

09,18

Квантово-размерные состояния деформированной наносферы¹

© В.П. Дзюба, Ю.Н. Кульчин, В.А. Миличко

Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН,
Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток, Россия
E-mail: vdzyuba@iacp.dvo.ru

Теоретически проанализировано влияние деформации формы сферического нанобъекта на квантовые состояния частицы в нем. Для этого предложен функциональный метод теории возмущения формы поверхности. Метод позволяет определить влияние на квантовые характеристики заряда локализованного внутри нанобъекта широкого круга отклонений формы трехмерно ограниченного объема (нанобъекта) от начальной формы. Анализ показал, что плотность вероятности местонахождения частицы в квантово-размерных состояниях более чувствительна к возмущению формы поверхности, чем энергетический спектр и плотность квантовых состояний. Даже малые возмущения формы приводят к размазыванию плотности вероятности местонахождения частицы, снимают вырождение по магнитному квантовому числу. Наблюдается перемешивание чистых состояний, соответствующих сфере. Степень перемешивания и расщепления уровней энергии растут с увеличением квантовых чисел l и m .

Работа выполнена при поддержке программ ОФН и Президиума РАН (№ 12-I-ОФН-04, 12-I-ОФН-05, 12-I-П24-05, 12-II-УО-02-002).

1. Введение

С развитием нанотехнологий и физики наносистем и квантовых систем локализованных в объемах молекулярных размеров встает вопрос о влиянии формы и размеров нанобъектов, представляющих собой область с трехмерным ограничением объема, на квантовые состояния как свободных, так и связанных носителей заряда и зависящих от них оптических, оптоэлектронных и других характеристик материалов, приборов и устройств на их основе. Проведение как экспериментальных, так и теоретических исследований в этом направлении является сложной задачей, а незначительное их число, имеющееся в настоящее время, указывает на сильную зависимость физических свойств наночастиц, квантовых точек и материалов на их основе от их размеров и формы [1–7]. В теоретическом плане ответ на этот вопрос напрямую связан с решением фундаментальной проблемы нахождения решения задачи о квантовых состояниях системы, находящейся в потенциальной яме произвольной пространственной формы. Сложности теоретического анализа определяются тем, что он требует решение краевой задачи уравнения Шредингера для объема произвольной формы, что является одной из наиболее сложных математических проблем современной теоретической, математической и вычислительной физики. Поэтому математически корректный анализ влияния формы поверхности возможен для крайне ограниченного круга форм нанобъекта, который практически исчерпывается сферой, параллелепипедом или цилиндром. Задача еще осложняется тем, что, как правило, отсутствует зна-

ние кристаллической структуры и ее дефектов нанобъекта, которые зависят от метода получения нанобъекта и могут существенно отличаться от кристаллической структуры объемного материала. В тоже время многозначность задачи (число зарядов $\geq 10^5$ для наночастиц размером порядка десяти нанометров) и необходимость учета формы сильно ограничивает адекватность применения известных в квантовой химии приближенных и численных методов расчета электронной структуры веществ (например: SEMP — сниженный молекулярный электростатический потенциал, DFT-LDA — теория функционала плотности с приближением локальной плотности, МОТ — метод молекулярных орбиталей, ТВМ — модель слабой связи и др.). Все это делает насущным поиск методов анализа и расчета квантовых характеристик системы носителей зарядов, находящихся внутри нанобъекта. В настоящей работе предлагается теоретический анализ влияния аксиально-симметричных деформаций формы поверхности наносферы на квантовые состояния частицы внутри ее, которые можно трактовать как квантово-размерные состояния заряда внутри нанобъекта. Для анализа предложен оригинальный теоретический метод, который позволяет сравнительно просто определять влияние широкого круга отклонений формы объема нанобъекта от хорошо исследованных (например сферической) на квантомеханические состояния зарядов, локализованных внутри нанобъекта. Этот метод в отличие от известных [8–12] и др., эффективных для ограниченного круга форм поверхности (например, эллипсоида [10–12]), опирается на разложение квантовых величин в функциональный ряд по вариации формы поверхности и по сути является методом возмущения, но формы поверхности, а не энергии. Он позволяет аналитически, в отличие от используемых методов,

¹ Доклад на 3-м Симпозиуме „Полупроводниковые лазеры: физика и технология“ (Санкт-Петербург, ноябрь 2012 г.). Материалы симпозиума частично опубликованы в выпуске 10 за 2013 г.

непосредственно найти функциональную зависимость возмущения квантовой величины от изменения формы поверхности нанобъекта, что существенно облегчает анализ их связи. Под нанобъектом мы понимаем область с трехмерным ограничением объема, по сути, реализующую концепцию квантовой точки и наночастицы.

