

Р.Я. ЛЕШКО,¹ О.В. ЛЕШКО,¹ І.В. БІЛИНСЬКИЙ,^{1,2} Д.С. КАРПИН¹¹ Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, кафедра фізики та інформаційних систем
(Вул. Стрийська, 3, Дрогобич 82100)² Криворізький державний педагогічний університет, кафедра фізики
(Вул. Університетська, 54, Кривий Ріг 50086, Україна)**ЕКСИТОННІ СТАНИ У СФЕРИЧНИХ
НЕКОНЦЕНТРИЧНИХ КВАНТОВИХ ТОЧКАХ
ТИПУ ЯДРО–ОБОЛОНКА**

УДК 538.958

Теоретично досліджено електронну та екситонну структуру неконцентричних сферичних квантових точок типу ядро–оболонка CdSe/CdS , у яких ядро зміщене відносно центра оболонки. Діркові стани обчислено в рамках чотиризонної моделі Латинджера–Кона, розкладеної за базисом плоских хвиль, причому потенціал конфайнменту зі зміщеним ядром враховано безпосередньо, а екситонні стани знайдено методом конфігураційної взаємодії з урахуванням прямої кулонівської взаємодії електрон–дірка та короткодієвого обмінного доданка. Зміщення ядра знижує симетрію потенціалу конфайнменту від сферичної до аксіальної та знімає виродження крайового діркового мультиплету, зумовлюючи тонку структуру розщеплення, яка монотонно зростає зі збільшенням зміщення. Той самий механізм перебудовує і екситонний спектр: енергія основного переходу зазнає синього зсуву з наближенням ядра до межі оболонки, тоді як зумовлене обмінною взаємодією розщеплення темного та світлого станів монотонно зростає зі збільшенням зміщення. Розрахований край поглинання кількісно узгоджується з експериментально вимірним значенням. Таке узгодження досягається лише за умови врахування екситонних ефектів, оскільки саме кулонівська взаємодія електрон–дірка забезпечує червоний зсув, необхідний для узгодження теорії з експериментом. Отримані результати вказують на зміщення ядра як на ефективний структурний ступінь свободи для керування як енергією випромінювання, так і тонкою структурою екситона в колоїдних наночастинках типу ядро–оболонка.

Ключові слова: квантова точка ядро–оболонка, неконцентрична наноструктура, CdSe/CdS , тонка структура екситона, розщеплення темного та світлого станів, обмінна взаємодія електрон–дірка, гамільтоніан Латинджера–Кона, метод розкладання за плоскими хвилями.

1. Вступ

Напівпровідникові квантові точки (КТ) стали невід'ємною складовою сучасної нанофотоніки й оптоелектроніки завдяки своїм унікальним, керованим розміром оптичним та електронним властивостям. Серед розмаїття наносистем особливе місце посідають гетероструктури типу ядро–

оболонка. Можливість підбирати матеріали ядра й оболонки з різною шириною забороненої зони й різним взаємним розташуванням зон дає змогу таким КТ ефективно керувати просторовою локалізацією носіїв заряду та ймовірністю випромінювальних переходів [1–4]. Це робить їх важливими для розробки сучасних оптоелектронних пристроїв. Зокрема, архітектура ядро–оболонка є основою для створення високоефективних люмінесцентних сонячних концентраторів [1, 5, 6], оскільки забезпечує значний зсув Стокса [6], тим самим мінімізуючи втрати на повторне поглинання. Крім того, кероване просторове розділення електронно–діркової пари й зумовлене ним зменшення безвипромінювальної оже-рекомбінації від-

Цитування: Лешко Р.Я., Лешко О.В., Білинський І.В., Карпин Д.С. Екситонні стани у сферичних неконцентричних квантових точках типу ядро–оболонка. *Укр. фіз. журн.* **71**, №9, 767 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 9

крили шлях до створення надзвичайно стабільних, так званих немерехтливих світловипромінювальних діодів і надійних джерел одиничних фотонів [7].

Серед різних методів синтезу, розроблених на сьогодні, колоїдний синтез залишається одним із найуніверсальніших і широко застосовуваних способів виготовлення КТ типу ядро-оболонка. Цей хімічний підхід, зокрема в органічній фазі, успішно використовували для реалізації згаданих вище немерехтливих наноструктур [8, 9]. Наприклад, точно контролюючи осадження шарів оболонки CdS на попередньо вирощені ядра CdSe, дослідники можуть систематично керувати загальними розмірами отриманих зразків [9]. Оскільки такі КТ вирощують у колоїдних розчинах, мінімізація поверхневого натягу зазвичай зумовлює набуття ними квазісферичної форми. Проте попри поширене теоретичне припущення про досконалу просторову симетрію, реальний колоїдний синтез ще не гарантує точної концентричності ядра й оболонки. У реальних експериментальних зразках такі чинники, як нерівномірна швидкість росту оболонки, локалізовані деформації через невідповідність сталих ґратки або кінетичні флуктуації під час хімічного осадження, часто спричиняють зміщення ядра відносно геометричного центра оболонки. Отже, реальна морфологія таких синтезованих наночастинок часто відповідає неконцентричній сферичній КТ типу ядро-оболонка (НСКТЯО) [10].

На сьогодні значний обсяг теоретичних праць присвячено вивченню НСКТЯО. Для моделювання таких систем успішно застосовували різні теоретичні підходи, зокрема метод розкладання за плоскими хвилями та інші чисельні методи [10–14]. У цих дослідженнях докладно вивчено енергетичні спектри носіїв заряду під впливом зовнішніх електричного й магнітного полів, а також досліджено електронно-діркову обмінну взаємодію [15]. Проте суттєвим обмеженням цих попередніх досліджень є спрощений опис діркових станів. У них здебільшого використовували просту однозонну модель ефективної маси, повністю нехтуючи складною структурою валентної зони й властивим їй змішуванням станів важких і легких дірок. Цю принципову теоретичну прогалину можна усунути, застосувавши гамільтоніан Латинджера [16–18], зокрема в межах сферичного наближення

Бальдереші-Ліпарі [19], яке точно відтворює складну структуру валентної зони.

Крім того, хоча в попередніх працях і розраховано різні оптичні параметри і ймовірності переходів у НСКТЯО [12], у них здебільшого не враховано екситонних ефектів. У сильно обмежених наносистемах кулонівська взаємодія між електроном і діркою є досить вираженою. Нехтування утворенням екситона призводить до неповного опису оптичного відгуку й не дає змоги точно передбачити енергії зв'язку й спектри поглинання реалістичних наноструктур.

Отже, головна мета цієї роботи – розробити строгий теоретичний підхід до опису діркових станів у НСКТЯО з використанням моделі Латинджера. На основі цього підходу ми маємо на меті розрахувати енергію екситона (з урахуванням як кулонівської, так і стандартної обмінної взаємодій). Також це дослідження визначає вплив просторової неконцентричності ядра на ці фундаментальні електронні й оптичні параметри, надаючи більш реалістичну й повну картину таких асиметричних наноструктур.

2. Теоретична модель діркових станів

2.1. Геометрія наноструктури та функції форми

Розглянемо НСКТЯО, що складається з ядра радіусом r_0 , оточеного оболонкою із зовнішнім радіусом r_1 . Уся гетероструктура ядро-оболонка занурена в нескінченну об'ємну матрицю. Також припускаємо, що геометричний центр ядра зміщено від центра сферичної оболонки на відстань D уздовж напрямку z (рис. 1). Початок нашої декартової системи координат розташуємо в геометричному центрі зовнішньої оболонки. Відповідно, вектор зміщення ядра визначається як $\mathbf{D} = (0, 0, D)$, де фізична умова, за якої ядро повністю залишається всередині оболонки, має вигляд $D \leq r_1 - r_0$.

