. Соответствующая ему сила осциллятора $f_p = 2 \mu D_p^2 \Omega_p / \hbar^2 = N$ собирает на себя всю сумму сил осцилляторов. Таким образом, в нулевом приближении спектр фотопоглощения представлен единственным плазмонным пиком на частоте $\Omega = \Omega_p$.

Реальный спектр фотопоглощения в области гигантского резонанса формируется в результате фрагментации плазмонного пика при перемешивании плазмонных и внутренних возбуждений частиц комплекса. Для его описания необходимо выйти за рамки рассмотренного выше адиабатического приближения. За перемешивание плазмонных и внутренних возбуждений ответственны недиагональные матричные элементы последнего члена $W(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}, \mathbf{R})$ в гамильтониане (16), например, между некоторым n -м возбуждением плазмона при невозбужденных внутренних степенях свободы, $|\Psi_n(\mathbf{R}) \Phi_0(\mathbf{r}')\rangle$, и $(n-1)$ -м возбужденным состоянием плазмона в сопровождении некоторого ν -го возбуждения внутреннего движения с энергией, близкой к Ω_p , $\langle \Psi_n(\mathbf{R}) \Phi_\nu(\mathbf{r}') |$. Такой матричный элемент фактически является амплитудой распада одного кванта плазмонных колебаний с последующим возбуждением внутреннего движения электронов и дырок

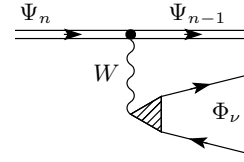


Рис. 1. Диаграммное представление матричных элементов $W_{(n-1,\nu),(n,0)}$

$$W_{(n-1,\nu),(n,0)} = \langle \Psi_{n-1}(\mathbf{R}) \Phi_\nu(\mathbf{r}') | W | \Psi_n(\mathbf{R}) \Phi_0(\mathbf{r}') \rangle.$$

Графически амплитуда этого процесса представлена на рис. 1.

При вычислении $W_{(n-1,\nu),(n,0)}$ ограничимся первым членом в разложении (17):

$$W_{(n-1,\nu),(n,0)} = q^2 \sqrt{\frac{n \hbar^2}{2 N \mu \Omega_p}} \left\langle \Phi_\nu(\mathbf{r}') \times \sum_{i,a} \frac{z_i^{(e)} - z_a^{(h)}}{(\mathbf{r}_i^{(e)} - \mathbf{r}_a^{(h)})^2} \Phi_0(\mathbf{r}') \right\rangle. \quad (21)$$

Волновую функцию оптически активного возбужденного состояния будем искать в виде суперпозиции

$$\Phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}') = C_0^{(k)} \Psi_n(\mathbf{R}) \Phi_0(\mathbf{r}') + \sum_{\nu \neq 0}^N C_\nu^{(k)} \Psi_{n-1}(\mathbf{R}) \Phi_\nu(\mathbf{r}'). \quad (22)$$

Амплитудные коэффициенты $C^{(k)}$ и энергии возбуждений находятся путем диагонализации гамильтониана (16) в базисе (22).

При проведении расчетов спектр возбужденных состояний гамильтониана внутреннего движения \tilde{H}' определялся в приближении ПСФО. Для этого в базисе оптически активных одночастичных возбуждений электронов $|im\rangle = \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |\Phi_0\rangle$ и дырок $|as\rangle = \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a |\Phi_0\rangle$ было необходимо исключить движение их ЦМ, так чтобы дипольные матричные элементы внутренних возбуждений обратились в нуль. Для решения этой проблемы была также использована техника проекционных операторов [18] и проведена замена базисных наборов электронных $|im\rangle$ и дырочных $|as\rangle$ возбуждений на $\hat{P}_{dip}|im\rangle$ и $\hat{P}_{dip}|as\rangle$ подобно тому, как это было сделано при исключении движения ЦМ всего комплекса в формуле (13). Однако, в отличие от процедуры (13), оператор \hat{P}_{dip} действует независимо на состояния обеих подсистем комплек-