2. Идея метода

Известно [10], что среднее значение физической величины A , представляемой оператором \hat{A} квантовой системы определяется формулой

$$A = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) dV,$$

где интегрирование проводится по объему V , занимаемому системой. Волновая функция системы $\psi(\mathbf{r})$ является решением соответствующей краевой задачи для уравнения Шредингера

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}), \\ \hat{L}\psi|_{S(\mathbf{r})} &= f(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1)$$

где оператор краевых условий \hat{L} действует на поверхности объема V , описываемые функцией $S(\mathbf{r})$ с уравнением $S(\mathbf{r}) = 0$, а E — собственное значение оператора энергии \hat{H} . Функция $f(\mathbf{r})$ определяется видом краевых условий, накладываемых на волновую функцию на поверхности объема. Изменение формы или размера объема приведет к изменению собственных функций краевой задачи, спектра собственных значений оператора энергии \hat{H} и других величин. Поэтому измеряемые физические величины квантовой системы, локализованной в конечном объеме пространства, мы можем рассматривать как функционал, определенный на пространстве функций, описывающих этот объем $V(\mathbf{r})$ или форму его поверхности $S(\mathbf{r})$. Этот функционал представим в следующем виде:

$$A[V(\mathbf{r})] = \iiint_{V(\mathbf{r})} \psi(\mathbf{r})^* \hat{A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где интегрирование происходит по объему нанобъекта с поверхностью $S(\mathbf{r})$. В силу непрерывности волновой функции он является непрерывным и может быть разложен в вариационный ряд вокруг объема V_0 , с поверхностью $S_0(\mathbf{r})$ [13]

$$\begin{aligned} A[V(\mathbf{r})] &= A_0[V_0(\mathbf{r})] + \int_{V(\xi)} \frac{\delta A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi)} \Big|_{S=S_0} \delta V(\xi) d\xi \\ &+ \frac{1}{2!} \iint_{V(\xi)} \frac{\delta^2 A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi_1) \delta V(\xi_2)} \Big|_{S=S_0} \delta V(\xi_1) \delta V(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 + \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\frac{\delta A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi)}, \quad \frac{\delta^2 A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi_1) \delta V(\xi_2)}$$

— вариационные производные, взятые по вариации объема $V(\xi)$, которая может включать в себя как изменение величины объема, так и его формы, а ξ — пространственная переменная, определенная в объеме нанобъекта и на его поверхности. Для нахождения вариационных производных можно использовать следующие формулы [9]:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi)} &= \frac{dA[V(\mathbf{r})]}{dV(\xi)} \delta(\mathbf{r} - \xi), \\ \frac{\delta^2 A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi_1) \delta V(\xi_2)} &= \frac{\delta^2 A[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\xi_1) \delta V(\xi_2)} \delta(\mathbf{r} - \xi_1) \delta(\mathbf{r} - \xi_2). \end{aligned}$$

Если известна квантовая величина, соответствующая объему V_0 , которую обозначим A_0 , то используя ряд (3), можно найти поправки к A_0 , возникающие из-за отклонения формы или величины объема от V_0 . Представим волновую функцию задачи (1) и энергию системы $E[S(\mathbf{r})]$ в виде рядов по степеням малости вариации объема или формы поверхности вокруг объема V_0 с поверхностью $S_0(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^0 + \psi^1 + \psi^2 + \dots, \\ E &= E^0 + E^1 + E^2 + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

где ψ^0, E^0 — решение задачи (1) и энергия системы для поверхности $S_0(\mathbf{r})$. Используя разложения (4) и уравнение (1), мы можем найти уравнение для членов разложения волновой функции соответствующего порядка. Если оставаться в рамках первого или второго порядков малости, то уравнения для ψ^1 и ψ^2 имеют вид

$$\begin{cases} \hat{H}\psi^1 - E^0\psi^1 = E^1\psi^0, \\ \hat{L}\psi^1|_{S(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r}), \\ \hat{H}\psi^2 - E^0\psi^2 = E^1\psi^1 + E^2\psi^0, \\ \hat{L}\psi^2|_{S(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r}). \end{cases} \quad (5)$$

Решение этой задачи определяет поправку первого или второго порядка к волновой функции системы, обусловленную отклонением формы поверхности объема, в котором локализована система, от $S_0(\mathbf{r})$. Если для задачи (5) известна функция Грина $G(\mathbf{r}, \rho)$, то в случае однородных краевых условий $\hat{L}\psi|_{S(\mathbf{r})} = 0$, накладываемых на волновую функцию и ее градиент, ее решение сводится к интегрированию по объему нанобъекта. В ряде случаев, когда краевые условия не сводятся к однородным, что имеет место, например при описании электронного транспорта и влиянии окружающей среды на состояние зарядов в нанобъекте, решение задачи (5) через функцию Грина сводится к сумме интегралов по объему и поверхности нанобъекта [8, 14]. Отметим, что форма невозмущенной поверхности должна быть аксиально-симметричной для упрощения процедуры введения квантовых чисел, определяющих состояние частицы, и нахождения функции Грина, и чтобы для нее было известно решение задачи (1).