Наноструктура таким чином поділяє простір на три області з різними матеріальними параметрами: ядро $\Omega_c = \{\mathbf{r} : |\mathbf{r} - \mathbf{D}| \leq r_0\}$; оболонку $\Omega_s = \{\mathbf{r} : |\mathbf{r}| \leq r_1\} \setminus \Omega_c$ і зовнішню матрицю $\Omega_m = \mathbb{R}^3 \setminus \{\mathbf{r} : |\mathbf{r}| \leq r_1\}$. Цей поділ зручно описати двома просторовими функціями форми, кожна з яких дорівнює одиниці всередині відповідної сфери й нулю поза нею:

$$\chi_1(\mathbf{r}) = \Theta(r_1 - |\mathbf{r}|), \quad (1)$$

$$\chi_c(\mathbf{r}) = \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{D}|), \quad (2)$$

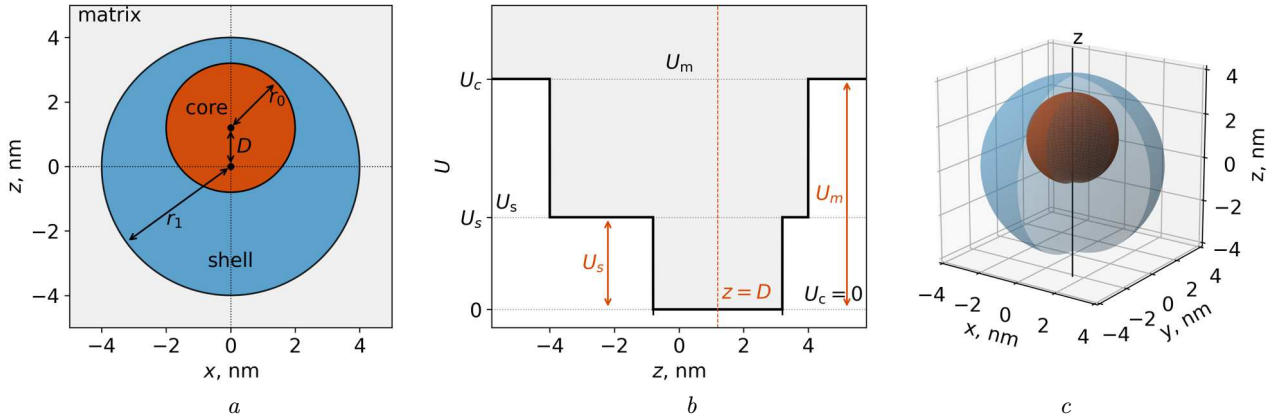


Рис. 1. Неконцентрична сферична квантова точка ядро-оболонка: переріз у площині XZ (a), потенціал конфайнменту $U(0,0,z)$ (b), тривимірне зображення з вилученою чвертю (c)

де $\Theta(x)$ – функція Хевісайда. Оскільки ядро повністю лежить всередині оболонки, ці дві функції форми є вкладеними, $\chi_c(\mathbf{r})\chi_1(\mathbf{r}) = \chi_c(\mathbf{r})$. Саме ця вкладеність дає змогу довільний кусково-сталий матеріальний параметр $f(\mathbf{r})$, який набуває значень f_c , f_s та f_m у ядрі, оболонці й матриці відповідно, записати у вигляді строго лінійної суперпозиції двох функцій форми:

$$f(\mathbf{r}) = f_m + (f_s - f_m)\chi_1(\mathbf{r}) + (f_c - f_s)\chi_c(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Перший доданок (3) задає фонове значення матриці всюди. Другий доданок підвищує параметр до значення оболонки в усьому об'ємі зовнішньої сфери. А третій доданок вносить поправку в області ядра, де параметр відрізняється від значення в оболонці. Пряма підстановка підтверджує, що (3) відтворює f_m для $\mathbf{r} \in \Omega_m$ ($\chi_1 = \chi_c = 0$), f_s для $\mathbf{r} \in \Omega_s$ ($\chi_1 = 1, \chi_c = 0$) і f_c для $\mathbf{r} \in \Omega_c$ ($\chi_1 = \chi_c = 1$). Отже, повна геометрична інформація про наноструктуру, включно з її неконцентричністю, міститься в парі функцій форми χ_1 та χ_c , тоді як матеріальні параметри задаються трьома числами f_c, f_s, f_m . Кожна залежна від положення величина моделі підпорядковується цьому єдиному правилу. Зокрема, параметри Латинджера мають вигляд

$$\gamma_1(\mathbf{r}) = \gamma_1^m + (\gamma_1^s - \gamma_1^m)\chi_1(\mathbf{r}) + (\gamma_1^c - \gamma_1^s)\chi_c(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^m + (\gamma^s - \gamma^m)\chi_1(\mathbf{r}) + (\gamma^c - \gamma^s)\chi_c(\mathbf{r}), \quad (5)$$

а розриви зон на двох гетеромежах формують тривимірний потенціал конфайнменту дірки,

$$U(\mathbf{r}) = U_m + (U_s - U_m)\chi_1(\mathbf{r}) + (U_c - U_s)\chi_c(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Тут за початок відліку обрано верх валентної зони матеріалу ядра, $U_c = 0$; U_s – розрив валентної зони на межі ядро-оболонка, а U_m – бар'єр на межі оболонка-матриця, причому $0 < U_s < U_m$. Енергії дірки відлічуємо як додатні вглиб валентної зони.

2.2. Гамільтоніан дірки

У напівпровідниках зі структурою цинкової обманки валентна зона в точці Γ є чотирикратно выродженою. Спін-орбітальна взаємодія розщеплює шестикратний p -подібний мультиплет на верхній чотирикратний мультиплет Γ_8 із повним кутовим моментом $j = 3/2$ і нижню двократну відщеплену зону Γ_7 , відокремлену величиною Δ_{so} . Оскільки Δ_{so} значно перевищує енергії конфайнменту станів, що розглядаються нижче, відщеплену зону не враховуємо, а дірку описуємо в рамках чотиризонної моделі Латинджера-Кона [16–18].

Нехтуючи гофруванням ізоенергетичних поверхонь у k -просторі, тобто використовуючи сферичне наближення Бальдереші-Ліпарі [19], замінюємо параметри Латинджера γ_2 і γ_3 одним ефективним сферичним параметром, визначеним окремо в кожній області:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{2\gamma_2(\mathbf{r}) + 3\gamma_3(\mathbf{r})}{5}. \quad (7)$$

У цьому наближенні оператор кінетичної енергії комує з оператором повного кутового моменту. Тому будь-яке порушення спектральної симетрії буде зумовлене виключно геометрією наносистеми.

Для просторово однорідного матеріалу сферичний гамільтоніан Латинджера набуває компактної форми Бальдереші–Ліпарі:

$$\hat{H}_L = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma \right) \hat{k}^2 - 2\gamma (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2 \right], \quad (8)$$

де m_0 – маса вільного електрона, $\hat{k}_\alpha = -i\partial/\partial x_\alpha$, а $\hat{J}_\alpha$ ($\alpha \in \{x, y, z\}$) – матриці 4×4 кутового моменту $3/2$. У нашій гетероструктурі, однак, γ_1 і γ залежать від положення й не комутують із $\hat{\mathbf{k}}$. Простий добуток $\gamma(\mathbf{r})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2$ не є ермітовим і не зберігає густину ймовірнісного струму на гетеромежах. Тому оператор необхідно симетризувати, що є багатозонним узагальненням рецепту Бенданієля–Дюка:

$$\hat{H}_h = \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{\alpha, \beta} \hat{k}_\alpha \hat{K}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \hat{k}_\beta + U(\mathbf{r}) \hat{I}_{4 \times 4}, \quad (9)$$

із ядром 4×4 :

$$\hat{K}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \left[\gamma_1(\mathbf{r}) + \frac{5}{2} \gamma(\mathbf{r}) \right] \delta_{\alpha\beta} - \gamma(\mathbf{r}) \{ \hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta \}, \quad (10)$$

де $\{ \hat{A}, \hat{B} \} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ – антикомутатор, а $\hat{I}_{4 \times 4}$ – одинична матриця. Ядро є симетричним, $\hat{K}_{\alpha\beta} = \hat{K}_{\beta\alpha}$, і ермітовим для будь-якого $\mathbf{r}$. Отже, $\hat{H}_h$ є ермітовим для довільних профілів $\gamma_1(\mathbf{r}), \gamma(\mathbf{r})$. Для сталих параметрів (9) точно зводиться до (8), оскільки $\sum_{\alpha, \beta} \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta \{ \hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta \} = 2\gamma(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2$. Інтегрування (9) на гетеромежі відтворює правильні умови зшивання, а саме неперервність чотирикомпонентної обвідної Ψ та узагальненого струму $\sum_\beta \hat{K}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \hat{k}_\beta \Psi$.