са. Таким образом, проекционный оператор \hat{P}_{dip} является композицией преобразований электронных и дырочных состояний, каждое из которых определяется аналогично действию оператора \hat{P}_{CM} с заменой в (14) матричных элементов одночастичного оператора импульса $p_{\alpha\beta}$ на матричные элементы дипольного момента $z_{\alpha\beta} = \pm \langle \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) | z | \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle$, где верхний и нижний знаки соответствуют электронным и дырочным состояниям, а суммирование проводится только по состояниям электронов или дырок [18]. Можно показать, что после такой замены дипольные моменты одночастичных внутренних возбуждений тождественно обращаются в нуль. Произведенное преобразование базиса одночастичных состояний заменяет матрицу \mathbf{U} уравнения ПСФО (6) на матрицу $\hat{\mathbf{U}} = \mathbf{P}_{CM} \mathbf{P}_{dip} \mathbf{U} \mathbf{P}_{dip} \mathbf{P}_{CM}$. Решение уравнения ПСФО (5) с полученной таким образом матрицей $\hat{\mathbf{U}}$ дает спектр внутренних возбуждений комплекса. При диагонализации полного гамильтониана (16) недиагональные матричные элементы $W(\mathbf{r}'^{(e)}, \mathbf{r}'^{(h)}, \mathbf{R})$, перемешивающие плазмонные и внутренние возбуждения, вычислялись в соответствии с (21).

Спектр оптически активных состояний, описываемый в ПСФО (5), (6), содержит один квант возбуждения плазмонной моды. Поэтому для сравнения спектров фотопоглощения, полученных в рамках ПСФО, с результатами применения предложенного здесь метода непосредственного перемешивания плазмонной моды с внутренними возбуждениями, который в дальнейшем будем называть неадиабатическим плазмонным приближением, следует положить в суперпозиции (22) $n = 1$. Сила осциллятора для перехода из основного состояния комплекса в состояние Φ_k (22) определяется долей плазмонного возбуждения в суперпозиции и равна поэтому $N|C_0^{(k)}|^2$. Здесь следует отметить, что высоко возбужденные состояния с $n > 1$, содержащие одновременно несколько квантов плазмонных колебаний, не описываются в теории, основанной на приближении линейного отклика, такой как, например, ПСФО. Таким образом, предложенный подход позволяет выйти за рамки режима линейного отклика и описать нелинейные эффекты в фотопоглощении при высоких интенсивностях фотовозбуждения [18, 20, 21].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчетов спектра фотопоглощения мы выбрали сферически-симметричные электронно-дырочные комплексы, содержащие $N = 20, 40, 92, 106$ пар частиц, образующих полностью заполненные

Таблица. Потенциалы ионизации I и процентные доли сил осцилляторов с частотами переходов ниже потенциала ионизации для комплексов, содержащих N пар частиц одинаковой массы $m_e = m_h = m_0$

N	I , эВ	$\sum_{\Omega_k < I} f_k$, %
8	3.53	56.3
20	3.06	36.1
34	2.77	26.1
40	2.77	24.2
58	2.57	16.0
92	2.42	9.2
106	2.42	8.4

квантовые оболочки. Силы осцилляторов (11) для этих комплексов были найдены в результате решения уравнения ПСФО (5), (6). Распределения сил осцилляторов, найденные таким образом для электрон-позитронных комплексов, $m_h = m_e = m_0$, показаны на рис. 2 вертикальными линиями. Тонкие вертикальные линии на этих рисунках также показывают положение потенциала ионизации I . Оказалось, что значительная доля сил осцилляторов приходится на область непрерывного спектра, т. е. на энергии выше потенциала ионизации, причем, как видно в таблице, эта доля растет с ростом размера комплекса.

Для численного расчета спектра фотопоглощения в этой области был использован метод так называемых би-сплайнов (B-splines) [22], основанный на замене одночастичных состояний непрерывного спектра дискретным набором псевдосостояний. Радиальные части одночастичных волновых функций $R_{nl}(r)$ представляются в виде линейной комбинации кусочно-непрерывных полиномов, заданных на достаточно большом конечном радиальном интервале $[0, R_{max}]$, би-сплайнов [22],

$$R_{nl}(r) = \sum_{i=2}^{N_{spl}-1} C_i B_{i,k}(r), \quad (23)$$

где N_{spl} — полное число сплайнов порядка k . При этом $R_{nl}(r)$ удовлетворяют граничным условиям $R_{nl}(0) = R_{nl}(R_{max}) = 0$, т. е. фермионная система предполагается помещенной в сферическую потенциальную яму радиуса R_{max} с бесконечно высокими стенками. При этом для обеспечения необходимой точности результатов (примерно 10^{-6}) для правила