3. Спектр энергии и плотность квантово-размерных состояний

Рассмотрим важную, но далеко не простую для анализа как численно, так и аналитически задачу о влиянии геометрической формы нанобъекта на энергетический спектр и плотность квантово-размерных состояний свободных носителей заряда внутри этого объекта. Воспользуемся приближением эффективной массы и будем моделировать нанобъект потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками и формой поверхности, описываемой функцией $S(\mathbf{r})$. Эта модель достаточно адекватно описывает одиночные слабо или не взаимодействующие между собой и окружающей средой наночастицы и квантовые точки с высоким потенциальным барьером. Рассмотрим заряд в такой потенциальной яме, форму которой можно получить, варьируя вид поверхности $S_0(\mathbf{r})$ хорошо изученной потенциальной ямы. Для квантово-размерных состояний мы можем пренебречь взаимодействием зарядов между собой, предполагая отсутствие потенциала внутри ямы. Задача (1) в этом случае принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

$$\psi(\mathbf{r})|_{S(\mathbf{r})} = 0. \quad (6)$$

В соответствии с (3) для функционала энергии таких квантово-размерных состояний $E[S(\mathbf{r})]$, определенного на пространстве функций $S(\mathbf{r})$, имеем

$$E[S(\mathbf{r})] = E[S_0(\mathbf{r})] + \int_V \frac{\delta E[S(\mathbf{r})]}{\delta S(\xi)} \Big|_{S=S_0} \delta S(\xi) d\xi$$

$$+ \frac{1}{2!} \iint_V \frac{\delta^2 E[S(\mathbf{r})]}{\delta S(\xi_1) \delta S(\xi_2)} \Big|_{S=S_0} \delta S(\xi_1) \delta S(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 + \dots,$$

где V — объем нанобъекта, $\frac{\delta}{\delta S(\xi)}$ — вариационная производная, а вариация поверхности нанобъекта равна $\delta S(\xi) = S(\xi) - S_0(\xi)$. Положим, что ряд быстро сходится и принимая во внимание только два члена в разложении

$$E[S(\mathbf{r})] \approx E[S_0(\mathbf{r})] + \int_V \frac{\delta E[S(\mathbf{r})]}{\delta S(\xi)} \Big|_{S=S_0} \delta S(\xi) d\xi$$

и учитывая, что вариационная производная

$$\frac{\delta E[S(\mathbf{r})]}{\delta S(\xi)} = \frac{dE(S(\mathbf{r}))}{dS(\xi)} \delta(\mathbf{r} - \xi),$$

мы получим

$$E[S(\mathbf{r})] = E[S_0(\mathbf{r})] + \frac{dE(S(\mathbf{r}))}{dS(\mathbf{r})} \delta S(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Удобно в качестве поверхности $S_0(\mathbf{r})$ выбрать простую поверхность максимально возможной симметричной формы. Желательно, чтобы для нанобъекта такой формы был известен спектр энергии его носителей зарядов. Исходя из этих соображений, положим поверхность $S_0(\mathbf{r})$ сферической радиуса R_0 и будем использовать сферическую систему координат с началом

в центре сферы. Расстояние между центром сферы и точкой на поверхности сферы $R(\theta, \phi)$ будет удовлетворять условию $R_0^2(\theta, \phi) = R_0^2$. В таком случае вариация формы поверхности, описывающая отклонение формы нанобъекта от сферы, запишется в следующем виде: $\delta S(R, \theta, \phi) = \delta R^2(\theta, \phi) = R^2(\theta, \phi) - R_0^2$. Условие малости вариации формы поверхности требует, чтобы норма отношения $\left\| \frac{\delta R^2(\theta, \phi)}{R_0^2} \right\| \approx 1$. Известно, что энергия свободной частицы в бесконечно глубокой сферической яме $E_{n,l}^0(R_0) = \frac{\alpha_{n,l}^2 \hbar^2}{2R_0^2 \mu_{\text{ef}}}$, где $\alpha_{n,l}$ — n -й корень функции Бесселя полуцелого $(l + 1/2)$ порядка $J_{l+1/2}(x)$, т.е. $J_{l+1/2}(\alpha_{n,l}) = 0$, μ_{ef} — эффективная масса частицы. Учитывая, что в данном случае $E[S(\mathbf{r})] = E_{n,l}^0(R_0)$ и обозначая $E_{n,l}^0(R_0) = E_{n,l}^0$, из выражения (7) находим в первом порядке малости спектр энергии свободной частицы в потенциальной яме, имеющей уравнение поверхности $S(R, \theta, \phi)$,

$$E_{n,l}(\theta, \phi) \approx E_{n,l}^0 \left[1 - \frac{\delta R^2(\theta, \phi)}{R_0^2} \right]. \quad (8)$$

Если системы координат, в которых описываются движение частицы и форма поверхности нанобъекта, совпадают, то угол между радиусом-вектором, приведенным из начала координат к точке на поверхности и осью Z — угол θ , можно рассматривать как угол между вектором момента количества движения частицы и выделенным направлением в пространстве. В этом случае в выражениях для квантовых величин частицы угол θ должен квантоваться согласно выражению $\cos^2 \theta = \frac{m^2}{l(l+1)}$, где l и m — орбитальное и магнитное квантовые числа частицы.