У базисі власних станів $|3/2, m_j\rangle$ оператора $\hat{J}_z$, впорядкованих за $m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$, гамільтоніан (9) набуває звичного вигляду Латинджера:

$$\hat{H}_h = \begin{pmatrix} \hat{P} + \hat{Q} & -\hat{S} & \hat{R} & 0 \\ -\hat{S}^+ & \hat{P} - \hat{Q} & 0 & \hat{R} \\ \hat{R}^+ & 0 & \hat{P} - \hat{Q} & \hat{S} \\ 0 & \hat{R}^+ & \hat{S}^+ & \hat{P} + \hat{Q} \end{pmatrix} + U(\mathbf{r}) \hat{I}_{4 \times 4}, \quad (11)$$

де

$$\hat{P} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_\alpha \hat{k}_\alpha \gamma_1(\mathbf{r}) \hat{k}_\alpha,$$

$$\begin{aligned} \hat{Q} &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\hat{k}_x \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_x + \hat{k}_y \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_y - 2\hat{k}_z \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_z \right], \\ \hat{R} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \hat{k}_- \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_-, \\ \hat{S} &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \left[\hat{k}_z \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_- + \hat{k}_- \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_z \right], \end{aligned} \quad (12)$$

де $\hat{k}_\pm = \hat{k}_x \pm i\hat{k}_y$. Оператори $\hat{P}$ і $\hat{Q}$ є самоспряженими, тоді як $\hat{R}$ і $\hat{S}$ – ні, і нижній трикутник матриці (11) містить їхні спряжені, які слід виписати явно:

$$\begin{aligned} \hat{R}^+ &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \hat{k}_+ \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_+, \\ \hat{S}^+ &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \left[\hat{k}_z \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_+ + \hat{k}_+ \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_z \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Рівняння (12) і (13) виводять з (10) шляхом безпосереднього обчислення антикомутаторів $\{ \hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta \}_{m_j m'_j}$. Спряжені величини отримують із елементарних правил $\hat{k}_\alpha^+ = \hat{k}_\alpha$, $\hat{k}_\pm^+ = \hat{k}_\mp$, а також з умови дійсності $\gamma(\mathbf{r})$, так що $(\hat{k}_\mu \gamma \hat{k}_\nu)^+ = \hat{k}_\nu^+ \gamma \hat{k}_\mu^+$.

2.3. Розкладання за плоскими хвилями та матричні елементи

Відповідно до методу розкладання за плоскими хвилями припускаємо, що НСКТЯО розміщено всередині великої кубічної надкомірки об'ємом $\Omega = L^3$ із періодичними граничними умовами Борна–фон Кармана. Ребро $L > 2,5 r_1 + a_b^*$ [20, 21] (де a_b^* – ефективний борівський радіус) обирають достатньо великим, щоб експоненційний хвіст діркової хвильової функції, що проникає в матрицю, повністю затухав у межах надкомірки, тому паразитна взаємодія між сусідніми періодичними образами й штучне обмеження розмірами надкомірки виявляються нехтовно малими. Чотирикомпонентну діркову обвідну функцію тоді розкладаємо за ортонормованим базисом плоских хвиль:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}, m_j} C_{\mathbf{G}, m_j} |\mathbf{G}, m_j\rangle, \\ |\mathbf{G}, m_j\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} |m_j\rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

де $m_j \in \{3/2, 1/2, -1/2, -3/2\}$. $C_{\mathbf{G}, m_j}$ – невідомі коефіцієнти, а вектори оберненої ґратки надкомірки дорівнюють

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (15)$$

Під час розрахунку базис обрізають, залишаючи лише ті $\mathbf{G}$, що задовольняють ізотропну умову:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq N_{\text{cut}}^2, \quad (16)$$

де N_{cut} – параметр збіжності. Головна перевага такого представлення полягає в тому, що граничні умови на обох гетеромежах не потрібно накладати вручну. Вони автоматично й природно враховуються за допомогою перетворення Фур'є матеріальних параметрів.

Уся побудова спирається на єдину тотожність. Для довільної функції $f(\mathbf{r})$, періодичної в межах надкомірки, матричний елемент симетризованого оператора $\hat{k}_\alpha f(\mathbf{r}) \hat{k}_\beta$ дорівнює

$$\langle \mathbf{G} | \hat{k}_\alpha f(\mathbf{r}) \hat{k}_\beta | \mathbf{G}' \rangle = G_\alpha G'_\beta \tilde{f}(\mathbf{q}), \quad \mathbf{q} = \mathbf{G} - \mathbf{G}', \quad (17)$$

де перетворення Фур'є визначене як

$$\tilde{f}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3r. \quad (18)$$

Щоб отримати (17), достатньо помітити, що $\hat{k}_\beta$, діючи праворуч на $e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}}$, дає множник G'_β , тоді як $\hat{k}_\alpha$ переносить на ліву експоненту інтегрування частини, причому поверхневий доданок зникає завдяки періодичним граничним умовам, що дає множник G_α . Таким чином некомутативність $\mathbf{k}$ і $f(\mathbf{r})$ враховується точно, без жодних наближень, і жодну похідну розривних параметрів обчислювати не потрібно. Оскільки $\hat{k}_\pm$ є простими лінійними комбінаціями $\hat{k}_x$ і $\hat{k}_y$, правило (18) поширюється на елементи (12) матриці Латинджера. Наприклад, $\langle \mathbf{G} | \hat{k}_- \gamma(\mathbf{r}) \hat{k}_- | \mathbf{G}' \rangle = G_- G'_- \tilde{\gamma}(\mathbf{q})$, де $G_\pm = G_x \pm iG_y$. Кожен оператор із (12)–(13) перетворюється, таким чином, на алгебраїчну білінійну форму пари $(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$, що й робить усю гамільтоніанову матрицю аналітичною.

Підставляючи розкладання (14) у рівняння Шредінгера $\hat{H}_h \Psi = E \Psi$, проєктуючи на базис і застосовуючи (17) до ядра (10), отримуємо алгебраїчну задачу на власні значення:

$$\sum_{\mathbf{G}', m'_j} H_{m_j m'_j}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') C_{\mathbf{G}', m'_j} = E C_{\mathbf{G}, m_j} \quad (19)$$

з матричними елементами

$$H_{m_j m'_j}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\tilde{\gamma}_1(\mathbf{q}) + \frac{5}{2} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) \right) \times$$

$$\times (\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}') \delta_{m_j m'_j} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) \times \langle m_j | \{ (\mathbf{G} \cdot \hat{\mathbf{J}}), (\mathbf{G}' \cdot \hat{\mathbf{J}}) \} | m'_j \rangle + \tilde{U}(\mathbf{q}) \delta_{m_j m'_j}, \quad (20)$$

де $\mathbf{q} = \mathbf{G} - \mathbf{G}'$, а $\tilde{\gamma}_1(\mathbf{q})$, $\tilde{\gamma}(\mathbf{q})$, $\tilde{U}(\mathbf{q})$ позначають перетворення Фур'є (18) відповідних залежних від положення величин. Рівняння (20) є точним образом гамільтоніана (9) у представленні плоских хвиль. Його ермітовість очевидна: $\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}'$ симетричне відносно $\mathbf{G} \leftrightarrow \mathbf{G}'$, антикомутатор задовольняє $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \{\hat{B}, \hat{A}\}$ й ермітовий для дійсних $\mathbf{G}$, а оскільки $\gamma(\mathbf{r})$ та $U(\mathbf{r})$ дійсні, $\tilde{\gamma}(-\mathbf{q}) = \tilde{\gamma}^*(\mathbf{q})$ і $\tilde{U}(-\mathbf{q}) = \tilde{U}^*(\mathbf{q})$. Разом це дає $H_{m_j m'_j}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = [H_{m'_j m_j}(\mathbf{G}', \mathbf{G})]^*$.