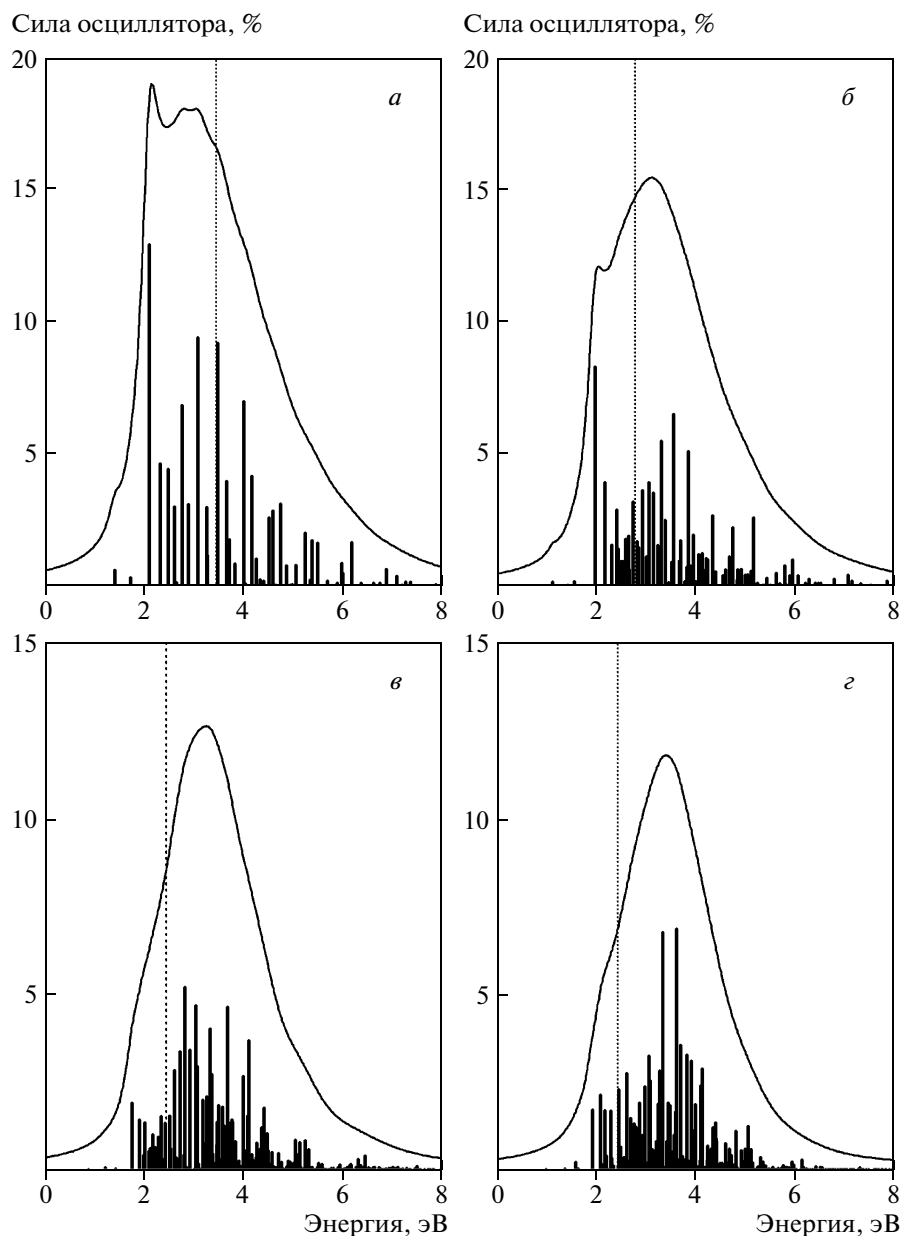


Рис. 2. Распределения сил осцилляторов и соответствующие сечения фотопоглощения, рассчитанные для электрон-позитронных комплексов, содержащих $N = 20$ (*a*), 40 (*б*), 92 (*в*), 106 (*г*) пар частиц. Тонкими вертикальными пунктирными линиями показаны положения потенциала ионизации I

сумм были использованы 50 сплайнов седьмого порядка.