Аналогично получим выражение для плотности квантовых состояний частиц в нанобъекте с формой поверхности $S(\mathbf{r})$,

$$N(E) = N(E)|_{S(\mathbf{r})=S_0} + \int_V \frac{\delta N(E)}{\delta S(\xi)} \Big|_{S_0} \delta S(\xi) d\xi + \dots$$

Для частиц, не находящихся в потенциальном поле, плотность квантовых состояний в единице объема,

$$N(E) = J_g \frac{4\pi P^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dP}{dE},$$

где J_g — определяет число состояний, не связанных с перемещением частицы в пространстве, P — импульс частицы. В случае электронов или дырок $J_g = 2$, $P = \sqrt{2\mu_{\text{ef}}E}$, $N(E) = \frac{\sqrt{2}\mu_{\text{ef}}^{3/2} V \sqrt{E}}{\pi^2 \hbar^3}$, где V — объем нанобъекта, μ_{ef} — эффективная масса частицы.

При малых вариациях формы объема нанобъекта для квантово-размерных состояний получаем

$$N_{n,l}(E) = \frac{\sqrt{2}\mu_{\text{ef}}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} V \sqrt{E_{n,l}^0(R_0)} \left(\frac{1}{2} + \frac{E_{n,l}(\theta, \phi)}{2E_{n,l}^0(R_0)} \right), \quad (9)$$

где n, l — главное и орбитальное квантовые числа.

Как первый пример, рассмотрим эллипсоид вращения с полуосями a и c и объемом, близким к объему сферы радиуса R_0 . Для такого эллипсои-

да $\delta R^2(\theta, \varphi) = -2\beta(\cos^2 \theta - \frac{1}{3})R_0^2$. Используя выражение (8), находим

$$E_{m,l} = E_{nl}^0 \left[1 + 2\beta \left(\frac{m^2}{l(l+1)} - \frac{1}{3} \right) \right], \quad (10)$$

где $\beta = 2\left(\frac{a-c}{a+c}\right)$.

Полученное выражение для энергии свободной частицы в эллипсоидальной потенциальной яме (10) совпадает с выражением, впервые найденным Мигдалом в 1959 г. с использованием замены координат в гамильтониане и теории возмущений [10,12]. К сожалению, подход, используемый Мигдалом эффективен для очень ограниченного круга поверхностей из-за сложности нахождения преобразования координат, которые позволяют корректно преобразовать гамильтониан задачи и воспользоваться теорией возмущения. В общем случае аксиально-симметричную поверхность можно задать выражением $R^2(\theta) = R_0^2[1 + p^2 \cos^2(k\theta)]$, где γ, k и p — числа, от значений которых, зависит величина и вид вариации сферической формы.

Пусть $\gamma = 2, k = 3$. При этом $R^2(\theta) = R_0^2[1 + p^2 \cos^2(3\theta)]$, а $\left\| \frac{\delta R^2(\mathbf{r})}{R^2} \right\| = p^2$. Можно положить $\left\| \frac{\delta R^2(\mathbf{r})}{R^2} \right\|$ равной максимальному значению величины $\frac{|\delta R^2(\mathbf{r})|}{R^2}$. Использование формулы (8) обосновано при $p^2 < 1$. Такой нанообъект имеет форму, изображенную на рис. 1, а. Для этой поверхности, выражая $\cos^2 3\theta$ через $\cos \theta$, найдем

$$E_{n,l,m} = E_{n,l}^0 \left\{ 1 - p^2 \left[4 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{3/2} - 3 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{1/2} \right]^2 \right\},$$

$$N(E)_{|S_0} = \frac{\mu^{3/2} \text{ef}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} V \sqrt{E_{n,l}^0} \times \left\{ 1 + \left[1 - p^2 \left[4 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{3/2} - 3 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{1/2} \right]^2 \right] \right\}. \quad (11)$$

Пусть уравнение формы поверхности нанообъекта имеет вид: $R^2(\theta) = R_0^2[1 + p^2 \cos^3(2\theta)]$. Нанообъект такой фор-

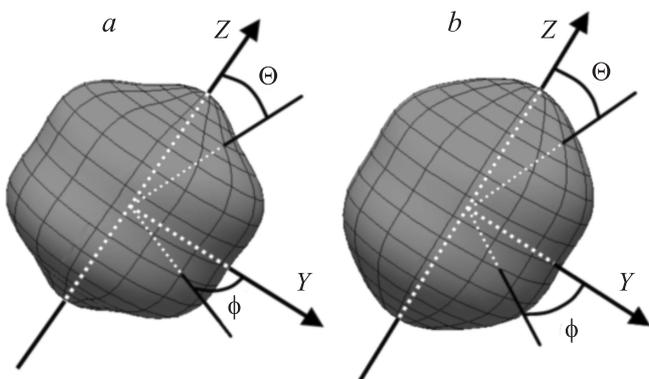


Рис. 1. *a* — 3D-вид нанообъекта с уравнением поверхности $R^2(\theta) = R_0^2[1 + p^2 \cos^2(3\theta)]$, *b* — 3D-вид нанообъекта с уравнением поверхности $R^2(\theta) = R_0^2[1 + p^2 \cos^3(2\theta)]$, $p^2 = 0, 2$.