У явному вигляді (20) зберігає блокову структуру,

$$\hat{H}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \begin{pmatrix} P+Q & -S & R & 0 \\ -\bar{S} & P-Q & 0 & \bar{R} \\ \bar{R} & 0 & P-Q & S \\ 0 & \bar{R} & \bar{S} & P+Q \end{pmatrix} + \tilde{U}(\mathbf{q}) \hat{I}_{4 \times 4}, \quad (21)$$

де кожний елемент – це матричний елемент у представленні плоских хвиль відповідного оператора з (12)–(13),

$$\begin{aligned} P &= \langle \mathbf{G} | \hat{P} | \mathbf{G}' \rangle, & Q &= \langle \mathbf{G} | \hat{Q} | \mathbf{G}' \rangle, \\ R &= \langle \mathbf{G} | \hat{R} | \mathbf{G}' \rangle, & \bar{R} &= \langle \mathbf{G} | \hat{R}^\dagger | \mathbf{G}' \rangle, \\ S &= \langle \mathbf{G} | \hat{S} | \mathbf{G}' \rangle, & \bar{S} &= \langle \mathbf{G} | \hat{S}^\dagger | \mathbf{G}' \rangle, \end{aligned} \quad (22)$$

тож символи з рискою зверху є скороченим позначенням для спряжених операторів, а не для комплексного спряження. Застосовуючи тотожність (17) почленно, отримуємо ці білінійні форми у вигляді:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \tilde{\gamma}_1(\mathbf{q}) (\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}'), \\ Q(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) (G_x G'_x + G_y G'_y - 2G_z G'_z), \\ R(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) G_- G'_-, \\ \bar{R}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) G_+ G'_+, \\ S(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) (G_z G'_- + G'_z G_-), \\ \bar{S}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \tilde{\gamma}(\mathbf{q}) (G_z G'_+ + G'_z G_+). \end{aligned} \quad (23)$$

Рівняння (23) роблять структуру ермітовості цілком очевидною. Величини з верхньою рисою задовольняють

$$\begin{aligned}\bar{R}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= [R(\mathbf{G}', \mathbf{G})]^*, \\ \bar{S}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= [S(\mathbf{G}', \mathbf{G})]^*,\end{aligned}\quad (24)$$

тобто перестановка аргументів має супроводжуватися комплексним спряженням, що є образом спряжених операторів (13) у представленні плоских хвиль.

Застосовуючи означення (18) до розкладання (3), отримуємо для будь-якого параметра моделі

$$\tilde{f}(\mathbf{q}) = f_m \delta_{\mathbf{q},0} + (f_s - f_m) \tilde{\chi}_1(\mathbf{q}) + (f_c - f_s) \tilde{\chi}_c(\mathbf{q}). \quad (25)$$

Отже, вся задача зводиться до обчислення двох перетворень Фур'є $\tilde{\chi}_1(\mathbf{q})$ і $\tilde{\chi}_c(\mathbf{q})$, які обидва отримують в аналітичному вигляді.

Розгляньмо спочатку сферу радіусом R із центром у початку координат. Оскільки її функція форми залежить лише від $|\mathbf{r}|$, без втрати загальності можна вибрати $\mathbf{q}$ уздовж полярної осі, так що $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = qr \cos \theta$ коли $q = |\mathbf{q}|$. Переходячи до сферичних координат,

$$\int_{|\mathbf{r}| \leq R} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3r = \int_0^R r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{-iqr \cos \theta} \sin \theta d\theta. \quad (26)$$

Кутове інтегрування дає $\int_0^\pi e^{-iqr \cos \theta} \sin \theta d\theta = 2 \sin(qr)/(qr)$, а радіальний інтеграл $(4\pi/q) \times \int_0^R r \sin(qr) dr$ обчислюється елементарно. Звідси

$$\begin{aligned}F(q, R) &= \int_{|\mathbf{r}| \leq R} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3r = \\ &= \begin{cases} \frac{4\pi}{q^3} [\sin(qR) - qR \cos(qR)], & q \neq 0, \\ \frac{4\pi R^3}{3}, & q = 0, \end{cases}\end{aligned}\quad (27)$$

причому другий рядок отримується як границя $q \rightarrow 0$ першого і, як і повинно бути, збігається з об'ємом сфери. Функція $F(q, R)$ є дійсною і залежить лише від $|\mathbf{q}|$.

Сфера оболонки центрована відносно початку координат, тому

$$\tilde{\chi}_1(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} F(q, r_1). \quad (28)$$

Сфера ядра, натомість, центрована в точці $\mathbf{D} = (0, 0, D)$. Виконуючи заміну $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{D}$ у (18) і використовуючи теорему про зсув, отримуємо

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_c(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{D}| \leq r_0} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3r = \\ &= \frac{1}{\Omega} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{D}} \int_{|\mathbf{r}'| \leq r_0} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} d^3r' = \frac{1}{\Omega} e^{-iq_z D} F(q, r_0).\end{aligned}\quad (29)$$

Рівняння (28)–(29) становлять центральний аналітичний результат моделі. Зміщення ядра входить у формалізм виключно через фазовий множник $\exp(-iq_z D)$. Модулі фур'є-гармонік не залежать від D . Отже, уся фізика неконцентричності закодована у відносних фазах між гармоніками, що якраз і руйнує сферичну симетрію потенціалу конфайнменту й профілю ефективної маси, залишаючи їхні амплітуди незмінними. Коли $D = 0$ усі фур'є-коефіцієнти стають дійсними й парними функціями $\mathbf{q}$, а концентрична КТ ядро-оболонка відновлюється як окремий випадок тих самих формул. Границя $r_0 \rightarrow 0$, або $\gamma^c = \gamma^s$, $\gamma_1^c = \gamma_1^s$, $U_s = 0$, дає однорідну сферичну КТ. Обидві границі слугують зручним тестом чисельної реалізації.

Збираючи (25)–(29), перетворення Фур'є, що входять у матричні елементи (20), набувають аналітичного вигляду

$$\begin{aligned}\tilde{\gamma}_1(\mathbf{q}) &= \gamma_1^m \delta_{\mathbf{q},0} + \frac{1}{\Omega} [(\gamma_1^s - \gamma_1^m) F(q, r_1) + \\ &+ (\gamma_1^c - \gamma_1^s) e^{-iq_z D} F(q, r_0)],\end{aligned}\quad (30)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\gamma}(\mathbf{q}) &= \gamma^m \delta_{\mathbf{q},0} + \frac{1}{\Omega} [(\gamma^s - \gamma^m) F(q, r_1) + \\ &+ (\gamma^c - \gamma^s) e^{-iq_z D} F(q, r_0)],\end{aligned}\quad (31)$$

$$\begin{aligned}\tilde{U}(\mathbf{q}) &= U_m \delta_{\mathbf{q},0} + \frac{1}{\Omega} [(U_s - U_m) F(q, r_1) - \\ &- U_s e^{-iq_z D} F(q, r_0)],\end{aligned}\quad (32)$$

де останню рівність записано з урахуванням обраного початку відліку $U_c = 0$. Коли $\mathbf{q} = 0$ свій внесок дає символ Кронекера, і (29) дає об'єми двох сфер, $F(0, r_1) = V_1 = 4\pi r_1^3/3$ та $F(0, r_0) = V_c = 4\pi r_0^3/3$, тож діагональні гармоніки зводяться до усереднених за об'ємом надкомірки параметрів, наприклад

$$\tilde{\gamma}_1(0) = \gamma_1^m + (\gamma_1^s - \gamma_1^m) \frac{V_1}{\Omega} + (\gamma_1^c - \gamma_1^s) \frac{V_c}{\Omega}, \quad (33)$$

що усуває позірну розбіжність (29) при $q \rightarrow 0$ і слугує додатковою перевіркою узгодженості побудови.

Слід зробити зауваження щодо параметрів Латинджера матриці. Широкозонна матриця не має структури валентної зони, яку можна було б описати тим самим мультиплетом Γ_8 , і її параметри Латинджера, строго кажучи, не визначені. Тому покладемо $\gamma_1^m = 1$ і $\gamma^m = 0$, що зводить ядро (10) у матриці до $\hat{K}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \hat{I}_{4 \times 4}$, тобто до вільної частинки масою m_0 у бар'єрі U_m . Такий вибір фізично обґрунтований, оскільки високий бар'єр утримує дірку майже повністю в межах гетероструктури, тому деталі дисперсії в матриці неважливі, тоді як чотири компоненти обвідної розщеплюються в бар'єрі й затухають як $\exp(-\sqrt{2m_0(U_m - E)}r/\hbar)$, як і має бути.

3. Теоретична модель електронних станів

Опис екситона потребує також і електронних станів. Зона провідності досліджуваних матеріалів є невідродженою та ізотропною поблизу точки Γ , тому електрон адекватно описується однозонним наближенням ефективної маси з гамільтоніаном у формі Бенданієля-Дюка,

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \left[\frac{1}{m_e^*(\mathbf{r})} \nabla \right] + U_e(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \hat{k}_{\alpha} \frac{1}{m_e^*(\mathbf{r})} \hat{k}_{\alpha} + U_e(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (34)$$

Як обернена ефективна маса $1/m_e^*(\mathbf{r})$, так і потенціал конфайнменту електрона $U_e(\mathbf{r})$ є кусково-сталими й тому підпорядковані тому самому розкладанню (3). Розкладаючи електронну обвідну за скалярним базисом плоских хвиль, $\psi(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$, і застосовуючи ту саму тожність (18), отримуємо матричні елементи в замкненому аналітичному вигляді,

$$H_e(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}') \tilde{\eta}(\mathbf{q}) + \tilde{U}_e(\mathbf{q}), \quad (35)$$

де $\tilde{\eta}(\mathbf{q})$ і $\tilde{U}_e(\mathbf{q})$ визначаються (25) з тими самими функціями (29) і (30). Таким чином, електронну й діркову задачі розв'язують однаковим способом, і вони мають спільні аналітичні перетворення Фур'є. Докладно електронні стани в НСКТЯО обчислено й проаналізовано в [11, 12]. Єдина відмінність – скалярна, а не чотирикомпонентна структура базису. Електронні рівні $E_{\mu}^{(e)}$ і коефіцієнти

$A_{\mathbf{G}}^{(\mu)}$, отримані з (35), слугують разом із дірковими станами одночастинковим базисом для екситонної задачі, дослідженої нижче.