Полученные распределения сил осцилляторов демонстрируют наличие в оптическом спектре комплекса гигантского дипольного резонанса, связанного, как это будет показано ниже, с возбуждением поверхностных плазмонных колебаний. Тот факт, что в рассматриваемых комплексах плазмонный резонанс попадает в область непрерывного спектра, приводит к его сильной фрагментации. Эта особенность

плазмонного резонанса в электронно-дырочных и электрон-позитронных комплексах отличает его от аналогичного явления в металлических кластерах, где положение плазмонного резонанса оказывается ниже потенциала ионизации [23–25].

Для получения соответствующих кривых сечений фотопоглощения наборы дискретных сил осцилляторов были заменены лоренцевыми профилями, ширина которых при расчетах была выбрана как $\Gamma_k = 0.1\Omega_k$ для k -го дипольного перехода с частотой

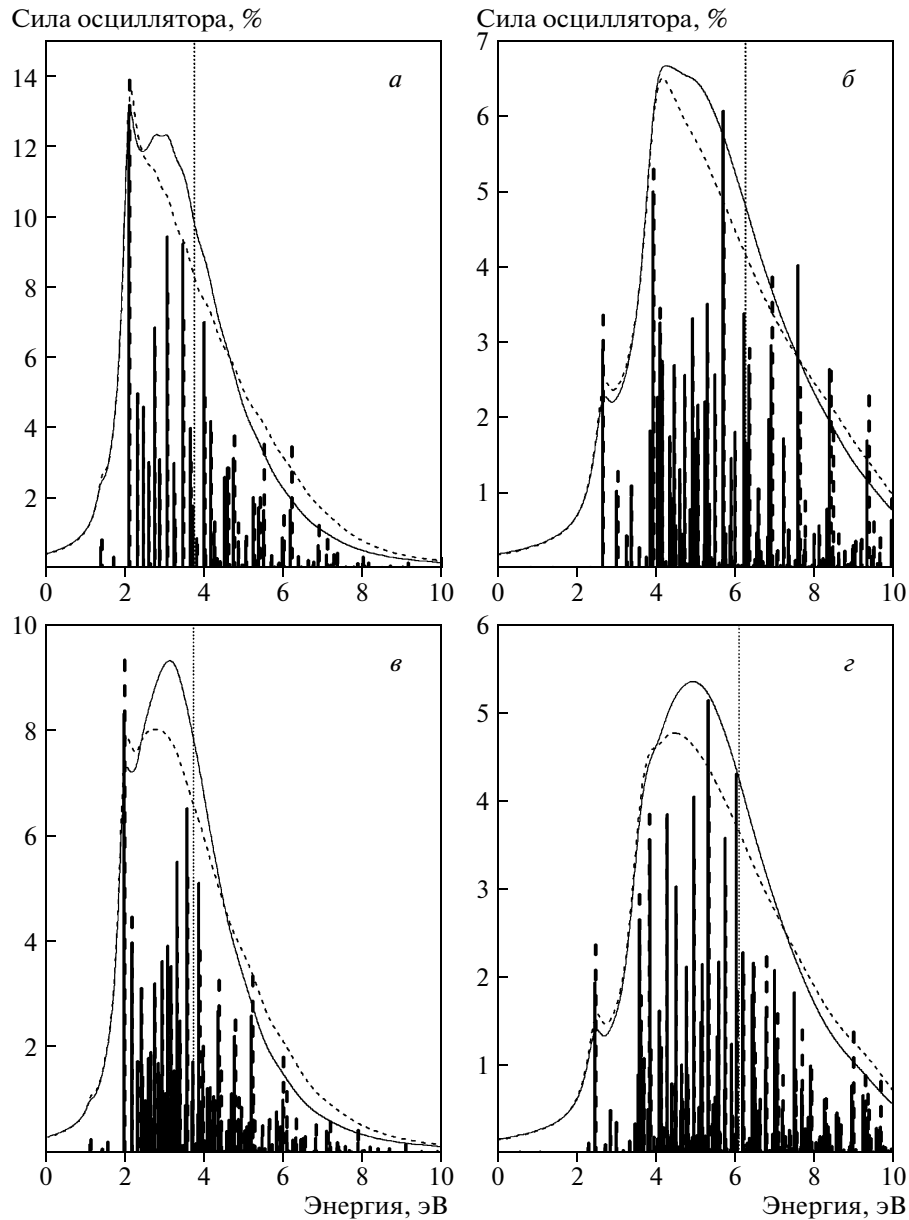


Рис. 3. Распределения сил осцилляторов и сечения фотопоглощения для комплексов, содержащих $N = 20$ (*a, б*) и $N = 40$ (*в, з*) пар частиц, с массами $m_h = m_e = m_0$ (*a, в*) и $m_h = 4m_e = 4m_0$ (*б, з*). Сплошные линии показывают результаты, полученные в рамках ПСФО, штриховые — в неадиабатическом плазмоне приближении. Тонкими вертикальными пунктирными линиями показаны положения плазменной частоты Ω_p

Ω_k . Построенные таким образом спектры фотопоглощения показаны на рис. 2 сплошными линиями.

Для того чтобы продемонстрировать плазменную природу гигантского резонанса и проанализировать механизм его формирования, мы провели расчеты оптических спектров в неадиабатическом плазмоне приближении, описанном выше. В этом под-