мы представлен на рис. 1, *b*. Для него

$$E_{n,l,m} = E_{n,l}^0 \left\{ 1 - p^2 \left(\frac{2m^2}{l(l+1)} - 1 \right)^3 \right\},$$

$$N(E)_{|S_0} = \frac{\mu_{\text{ef}}^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} V \sqrt{E_{n,l}^0} \times \left\{ 1 + \left[1 - p^2 \left(\frac{2m^2}{l(l+1)} - 1 \right)^3 \right] \right\}. \quad (12)$$

4. Поправка к волновой функции

При нахождении поправки первого порядка к волновой функции частицы используем уравнение (5). Оператор энергии частицы $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta$ и уравнение (5) для поправки первого порядка малости запишется в следующем виде:

$$\Delta \psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r}) + \chi_{n,l}^2 \psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r}) = -\frac{2\mu_{\text{ef}} E_{n,l,m}^1}{\hbar^2} \psi_{n,l}^0(\mathbf{r}), \quad (13)$$

$$\psi_{|S(\mathbf{r})}^1 = 0,$$

где $\chi_{n,l}^2 = \frac{2\mu_{\text{ef}} E_{n,l}^0}{\hbar^2}$. Здесь $E_{n,l}^0 = \frac{\alpha_{n,l}^2 \hbar^2}{2R_0^2 \mu_{\text{ef}}}$, а величина $E_{n,l,m}^1$ равна поправке первого порядка малости к энергии E^0 . Для нанообъекта, изображенного на рис. 1, *a*, она определяется из выражения (11), и равна

$$E_{n,l,m}^1 = -E_{n,l}^0 p^2 \left[4 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{3/2} - 3 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{1/2} \right]^2.$$

Уравнение (13) представляет собой трехмерную пространственную форму волнового уравнения и решение задачи можно найти, используя метод функции Грина. Уравнение для функции Грина задачи (13) имеет следующий вид:

$$\Delta G(r, \rho) + \chi_{n,l}^2 G(r, \rho) = -\delta(r - \rho),$$

$$G(r, \rho)_{|S(r)} = 0,$$

решение которого хорошо известно [8,14]. Функцию Грина для области внутри нанообъекта, полученного из шара, удовлетворяющую краевым условиям задачи (13), можно найти, используя принцип отражения относительно точки пересечения прямой, соединяющей начало координат и точку с радиусом-вектором ρ внутри нанообъекта с поверхностью нанообъекта [13]. В декартовой и сферической системах координат с началом в центре шара такая функция Грина имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \rho) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\exp\{-i\chi|\mathbf{r} - \rho|\}}{|\mathbf{r} - \rho|} - \frac{\exp\{-i\chi|\mathbf{r} + \rho - 2R(\theta, \phi)\frac{\rho}{\rho}|\}}{|\mathbf{r} + \rho - 2R(\theta, \phi)\frac{\rho}{\rho}|\} \right],$$

где

$$G(\mathbf{r}, \rho)_{|\rho=R(\theta, \phi)} = 0,$$

где $R(\theta, \phi)$ — расстояние от начала координат до поверхности,

$$G(r, \rho, \theta, \theta_1, \phi, \phi_1) = \frac{\exp \left\{ -i\chi_{n,l} (r^2 + \rho^2 - 2r\rho(\cos(\phi - \phi_1) \sin \theta \sin \theta_1 + \cos \theta \cos \theta_1))^{1/2} \right\}}{4\pi (r^2 + \rho^2 - 2r\rho(\cos(\phi - \phi_1) \sin \theta \sin \theta_1 + \cos \theta \cos \theta_1))^{1/2}} - \frac{\exp \left\{ -i\chi_{n,l} (r^2 + \rho^2 + (2r\rho - 4rR(\theta_1, \phi_1)(\cos(\phi - \phi_1) \sin \theta \sin \theta_1 + \cos \theta \cos \theta_1) - 4R(\theta_1, \phi_1)(\rho - R(\theta_1\phi_1))))^{1/2} \right\}}{4\pi (r^2 + \rho^2 + (2r\rho - 4rR(\theta_1, \phi_1)(\cos(\phi - \phi_1) \sin \theta \sin \theta_1 + \cos \theta \cos \theta_1) - 4R(\theta_1, \phi_1)(\rho - R(\theta_1\phi_1))))^{1/2}}. \quad (14)$$