4. Теоретична модель екситонних станів

4.1. Гамільтоніан екситона

Одночастинкові спектри, отримані в розд. 2 і 3, описують електрон і дірку, які не взаємодіють між собою. Проте в сильно обмеженому нанокристалі кулонівське притягання між фотонародженими носіями порівнянне за величиною з енергіями конфайнменту й не може розглядатись як слабке збурення, тоді як короткодійна електронно-діркова обмінна взаємодія, хоча й значно менша за величиною, є єдиним доданком, що знімає спінове виродження пари й тому визначає, які з екситонних рівнів є оптично активними. Обидва доданки необхідно враховувати, і обидва додаються до суми одночастинкових гамільтоніанів:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + \hat{V}_C(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + \hat{H}_{\text{exch}}, \quad (36)$$

де $\hat{H}_e$ визначено рівнянням (34), а $\hat{H}_h$ – рівнянням (9). Прямий кулонівський доданок дорівнює

$$\hat{V}_C(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (37)$$

де ϵ – ефективна статична діелектрична стала гетероструктури. Оскільки ядро й оболонка виготовлені з різних матеріалів, для ϵ беремо усереднення за об'ємом нанокристала, зважене за двома областями,

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\epsilon_c V_c + \epsilon_s (V_1 - V_c)}{V_1}, \\ V_c &= \frac{4\pi r_0^3}{3}, \quad V_1 = \frac{4\pi r_1^3}{3}, \end{aligned} \quad (38)$$

де використано ті самі два об'єми, що вже з'являлися в границі $\mathbf{q} = 0$ (33) перетворень Фур'є. Таке спрощення виправдане тим, що повністю послідовний врахування залежної від положення $\epsilon(\mathbf{r})$ вимагав би розв'язання рівняння Пуассона з поляризаційними зарядами, індукованими на обох гетеромежах, що виходить за межі цієї роботи. Крім того, ми розглядаємо такі КТ, для яких різниця діелектричних сталей є невеликою.

Обмінний доданок потребує ретельнішого підходу, ніж в однозонному описі. Оскільки дірку описано в рамках чотиризонної моделі Латинджера,

вона має кутовий момент $j = 3/2$, а не спіні $1/2$, тому електронно-діркова обмінна взаємодія не має вигляду синглет-триплетної $(\hat{\sigma}_e \cdot \hat{\sigma}_h)$ взаємодії. Короткодійна обмінна взаємодія між електроном Γ_6 і діркою Γ_8 натомість є стандартним контактним оператором [22]:

$$\hat{H}_{\text{exch}} = -\frac{2}{3}\varepsilon_{\text{exch}}(\mathbf{r}_e) a_0^3 \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) (\hat{\sigma} \times \hat{\mathbf{J}}), \quad (39)$$

де $\hat{\sigma}$ – матриці Паулі, що діють на спіні електрона, $\hat{\mathbf{J}}$ – ті самі матриці 4×4 кутового моменту $3/2$, що формують ядро (10) Латинджера, a_0 – стала ґратки, а $\varepsilon_{\text{exch}}$ – об'ємна обмінна стала екситона. δ -функція відображає короткодійний характер обмінної взаємодії, масштаб якої визначається розміром елементарної комірки. Оскільки $\varepsilon_{\text{exch}}$ помітно відрізняється в ядрі та оболонці, ми залишаємо цю величину залежною від положення; оскільки вона є кусково-сталою, для неї застосовне те саме розкладання (3), що й для будь-якого іншого параметра моделі,

$$\varepsilon_{\text{exch}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{exch}}^m + (\varepsilon_{\text{exch}}^s - \varepsilon_{\text{exch}}^m) \chi_1(\mathbf{r}) + (\varepsilon_{\text{exch}}^c - \varepsilon_{\text{exch}}^s) \chi_c(\mathbf{r}), \quad (40)$$

тож її перетворення Фур'є знову задається в аналітичному вигляді формулами (25), (28) і (29).

4.2. Базис екситона та хвильова функція

Одночастинковий гамільтоніан (34) електрона не містить спін-орбітальної взаємодії, тому кожний електронний рівень $E_\mu^{(e)}$ з обвідною $\psi_\mu(\mathbf{r}_e)$ є двократно виродженим за спіновою проекцією $s_z = \pm 1/2$, а просторова й спінова змінні електрона факторизуються. Дірка, навпаки, не є добутком обвідної і спінора, оскільки стан ν , отриманий діагоналізацією (20), є нерозкладним чотириккомпонентним об'єктом

$$\begin{aligned} \Psi_\nu(\mathbf{r}_h) &= \sum_{m_j} \Psi_{\nu, m_j}(\mathbf{r}_h) |3/2, m_j\rangle, \\ \Psi_{\nu, m_j}(\mathbf{r}_h) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}, m_j}^{(\nu)} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_h}, \end{aligned} \quad (41)$$

у якому блохівський індекс m_j невіддільно пов'язаний із просторовою залежністю через коефіцієнти плоских хвиль $C_{\mathbf{G}, m_j}^{(\nu)}$. Це принципова структурна відмінність від однозонного опису, яка виявляється на кожному наступному кроці.

Отже, невзаємодійні електронно-діркові конфігурації $|\mu s_z\rangle \otimes |\nu\rangle$ утворюють природний базис екситонної задачі, і хвильова функція екситона є повним розкладанням конфігураційної взаємодії

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{ex}}^{(n)}(\mathbf{r}_e, \sigma_e; \mathbf{r}_h) &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{s_z} C_{\mu s_z, \nu}^{(n)} \times \\ &\times \psi_\mu(\mathbf{r}_e) |s_z\rangle \otimes \Psi_\nu(\mathbf{r}_h), \end{aligned} \quad (42)$$

або

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{ex}}^{(n)} &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{s_z, m_j} C_{\mu s_z, \nu}^{(n)} \psi_\mu(\mathbf{r}_e) \times \\ &\times \Psi_{\nu, m_j}(\mathbf{r}_h) |s_z\rangle |3/2, m_j\rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

Коефіцієнти $C_{\mu s_z, \nu}^{(n)}$ не мають індексу m_j : розподіл дірки за чотирма блохівськими компонентами вже визначений одночастинковим станом ν . Якщо враховано N_e електронних і N_h діркових рівнів, розмірність екситонної матриці дорівнює $2N_e N_h \times 2N_e N_h$.

Проектуючи (36) на цей базис, отримуємо вікову задачу

$$\sum_{\mu' s'_z \nu'} H_{\mu s_z \nu, \mu' s'_z \nu'}^{\text{ex}} C_{\mu' s'_z, \nu'}^{(n)} = E_n C_{\mu s_z, \nu}^{(n)}, \quad (44)$$

де

$$\begin{aligned} H_{\mu s_z \nu, \mu' s'_z \nu'}^{\text{ex}} &= (E_\mu^{(e)} + E_\nu^{(h)}) \delta_{\mu \mu'} \delta_{\nu \nu'} \delta_{s_z s'_z} + \\ &+ W_{\mu \nu, \mu' \nu'} \delta_{s_z s'_z} + K_{\mu s_z \nu, \mu' s'_z \nu'}^{\text{exch}}. \end{aligned} \quad (45)$$

Перший доданок є діагональним і містить одночастинкові спектри з розд. 2 і 3. Другий доданок, кулонівська взаємодія, діє лише на просторові координати й тому є діагональним за спіном електрона, проте зв'язує різні конфігурації (μ, ν) . Третій доданок є єдиним, що зміщує спінові канали. У двох наступних підрозділах W і K^{exch} зведено до виразів через коефіцієнти плоских хвиль.