ходе энергии оптических переходов и соответствующие силы осцилляторов определяются путем диагонализации гамильтониана комплекса (16) в базе (22). Для сравнения со спектрами фотопоглощения, полученными в рамках ПСФО, мы рассмотрели переходы между основным состоянием комплекса и возбужденными состояниями, содержащими один

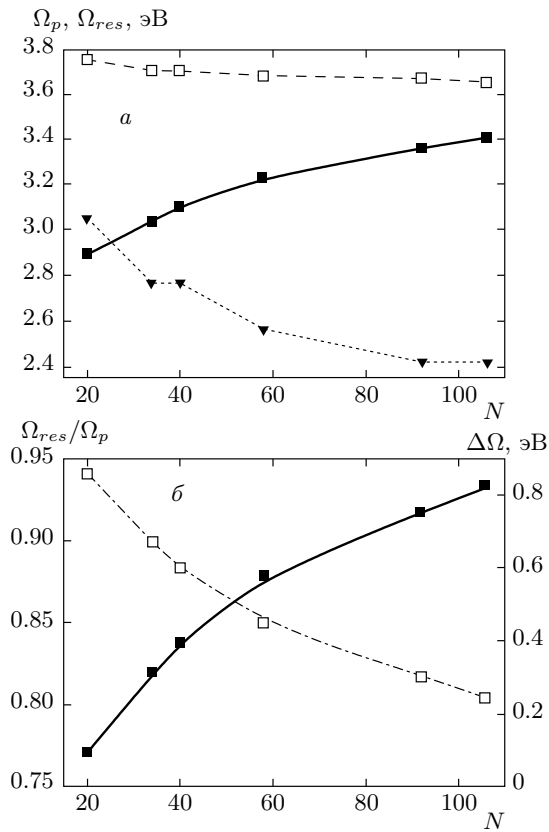


Рис. 4. Зависимость резонансной частоты Ω_{res} (■), соответствующей максимуму сечения фотопоглощения, плазменной частоты в адиабатическом приближении Ω_p (□) и потенциала ионизации I (▼) от числа пар частиц в электрон-позитронных комплексах (а); сдвиг плазменной частоты $\Delta\Omega$ (□) и отношение Ω_{res}/Ω_p (■) как функции числа пар частиц (б)

квант плазменных колебаний, $n = 1$. Расчеты были проведены для двух комплексов с $N = 20, 40$ и двух отношений масс: $m_h = m_e = m_0$ и $m_h = 4m_e = 4m_0$. Результаты представлены на рис. 3, где сплошные линии показывают распределение сил осцилляторов и сечения фотопоглощения, полученные в ПСФО, а штриховые — те же величины в неадиабатическом плазменном приближении. На графиках видно, что во всех рассмотренных случаях наблюдается хорошее согласие результатов, полученных двумя методами. Это означает, что оптический спектр в области плазменного резонанса действительно возникает в результате взаимодействия поверхностных плазменных колебаний с возбуждениями внутренних степеней свободы электронов и дырок комплекса.