Использование функции Грина облегчает решение краевой задачи благодаря интегрированию по объему нанообъекта. Решения задачи (13) в декартовой и сферической системах координат соответственно запишутся в виде следующих интегралов по объему нанообъекта:

$$\psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r}) = -\iiint G(\mathbf{r}, \rho) \frac{2\mu_{ef}E_{n,l,m}^1}{\hbar^2} \psi_{n,l}^0(\rho) d\rho, \\ \psi_{n,l,m}^1(r, \theta, \phi) = -\iiint G(r, \rho, \theta, \theta_1, \phi, \phi_1) \times \frac{2\mu_{ef}E_{n,l,m}^1}{\hbar^2} \psi_{n,l}^0(\rho, \theta_1, \phi_1) \rho^2 \sin \theta_1 d\rho d\theta_1 d\phi_1. \quad (15)$$

5. Обсуждение результатов

Выражения (11) и (12) для энергии и плотности состояния свободной частицы показывают, что в отличие от сферического нанообъекта у энергии снимается вырождение по квантовому числу m , а у плотности состояний добавляется зависимость от этого числа. Связано это с уменьшением порядка симметрии вращения, а именно с переходом от сферической симметрии вращения к цилиндрической. Снятие вырождения приводит к сильному расщеплению энергетических уровней. Величина расщепления растет с увеличением квантовых чисел l и m , а его характер зависит от величины и вида вариации формы. Этот вывод согласуется с результатами работы [14], в которой указывается, что малые отклонения от сферической формы полупроводникового нанокристалла, в частности переход к эллипсоидальной форме, приводит к уменьшению вырождения состояний и уширению линий межзонных переходов. На рис. 1 приведены изображения нанообъектов радиуса R_0 при $p^2 = 0, 2$. Выражения (8) и (15) позволяют сделать оценку верхней границы отношения модулей волновых функций $\psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r})$, $\psi_{n,l}^0(\mathbf{r})$ и определить набор квантовых чисел, для которых справедливо условие малости их отношения. Используя их, находим следующее выражение для верхней границы отношения модулей поправки первого порядка к волновой функции $\psi_{n,l}^0(\mathbf{r})$:

$$\frac{|\psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r})|}{|\psi_{n,l}^0(\mathbf{r})|} \leq \frac{\alpha_{n,l}^2 |\delta R^2(\theta, \phi)|}{3R_0^2}. \quad (16)$$

Неравенство (16) можно записать в следующем виде:

$$\frac{|\psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r})|}{|\psi_{n,l}^0(\mathbf{r})|} \leq \frac{\alpha_{n,l}^2 p^2}{3},$$

где p^2 равно максимальному значению отношения $\frac{|\delta R^2(\theta, \phi)|}{R_0^2}$. Неравенство позволяет определить множество значений (спектр состояний) квантовых чисел, для которых поправка первого порядка к волновой функции будет меньше $\psi_{n,l}^0(\mathbf{r})$, т.е. выполняется условие $|\psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r})| < |\psi_{n,l}^0(\mathbf{r})|$. Этому условию будут соответствовать состояния с квантовыми числами n и l , для которых выполняется неравенство

$$\alpha_{n,l}^2 > \frac{3}{R_0^2} |\delta R^2(\theta, \phi)|, \quad (17)$$

где $\alpha_{n,l}$ — корни функции Бесселя полуцелого порядка, через которые выражается энергия свободной частицы в бесконечно глубокой сферической яме. Мы рассматриваем движение свободных зарядов, пренебрегая их взаимодействием. В этом случае на спектр квантовых чисел накладывается менее жесткое условие, чем при движении заряда в центрально-симметричном кулоновском поле, а именно: числа n и l должны быть целыми и положительными, при этом l может быть больше n , а $|m| \leq 1$.

С ростом n и l , значения величины $\alpha_{n,l}$ быстро растут и поэтому условие малости поправки первого порядка к волновой функции будет справедливо для слабозбужденных состояний, с малыми n и l . Для возбужденных состояний это условие нарушается и квантовые характеристики нанообъекта, определяемые волновой функцией носителей зарядов, будут очень чувствительны к вариации формы нанообъекта. Подставим в неравенство (17) выражение $\frac{\delta R^2(\theta, \phi)}{R_0^2}$, представленное через квантовые числа l и m , получим условие, накладываемое на значения l и m , при которых выполняется условие малости поправки первого порядка. В качестве примера рассмотрим основные состояния с наименьшими энергиями нанообъекта, изображенного на рис. 1, а. Условие малости поправки первого порядка к энергии частицы следует из выражения (14)

$$p^2 \left[4 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{3/2} - 3 \left(\frac{m^2}{l(l+1)} \right)^{1/2} \right]^2 < \frac{3}{\alpha_{n,l}^2}, \quad |m| \leq 1. \quad (18)$$