4.3. Матричні елементи кулонівської взаємодії

Оскільки надкомірка є періодичною, кулонівське ядро розкладають у той самий дискретний ряд Фур'є, що й будь-яку іншу величину моделі,

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}} \frac{4\pi}{p^2} e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)}, \\ \hat{V}_C &= -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon \Omega} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{p^2} e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)}, \end{aligned} \quad (46)$$

де $\mathbf{p}$ пробігає обернену ґратку надкомірки, а $p = |\mathbf{p}|$. Доданок $\mathbf{p} = 0$ виключається, оскільки він описує взаємодію двох однорідних зарядових густин і точно компенсується нейтралізуювальним фоном, як і має бути для електрично нейтральної електронно-діркової пари.

Із структури (46) видно, що потрібні лише матричні елементи $e^{\mp i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$ між одночастинковими станами, тобто густини переходів в оберненому просторі. Для електрона й дірки вони мають вигляд

$$\begin{aligned}\rho_{\mu\mu'}^{(e)}(\mathbf{p}) &\equiv \langle \psi_\mu | e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} | \psi_{\mu'} \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{G}} (A_{\mathbf{G}}^{(\mu)})^* A_{\mathbf{G}+\mathbf{p}}^{(\mu')}, \\ \rho_{\nu\nu'}^{(h)}(\mathbf{p}) &\equiv \langle \Psi_\nu | e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} | \Psi_{\nu'} \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \sum_{m_j} (C_{\mathbf{G},m_j}^{(\nu)})^* C_{\mathbf{G}+\mathbf{p},m_j}^{(\nu')}.\end{aligned}\quad (47)$$

Ці рівняння отримують, підставляючи розкладання за плоскими хвилями (14) і (41) і використовуючи ортогональність $\Omega^{-1} \int_{\Omega} e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G}-\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}} d^3r = \delta_{\mathbf{G}',\mathbf{G}+\mathbf{p}}$, що згортає подвійну суму за оберненою ґраткою в одинарну. Зауважмо, що діркову густину в (47) підсумовано за m_j . Кулонівський оператор пропорційний одиничній матриці в блохівському підпросторі й не змінює блохівського індексу. Обидві густини задовольняють

$$\rho_{\alpha\beta}^{(i)}(-\mathbf{p}) = [\rho_{\beta\alpha}^{(i)}(\mathbf{p})]^*, \quad i = e, h, \quad (48)$$

тож зберігати потрібно лише половину оболонки значень $\mathbf{p}$.

Об'єднуючи рівняння (46)–(47) і враховуючи, що електрон і дірка поглинають протилежні імпульси $\mp \hbar\mathbf{p}$, шестивимірний інтеграл прямої кулонівської взаємодії зводиться до одинарної дискретної згортки за оберненою ґраткою

$$W_{\mu\nu,\mu'\nu'} = -\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon\Omega} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{p^2} \rho_{\mu\mu'}^{(e)}(\mathbf{p}) \rho_{\nu\nu'}^{(h)}(-\mathbf{p}). \quad (49)$$

Ермітовість, $W_{\mu\nu,\mu'\nu'} = [W_{\mu'\nu',\mu\nu}]^*$, впливає безпосередньо з рівняння (48) разом із парністю $1/p^2$. Таким чином, шестивимірне чисельне інтегрування ніколи не виконується. Уся кулонівська задача розв'язується алгебраїчно через коефіцієнти плоских хвиль, так само як і одночастинкова задача.

4.4. Матричні елементи обмінної взаємодії

Обмінний оператор (39) факторизується на спінову й просторову частини. Підставляючи рівнян-

ня (39) і (43) та інтегруючи δ -функцію, що згортає шестивимірний інтеграл на діагональ $\mathbf{r}_e = \mathbf{r}_h = \mathbf{r}$, отримуємо

$$K_{\mu s_z \nu, \mu' s'_z \nu'}^{\text{exch}} = -\frac{2}{3} a_0^3 \sum_{m_j, m'_j} \langle s_z, m_j | \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{J}} | s'_z, m'_j \rangle I_{\mu\nu, \mu'\nu'}^{m_j m'_j}, \quad (50)$$

де інтеграл перекриття чотирьох хвильових функцій, зважений залежною від положення обмінною сталою, дорівнює

$$\begin{aligned}I_{\mu\nu, \mu'\nu'}^{m_j m'_j} &= \int_{\Omega} \varepsilon_{\text{exch}}(\mathbf{r}) \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_{\mu'}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu, m_j}^*(\mathbf{r}) \times \\ &\times \Psi_{\nu', m'_j}(\mathbf{r}) d^3r.\end{aligned}\quad (51)$$

На відміну від кулонівської густини (47), діркові індекси m_j та m'_j тут не підсумовуються. Оператор $\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$ є недіагональним у блохівському підпросторі, і саме ця недіагональність змінює чотири діркові компоненти з двома спіновими станами електрона.

Щоб обчислити рівняння (51), введемо роздільну за m_j густину переходів дірки,

$$\begin{aligned}\rho_{\nu\nu'}^{(h), m_j m'_j}(\mathbf{p}) &= \sum_{\mathbf{G}} (C_{\mathbf{G}, m_j}^{(\nu)})^* C_{\mathbf{G}+\mathbf{p}, m'_j}^{(\nu')}, \\ \rho_{\nu\nu'}^{(h)}(\mathbf{p}) &= \sum_{m_j} \rho_{\nu\nu'}^{(h), m_j m_j}(\mathbf{p}),\end{aligned}\quad (52)$$

де друге співвідношення показує, що кулонівська густина (48) є просто її слідом. Добутки двох обвідних тоді є звичайними рядами Фур'є, породженими цими густинами,

$$\begin{aligned}\psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_{\mu'}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}} \rho_{\mu\mu'}^{(e)}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}, \\ \Psi_{\nu, m_j}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\nu', m'_j}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}} \rho_{\nu\nu'}^{(h), m_j m'_j}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}},\end{aligned}\quad (53)$$

і, підставляючи ці вирази разом з оберненим перетворенням $\varepsilon_{\text{exch}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\varepsilon}_{\text{exch}}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ у (51) та інтегруючи, отримуємо

$$\begin{aligned}I_{\mu\nu, \mu'\nu'}^{m_j m'_j} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{p}} \tilde{\varepsilon}_{\text{exch}}(\mathbf{q}) \rho_{\mu\mu'}^{(e)}(\mathbf{p}) \times \\ &\times \rho_{\nu\nu'}^{(h), m_j m'_j}(-\mathbf{q} - \mathbf{p}).\end{aligned}\quad (54)$$

Три множники відповідають балансу імпульсу $\mathbf{q} + \mathbf{p} + (-\mathbf{q} - \mathbf{p}) = 0$. Неоднорідність обмінної сталої забезпечує передавання імпульсу $\mathbf{q}$, тоді як

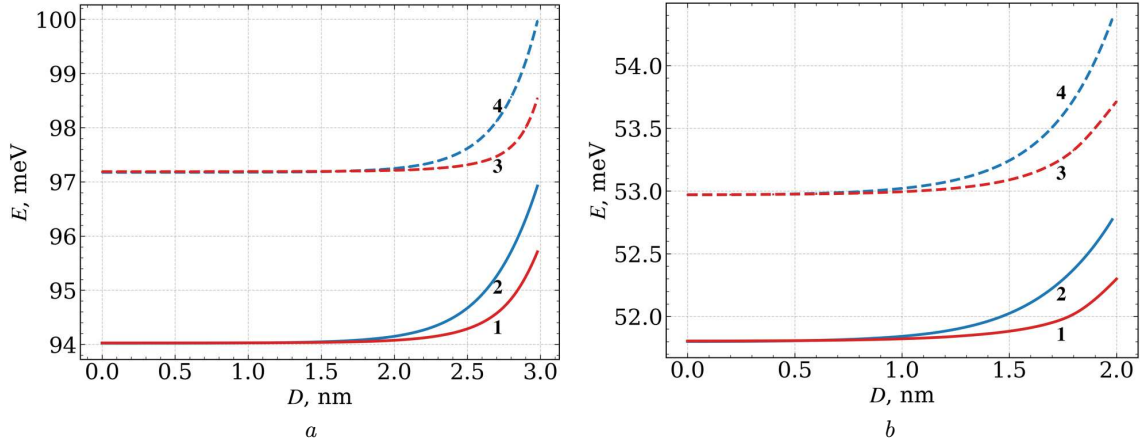


Рис. 2. Залежність двох найнижчих діркових мультиплетів від зміщення ядра D для НСКТЯО CdSe/CdS із фіксованим радіусом оболонки $r_1 = 5$ нм: радіус ядра $r_0 = 2$ нм (а); радіус ядра $r_0 = 3$ нм (б). Криві 1, 2 відповідають основному мультиплету, криві 3, 4 – першому збудженому. У межах кожного мультиплету криві 1 і 3 – це стани з $|F_z| = 3/2$, криві 2 і 4 – стани з $|F_z| = 1/2$. Кожна крива є крамерсовим дублетом, тож чотири криві представляють вісім діркових станів. Коли $D = 0$ криві кожної пари зливаються, відновлюючи чотирикратно вироджений мультиплет концентричної структури