Тонкие вертикальные линии на рис. 3 показы-

вают положение плазменной частоты Ω_p в нулевом адиабатическом приближении (20). Она оказывается выше частоты, соответствующей пику плазменного резонанса на кривой сечения фотопоглощения Ω_{res} . Это означает, что основной массив внутренних возбуждений электронных и дырочных подсистем, участвующих в перемешивании с коллективной плазменной модой, лежит в области сплошного спектра выше положения Ω_p . Взаимодействие W плазменной моды с лежащими выше электронными и дырочными возбуждениями, описываемое выражением (17), приводит к сдвигу вниз плазменной частоты $\Delta\Omega = \Omega_p - \Omega_{res} > 0$. На рис. 4 представлены зависимости частот Ω_p , Ω_{res} , $\Delta\Omega$, а также потенциала ионизации I от размера комплекса N . Плазменная частота в адиабатическом приближении Ω_p слабо зависит от размера комплекса. Согласно выражению (20), она определяется средней концентрацией частиц комплекса, т.е. параметром r_s , который слабо зависит от N [6]. Таким образом, зависимость положения плазменного резонанса Ω_{res} от N определяется сдвигом плазменной частоты $\Delta\Omega$, возникающим в результате взаимодействия плазменной моды с остальными степенями свободы фермионов комплекса. Это взаимодействие происходит преимущественно на поверхности комплекса [18]. Действительно, в системе достаточно большого размера с однородным распределением частиц электрическое поле W , возникающее при поверхностных плазменных колебаниях, является однородным внутри комплекса. Поэтому, в силу того, что дипольные матричные элементы для возбуждений внутренних степеней свободы электронов и дырок равны нулю, внутренний объем комплекса не дает вклада в матричный элемент взаимодействия W (17). Таким образом, неадиабатическое взаимодействие поверхностной моды плазменных колебаний с внутренними степенями свободы фермионов комплекса происходит преимущественно в области его границы, и влияние этого взаимодействия на оптический спектр, в частности, на сдвиг плазменной частоты, уменьшается с ростом N . В пределе большой электрон-дырочной капли частота ее поверхностных плазменных колебаний стремится к Ω_p (20).

Другим следствием взаимодействия поверхностной моды плазменных колебаний с внутренними степенями свободы фермионов комплекса является уширение линии плазменного резонанса. На рис. 2, 3 видно, что плазменные резонансы в спектрах фотопоглощения являются достаточно широкими. Ширина резонанса Γ по величине сопоставима с плазменной частотой Ω_{res} и в несколько раз больше,