Положим $n = 1$, а $l = 1; 2$. При $m = 0$ и $l \neq 0$, $\cos^2 \theta = \frac{m^2}{l(l+1)} = 0$ и имеем тривиальный случай $E_{n,l,m}^1 = 0$ и $\psi_{n,l,m}^1(\mathbf{r}) = 0$. Если $l = 1$, $m = \pm 1$, то

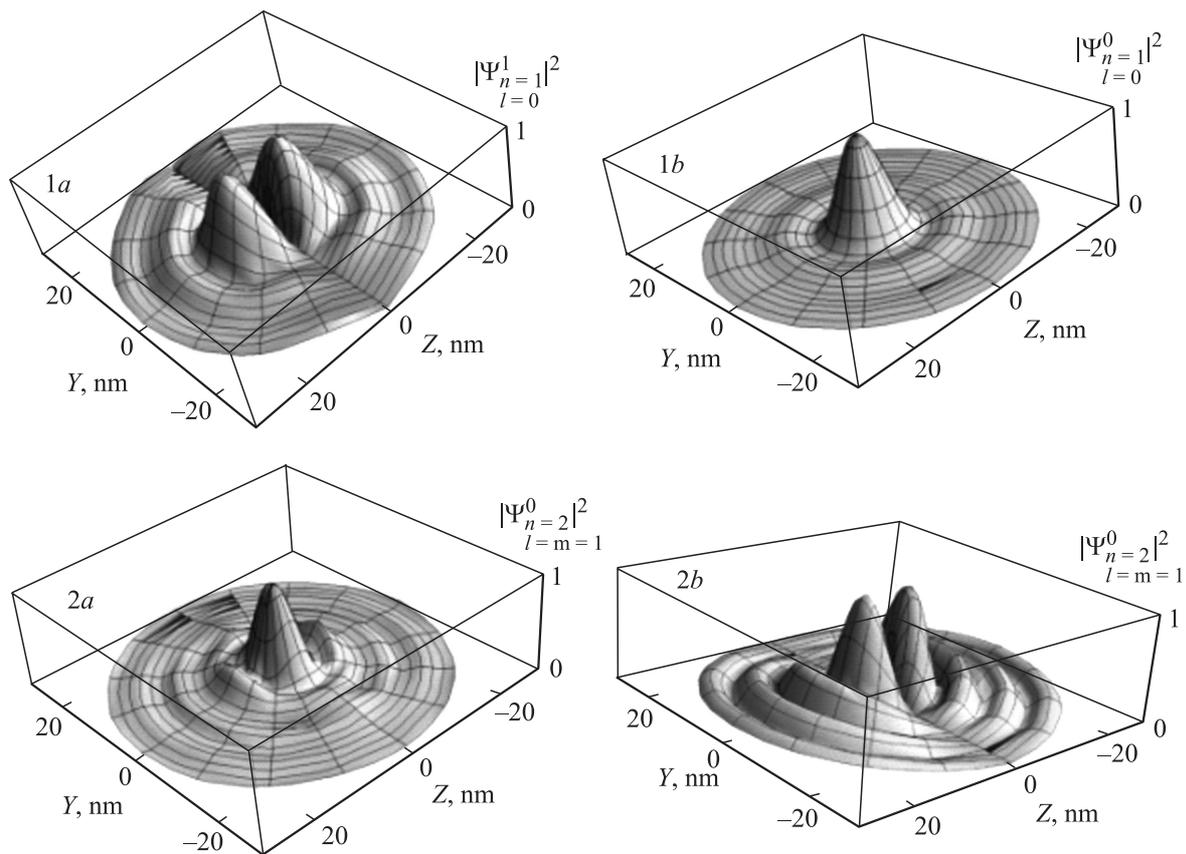


Рис. 2. Нормированные на максимальное значение квадраты модулей волновых функций квантово-размерных состояний частицы в сферическом нанобъекте, находящейся: в основном $\psi_{1,0,0}^0$ — 1a; и первом возбужденном состояниях — 1b, а также поправки первого порядка $\psi_{1,0,0}^1$, $\psi_{2,0,0}^1$ к этим волновым функциям — 2a и 2b соответственно

условие (18) выполняется при $p^2 < 0,6$, если $l = m = 0$, то при $p^2 < 0,3$. С увеличением n и l условие (18) будет выполняться при меньших значениях коэффициента возмущения формы поверхности нанобъекта p^2 .

На рис. 2 представлены нормированные на максимальное значение квадраты модулей волновых функций $\psi_{n,l}^0$ частицы (в сфере радиуса $R_0 = 25$ nm), находящейся в основном ($n = 1, l = m = 0$) и первом возбужденном состояниях ($n = 2, l = m = 1$), а так же поправки первого порядка к этим волновым функциям $\psi_{n,l,m}^1$ для нанобъекта, полученного из сферы и изображенного на рис. 1, a. Вычисления производились по выражению (15) с использованием функции Грина, представленной в (14) в плоскости YZ . Из рисунка следует, что отклонение формы от сферической приводит к перераспределению плотности вероятности локализации частицы внутри нанобъекта.