електрон і дірка обмінюються імпульсом $\mathbf{p}$. Для однорідної обмінної сталої $\varepsilon_{\text{exch}}(\mathbf{q}) = \varepsilon_{\text{exch}}\delta_{\mathbf{q},0}$, і (54) зводиться до одинарної згортки, формально ідентичної кулонівському виразу (49), але з ядром $1/p^2$, замініним на одиницю, і зі збереженням доданком $\mathbf{p} = 0$,

$$I_{\mu\nu,\mu'\nu'}^{m_j m'_j} = \frac{\varepsilon_{\text{exch}}}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}} \rho_{\mu\nu'}^{(e)}(\mathbf{p}) \rho_{\nu\nu'}^{(h),m_j m'_j}(-\mathbf{p}). \quad (55)$$

Залишається визначити спіновий множник у (50). У добутковому базисі $|s_z\rangle|3/2, m_j\rangle$ оператор

$$\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{J}} = \hat{\sigma}_z \hat{J}_z + \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_+ \hat{J}_- + \hat{\sigma}_- \hat{J}_+), \quad (56)$$

$$\hat{\sigma}_{\pm} = \hat{\sigma}_x \pm i\hat{\sigma}_y, \quad \hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y,$$

є матрицею 8×8 , ненульові елементи якої зв'язують канали з $s_z + m_j = s'_z + m'_j$, тобто зберігають проекцію повного кутового моменту пари. Усі матричні елементи (50) є числами, тому K^{exch} отримують із (56) скінченням 4×4 згортанням інтегралів перекриття (54) із числовою матрицею 8×8 .

5. Результати

Розрахунки виконано для НСКТЯО, зануреної в нескінченну матрицю. Зміщення ядра змінювали в усьому фізично допустимому діапазоні $0 \leq D \leq r_1 - r_0$. Використано такі матеріальні параметри [23, 24]. Для ядра $\gamma_1^c = 3,265 m_0$, $\gamma_2^c = 1,162 m_0$,

$\gamma_3^c = 1,443 m_0$ [23], що за формулою (7) дає сферичний параметр $\gamma^c = 1,331 m_0$. Для оболонки $\gamma_1^s = 2,10 m_0$, $\gamma_2^s = 0,70 m_0$, $\gamma_3^s = 0,90 m_0$, звідки $\gamma^s = 0,82 m_0$. Для матриці покладаємо $\gamma_1^m = 1$ і $\gamma^m = 0$ із причин, обговорених у розд. 2.3. За початок відліку обрано верх валентної зони CdSe, $U_c = 0$. Розрив валентної зони на межі ядро-оболонка становить $U_s = 450$ меВ, що узгоджується з різницею ширин заборонених зон об'ємних матеріалів $\Delta E_g \approx 750$ меВ і розривом зони провідності $\approx 0,3$ еВ, отриманими для гетероструктур CdSe/CdS [25, 27], а бар'єр на межі оболонка-матриця становить $U_m = 4000$ меВ. Статичні діелектричні сталі, що входять в ефективне значення (38), дорівнюють $\varepsilon_c = 5,8$ і $\varepsilon_s = 5,5$ [24–27]. Оскільки такі КТ вирощують методом колоїдного синтезу, навколишньою матрицею є неполярний органічний розчинник зі значно меншою діелектричною сталою ($\varepsilon_m \approx 2,4$ для толуєну [28]). Ця величина не входить у (38), оскільки екситон майже повністю утримується в межах гетероструктури високим бар'єром U_m , тому усереднення за об'ємом у (38) обмежене ядром і оболонкою.

Спочатку розраховано залежність енергії дірки від положення ядра для різних розмірів ядра коли радіус оболонки фіксований (рис. 2). Оскільки в сферичному наближенні (7) оператор кінетичної енергії комутує з повним кутовим момен-

том, діркові стани зручно класифікувати за оператором повного кутового моменту $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{J}}$, де $\hat{\mathbf{L}}$ – кутовий момент, пов'язаний з обвідною, а $\hat{\mathbf{J}}$ – оператор спіну $3/2$. Для концентричної структури ($D = 0$) потенціал конфайнменту (6) є сферично симетричним, F і його проекція F_z – відповідають інтегралам руху, і кожен рівень із заданим $F \in (2F + 1)$ -кратно виродженим. Зміщення ядра вздовж осі z знижує симетрію від сферичної до аксіальної. F перестає зберігатись, тоді як проекція $F_z = m_j + m$ (де m – азимутальне число компоненти обвідної з блохівським індексом m_j) залишається інтегралом руху для довільного D . Оскільки F_z є напівцілим, інваріантність відносно обернення часу гарантує крамерсове виродження $E(F_z) = E(-F_z)$, тому стани можна позначати через $|F_z|$, і кожен рівень залишається принаймні двократно виродженим для будь-якого зміщення ядра. Для $D = 0$ потенціал конфайнменту є сферично симетричним, тому криві 1 і 2 на рис. 2 починаються зі спільної енергії, і криві 3 та 4 так само збігаються. Точний збіг гілок у концентричній границі є прямим наслідком сферичної симетрії і водночас слугує внутрішньою перевіркою узгодженості чисельного методу.

Зміщення ядра знижує симетрію до аксіальної. Проекція F_z залишається інтегралом руху, проте виродження за її модулем знімається, і кожен чотирикратний мультиплет розщеплюється на два крамерсові дублети, $|F_z| = 3/2$ та $|F_z| = 1/2$. Крамерсове виродження зберігається для довільного D .

Розщеплення сильно нелінійно залежить від D . До $D \approx 1,5$ нм для $r_0 = 2$ нм (і $D \approx 1,0$ нм для $r_0 = 3$ нм) гілки залишаються практично невідмінними, і лише коли ядро наближається до межі оболонки, розщеплення починає швидко зростати, досягаючи $\approx 1,2$ меВ для основного мультиплету й $\approx 1,5$ меВ для збудженого, коли зміщення максимальне $D = r_1 - r_0 = 3$ нм (рис. 2, а). Така поведінка відображає той факт, що дірка, локалізована переважно в ядрі, лише слабо чутлива до положення віддаленої межі. Збурення стає помітним, коли товщина оболонки з боку зміщення стає порівнянною з глибиною проникнення діркової хвильової функції в бар'єр. Збуджений мультиплет розщеплюється сильніше, ніж основний, оскільки його обвідна поширюється далі до межі оболонки і тому раніше стає чутливою до індукованої анізотропії.

Водночас усі гілки зсуваються вгору зі збільшенням D , відображаючи посилення конфайнменту. Порівняння двох панелей виявляє очікувану залежність від розміру. Збільшення радіуса ядра з 2 до 3 нм знижує абсолютні енергії майже вдвічі і зменшує розщеплення за максимально допустимого зміщення з $\approx 1,2$ до $\approx 0,5$ меВ, оскільки більше ядро залишає тоншу оболонку й, відповідно, менший діапазон доступних зміщень.

Аналогічні розрахунки можна виконати для електронних станів. У межах однозонного наближення ефективної маси (34) зона провідності є невідродженою та ізотропною поблизу точки Г, тому електронна обвідна є скалярним, а не чотирикратним об'єктом. Отже, електронні рівні не мають аналога розщеплення за F_z , обговореного вище. Кожен рівень залишається двократно виродженим за спіноювою проекцією $s_z = \pm 1/2$ для довільного зміщення ядра, проте існує розщеплення за азимутальним квантовим числом m_l [11, 12], а вплив неконцентричності зводиться до монотонного зсуву рівнів. Докладний розрахунок і аналіз електронного енергетичного спектра в НСКТЯО, включно з його залежністю від зміщення ядра та геометричних параметрів гетероструктури, виконано в [11, 12], тому ми не відтворюємо його тут і використовуємо отримані там електронні рівні й хвильові функції.