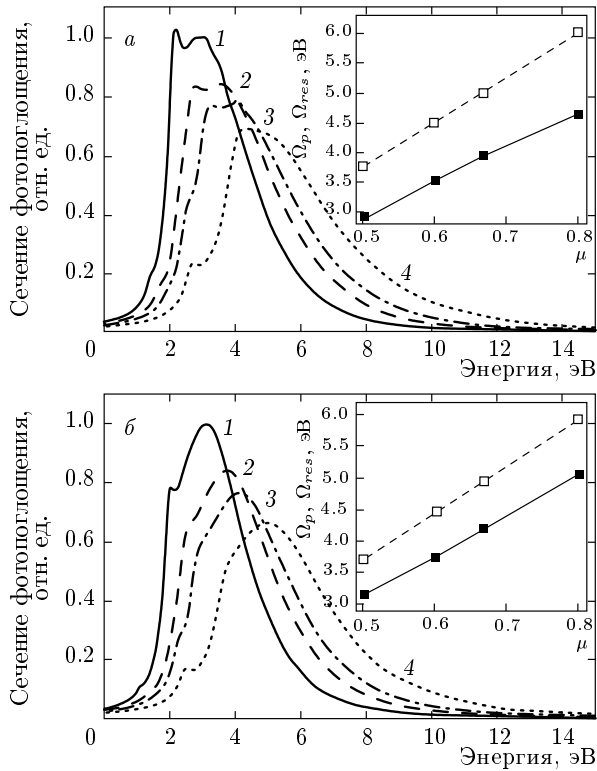


Рис. 5. Сечения фотопоглощения в окрестности дипольного резонанса для систем, содержащих $N = 20$ (а) и 40 (б) пар частиц, при различных значениях массы дырки $m_h = t_0$ (кривые 1), $m_h = 1.5t_0$ (кривые 2), $m_h = 2.0t_0$ (кривые 3), $m_h = 4.0t_0$ (кривые 4) и массе электрона $m_e = t_0$. На вкладках представлены зависимости частот Ω_{res} (■) и Ω_p (□) от приведенной массы μ

чем сдвиг резонансной частоты $\Delta\Omega$. Происходит это по той причине, что в рассматриваемых комплексах плазмонный резонанс лежит выше порога ионизации, $\Omega_{res} > I$, и механизм распада коллективных плазмонных колебаний на одночастичные возбуждения является автоионизационным. При этом большая плотность состояний сплошного спектра приводит к значительному уширению плазмонного резонанса. Аналогичная ситуация возникает в спектрах фотопоглощения молекул фуллера C_{60} [26, 27]. Напротив, в случае металлических кластеров выполняется соотношение $\Omega_{res} < I$, и линия поверхностного плазмонного резонанса оказывается достаточно узкой, $\Gamma/\Omega_{res} \sim 0.1$ [24, 25]. При этом, так же, как и $\Delta\Omega$, ширина резонансной линии уменьшается с ростом N . В рассматриваемых нами комплексах отношение Γ/Ω_{res} меняется от 0.9 при $N = 20$ до 0.6 при $N = 106$.

На рис. 5 представлена зависимость спектра фо-

топоглощения от отношения масс электронов и дырок. Расчеты выполнены для двух комплексов с $N = 20, 40$ и значений отношения масс m_h/m_e в интервале от единицы до четырех. На вставках отдельно показаны зависимости частот Ω_p, Ω_{res} от значения приведенной массы μ . В соответствии с выражением (20) плазменная частота в адиабатическом приближении $\Omega_p \propto \mu$. На рис. 5 видно, что Ω_{res} , а значит, $\Delta\Omega$, также меняются пропорционально μ . Это же, с несколько меньшей точностью, относится и к поведению ширины резонансов. Таким образом, спектр фотопоглощения меняется в зависимости от масс частиц подобным образом в соответствии с общим изменением энергетического масштаба электронно-дырочного комплекса, т. е. энергии связи одной электронно-дырочной пары $E_0 \propto \mu$. Такое поведение оптического спектра наноразмерного электронно-дырочного комплекса, содержащего всего несколько десятков пар частиц, роднит его с большими электронно-дырочными каплями.

Отметим в заключение, что, поскольку целью данной работы было исследование оптических свойств электронно-дырочных комплексов, мы ограничились анализом одной коллективной моды — поверхностных дипольных плазмонных колебаний. Поэтому мы не рассматривали процессы, связанные с возбуждением поверхностных плазмонов с угловыми моментами $l \geq 2$, а также объемных плазмонных колебаний. Наши расчеты энергетического спектра электронно-дырочного комплекса показывают наличие в нем коллективных возбуждений с энергиями в районе $\sqrt{3} \Omega_p$, соответствующих объемным плазмонным резонансам. При взаимодействии с полем электромагнитной волны вероятность возбуждения объемных плазмонных колебаний намного меньше, чем поверхностных, поэтому они не проявляются в оптическом спектре. Однако при столкновении заряженной частицы с электронно-дырочным комплексом вероятность возбуждения объемного плазмона, а также поверхностных плазмонов высшей мультипольности, оказывается при определенных углах рассеяния существенно больше, чем для рассмотренной здесь дипольной поверхностной моды [28]. Все многообразие коллективных возбуждений электронно-дырочного комплекса проявляется в его спектре энергетических потерь [29].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приближении ХФ и ПСФО были рассчитаны спектры фотопоглощения сферически-симметричных наноразмерных электронно-дырочных

комплексов, содержащих от нескольких десятков до сотни пар частиц. Было продемонстрировано, что свойства оптических спектров определяются наличием в них гигантского резонанса, связанного с возбуждением коллективных поверхностных плазмонных колебаний. Был проанализирован механизм формирования оптического спектра в области плазмонного резонанса в рамках модели коллективной плазмонной моды, взаимодействующей с внутренними степенями свободы комплекса. Было показано, что это взаимодействие определяет зависимость резонансной плазмонной частоты от размеров комплекса. Было также продемонстрировано, что изменение масс электронов и дырок приводит к простому изменению энергетического масштаба спектра пропорционально приведенной массе частиц без существенного изменения его формы.