Деформация формы нанобъекта приводит к возникновению локальных максимумов вероятности местонахождения частицы в тех местах, где значения $\psi_{n,1}^0$ малы. Максимальные величины квадратов модулей связаны соотношением

$$|\psi_{n,1,m}^1(\mathbf{r})|^2 \leq \frac{\alpha_{n,1}^4}{9} p^4 |\psi_{n,1}^0(\mathbf{r})|^2.$$

При $p^2 = 0,2$ из этого соотношения находим

$$|\psi_{100}^1(\mathbf{r})|^2 \leq 0.432 |\psi_{10}^0(\mathbf{r})|^2,$$

но несмотря на то, что $E_{211}^1 < E_{211}^0$, имеем $|\psi_{211}^1(\mathbf{r})|^2 \leq 14 |\psi_{211}^0(\mathbf{r})|^2$. Полученные неравенства показывают, что волновая функция, а, следовательно, и вероятность местонахождения частицы внутри нанобъекта более чувствительны к возмущению его формы поверхности, чем энергетический спектр и плотность квантовых состояний. Пример свидетельствует о том, что нарушение сферичности формы нанобъекта приводит к перемешиванию чистых состояний, соответствующих сфере. Степень перемешивания состояний растет с увеличением квантовых чисел n и l . Чистыми остаются только состояния с нулевым магнитным, но ненулевым орбитальным квантовыми числами. В классическом представлении такие состояния соответствуют движению частицы по круговой орбите в плоскости, перпендикулярной оси симметрии вращения OZ . Очевидно, изменение плотности вероятности локализации частицы будет проявляться и в изменении квантовых характеристик нанобъекта, двух и более частичных состояний носителей зарядов, спектров экситон-поляритонных, плазмонных и экситон-фононных возбуждений, и других

величин, что скажется и на оптических, фотолуминесцентных, контактных и поверхностных свойствах наноструктур, основанных на этих нанобъектах.

6. Заключение

В заключении следует отметить, что предложенный метод позволяет сравнительно просто исследовать влияние малых возмущений формы нанобъекта на квантовые характеристики свободных носителей зарядов внутри его. В случае, если исходная форма нанобъекта была сферической или другой, для которых известна функция Грина, то задача нахождения поправок к волновым функциям сводится к интегрированию по объему нанобъекта, что в значительной степени проще, чем непосредственное решение краевой задачи. Примеры использования предложенного метода показали, что волновая функция и плотность вероятности местонахождения частицы в квантово-размерных состояниях более чувствительна к возмущению формы поверхности, чем энергетический спектр и плотность квантовых состояний. Даже малые возмущения формы приводят к размазыванию плотности вероятности местонахождения частицы, снимают вырождение по магнитному квантовому числу. Наблюдается перемешивание чистых состояний, соответствующих сфере. Степень перемешивания и расщепления уровней энергии растут с увеличением квантовых чисел l и m . Основным ограничением использования данного метода является то, что должно быть известно решение задачи с невозмущенной формой поверхности. Но варьирование сферической, цилиндрической, прямоугольной форм поверхности позволяет получать поверхности, описывающие с высокой точностью формы реальных нанобъектов.

Список литературы

- [1] C. Forestiere, G. Miano, S. Boriskina, L. Negro. *Opt. Express* **17**, 9648 (2009).
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Нанокристал. материалы. Физматлит, М.* (2001). 224 с.
- [3] K.G. Dvayan, E.M. Kazaryan, L.S. Petrosyan. *Physica E* **28**, 333 (2005).
- [4] S. Sucu, A. Mese, S. Okan. *Physica E* **40**, 2698 (2008).
- [5] Kwang-Hyon Kim, A. Hisakou, J. Herrman. *Optics* **18**, 7488 (2010).
- [6] Yu.N. Kulchin, V.P. Dzyuba, A.V. Shcherbakov. *Semicond.* **43**, 331 (2009).
- [7] Yu.N. Kulchin, V.P. Dzyuba, S.S. Voznesenskiy. *Threshold Optical Nonlinearity of Dielectric Nanocomposite*. In: *Tech. Rijeka* (2011). 278 p.
- [8] Ф.М. Морс, Г. Фешбах. *Методы теоретической физики. Т. 2.* ИИЛ, М. (1960). 886 с.
- [9] А.Б. Шмелев. *УФН* **106**, 450 (1972).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Физматлит, М.* (2002). 808 с.
- [11] A.L. Efros, A.V. Rodina. *Phys. Rev. B* **47**, 10 005 (1993).
- [12] А.Б. Мигдал. *Качественные методы в квантовой теории.* Наука, М. (1975). 335 с.
- [13] В.И. Татарский. *Распространение волн в турбулентной атмосфере.* Наука, М. (1967). 548 с.
- [14] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике.* Наука, М. (1973). 832 с.
- [15] В.П. Дзюба, А.М. Запольский. *Докл. РАН* **372**, 240 (2000).