В заключение авторы выражают благодарность за полезные обсуждения и замечания в ходе работы над этой статьей своим уважаемым коллегам, В. К. Иванову и Р. Г. Полозкову.

Работа одного из авторов (А. Н. И.) выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ 14-13-00266).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Solov'ov, V. K. Ivanov, and R. G. Polozkov, *Eur. Phys. J. D* **40**, 313 (2006).
2. П. И. Яцышин, В. К. Иванов, Р. Г. Полозков, А. В. Соловьев, Структура электрон-позитронных кластеров. Приближение Хартри–Фока, Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки № 1 (73), 9 (2009).
3. А. Н. Ипатов, В. К. Иванов, Р. Г. Полозков, *ЖЭТФ* **144**, 727 (2013).
4. G. Manfredi, P.-A. Hervieux, and F. Haas, *New J. Phys.* **14**, 07512.1-15 (2012).
5. A. E. Hunter, H. Li et al., *Nature* **506**, 471 (2014).
6. А. Н. Ипатов, Л. Г. Герчиков, *ЖЭТФ* **145**, 1 (2014).
7. В. А. Фок, *Начала квантовой механики*, Наука, Москва (1976).
8. Г. Ф. Друкарев, *Столкновения электронов с атомами и молекулами*, Наука, Москва (1978).
9. М. Я. Амусья, *Атомный фотоэффект*, Наука, Москва (1987).
10. М. Я. Амусья, В. К. Иванов, Н. А. Черепков, Л. В. Чернышева, *Процессы в многоэлектронных атомах*, Наука, Москва (2006).
11. G. F. Bertsch and R. A. Broglia, *Oscillations in Finite Quantum Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1994).
12. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
13. А. Н. Ипатов, Научно-технические ведомости СПбГПУ, Физико-математические науки № 1 (165), 60 (2013).
14. *Электронно-дырочные капли в полупроводниках*, под ред. Л. В. Келдыша, К. Д. Джеффриса, Наука, Москва (1988); L. V. Keldysh, *Sov. Phys. Usp.* **13**, 292 (1970); L. V. Keldysh, *Contemp. Phys.* **27**, 395 (1986).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989).
16. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Наука, Москва (1977).
17. C. Yannouleas and R. A. Broglia, *Ann. Phys. (NY)* **217**, 105 (1991).
18. L. G. Gerchikov, C. Guet, and A. N. Ipatov, *Phys. Rev. A* **66**, 053202.1 (2002).
19. C. Yannouleas, R. A. Broglia, M. Brack, and P. F. Bortignon, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 255 (1989).
20. L. G. Gerchikov and A. N. Ipatov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1193 (2003).
21. A. N. Ipatov, L. G. Gerchikov, and C. Guet, *J. Comp. Mat. Sci.* **35**, 347 (2006).
22. C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*, Springer-Verlag, New York (1978).
23. U. Kreibig and M. Wollmer, *Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1995).
24. M. Schmidt and H. Haberland, *Eur. Phys. J. D* **6**, 109 (1999).
25. J. Tiggesbäumker, L. Köller, H. O. Lutz, and K. H. Meiwies-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 42 (1992).
26. G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2690 (1991).
27. N. Ju, A. Bulgac, and J. W. Keller, *Phys. Rev. B* **48**, 9071 (1993).
28. L. G. Gerchikov, A. N. Ipatov, R. G. Polozkov, and A. V. Solov'ov, *Phys. Rev. A* **62**, 043201.1 (2000).
29. A. V. Verkhovtsev, A. V. Korol, A. V. Solov'ov et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 141002.1 (2012).