Маючи обидва одночастинкові спектри, можна перейти до екситонної задачі. Отримані вище електронні й діркові стани входять до конфігураційного базису (42) повного екситонного гамільтоніана (36). Слід підкреслити, що описане вище розщеплення діркових мультиплетів не переноситься безпосередньо на екситонний спектр. Кулонівська взаємодія змінює конфігурації електронів і дірок, тоді як обмінний оператор (39) додатково зв'язує чотири діркові компоненти з двома спіновими станами електрона, тож отримані екситонні рівні класифікують за проекцією повного кутового моменту електронно-діркової пари.

Для екситонного розрахунку геометрію фіксували коли радіус ядра $r_0 = 1,3$ нм і зовнішній радіус оболонки $r_1 = 2,6$ нм. Ці розміри обрано для відтворення зразка S5 CdSe/CdS з експериментального дослідження [9], щоб отримані спектри можна було безпосередньо зіставити з виміряними даними. У концентричній границі це відповідає товщині оболонки $r_1 - r_0 = 1,3$ нм, тож фізи-

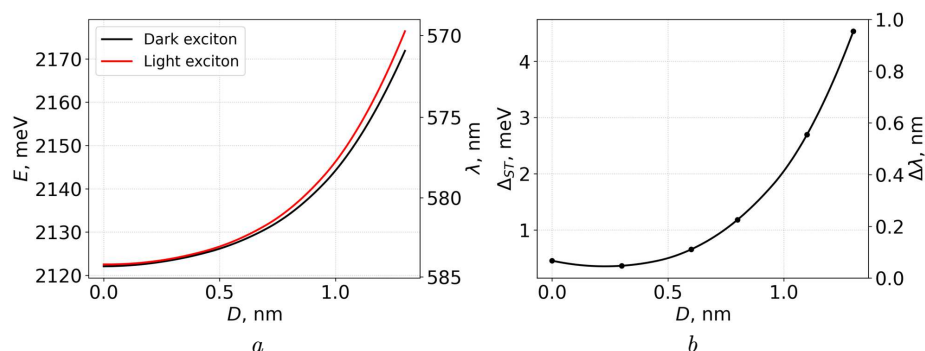


Рис. 3. Енергія екситона й розщеплення темний–світлий стан у НСКТЯО як функції зміщення ядра D : енергія E і довжина хвилі λ темного й світлого (яскравого) екситонних станів (а); розщеплення темний–світлий (синглет–триплет) Δ_{ST} і відповідна різниця довжин хвиль $\Delta\lambda$ (б)

чно допустимий діапазон зміщення ядра дорівнює $0 \leq D \leq 1,3$ нм. Хвильову функцію екситона розкладали в конфігураційному базисі (42), побудованому з $N_e = 3$ найнижчих електронних рівнів (без спіну) та $N_h = 8$ найнижчих діркових рівнів, що дає екситонну матрицю з розмірністю $2N_e N_h = 48$ (з урахуванням спінів електрона й дірки). Цей базис виявився достатньо збіжним для основного й першого збудженого екситонних мультиплетів, наведених тут.

Рисунок 3 показує залежність двох найнижчих екситонних станів від зміщення ядра D . Це оптично пасивний (темний) та оптично активний (яскравий, “світлий”) стани. Обидві гілки монотонно зсуваються до вищої енергії зі збільшенням D : від ≈ 2123 меВ (584 нм) у концентричній структурі до ≈ 2173 меВ (≈ 571 нм) у разі максимального зміщення $D = 1,3$ нм, тобто загальний синій зсув приблизно на 50 меВ (≈ 13 нм). Ця тенденція безпосередньо впливає з посиленого квантового конфайнменту, вже виявленого для одночастинкового діркового спектра. З наближенням ядра до межі оболонки товщина оболонки з боку зміщення стає порівнянною з глибиною проникнення обвідних носіїв, електронна й діркова хвильові функції стискаються, і одночастинкові енергії конфайнменту зростають. Оскільки цей одночастинковий синій зсув перевищує супутнє, менше зростання кулонівського зв’язування, сумарна енергія екситонного переходу зростає з D .

Абсолютне положення переходу дає змогу безпосередньо зіставити результати з експериментом. У нашій попередній роботі [12] оптичний відгук тієї самої НСКТЯО отримано з одночастинкових електронно-діркових переходів, тобто без урахування кулонівського притягання й електронно-

діркової обмінної взаємодії. У межах такого наближення енергія переходу ϵ , по суті, щільною $E_e + E_h$, яка для досліджуваної геометрії лежить приблизно на 100 меВ вище екситонного значення і відповідає помітно коротшій довжині хвилі (≈ 560 нм), що гірше узгоджується з виміряним поглинанням зразка S5. Прямий кулонівський доданок, який для основного екситонного стану становить ≈ -97 меВ, коли $D = 0$, зсуває перехід у червону область, унаслідок чого розрахований край поглинання становить 584 нм, що кількісно узгоджується зі значенням, наведеним у [9]. Це свідчить про те, що врахування екситонних ефектів є не просто уточненням, а необхідною умовою реалістичного опису оптичного відгуку, а також суттєво поліпшує узгодження з експериментом порівняно з одночастинковим підходом роботи [12].

Нижня гілка на рис. 3 – темний екситон, а верхня – світлий; їхнє розділення – це розщеплення темний–світлий (синглет–триплет) Δ_{ST} , зумовлене короткодійною електронно-дірковою обмінною взаємодією (39). Навіть у концентричній КТ ($D = 0$) обмінна взаємодія вже знімає виродження крайового мультиплету [22], даючи невелике розщеплення $\Delta_{ST} \approx 0,45$ меВ. Зі зміщенням ядра Δ_{ST} спочатку проходить через неглибокий мінімум поблизу $D \approx 0,3$ нм, а потім різко зростає, досягаючи $\approx 4,5$ меВ коли зміщення максимальне $D = 1,3$ нм, що відповідає різниці довжин хвиль $\Delta\lambda$ порядку 1 нм (рис. 3, б). Зростання Δ_{ST} відображає поведінку матричних елементів обмінної взаємодії (54)–(55). Зміщення ядра до межі оболонки стискає обидва носії до тонкого боку оболонки й збільшує електронно-діркове перекриття, що входить у контактний обмінний оператор (39), тож розщеплення відповідно зростає. Той самий меха-

нізм посилює пряме кулонівське зв'язування, яке зростає від ≈ -97 меВ, коли $D = 0$ до ≈ -101 меВ коли $D = 1,3$ нм. Отже, зв'язок екситону дещо міцнішає зі збільшенням неконцентричності.

Фізично неконцентричність діє на екситон двома різними шляхами. Вона знижує симетрію потенціалу конфайнменту від сферичної до аксіальної, що (у поєднанні з обмінною взаємодією) відповідає за розщеплення темний-світлий і його виражене посилення для великих D , водночас посилюючи загальний конфайнмент і зсуваючи весь спектр до вищих енергій. Оскільки отримані екситонні рівні класифікують за проекцією повного кутового моменту електронно-діркової пари, а не лише за дірковим квантовим числом F_z , обговорене вище розщеплення діркового мультиплету не переноситься без змін. Кулонівський та обмінний зв'язки перерозподіляють його серед екситонних конфігурацій, і спостережуване розщеплення темний-світлий Δ_{ST} є фізично значущою величиною тонкої структури.

6. Висновки

Ми розробили узгоджений теоретичний підхід до опису електронних та екситонних станів неконцентричних квантових точок ядро-оболонка CdSe/CdS, в якому валентну зону описано в межах чотиризонної моделі Латинджера-Кона, а потенціал зі зміщеним ядром точно враховано в усьому діапазоні $0 \leq D \leq r_1 - r_0$. Неконцентричність діє як ефективне поле, що порушує симетрію, знімає виродження діркового мультиплету й породжує тонку структуру розщеплення діркових рівнів, яка монотонно зростає зі зміщенням.

Екситонні стани, отримані методом конфігураційної взаємодії з урахуванням прямої кулонівської та короткодійної обмінної взаємодій, сильно керовані зміщенням ядра: енергія основного переходу зазнає синього зсуву приблизно на ≈ 50 меВ зі збільшенням D , тоді як розщеплення темний-світлий Δ_{ST} зростає від $\approx 0,45$ меВ у концентричній точці до $\approx 4,5$ меВ, коли $D = 1,3$ нм. Для геометрії зразка S5 з [9] розрахований край поглинання припадає на 584 нм, що кількісно узгоджується з експериментом – узгодження, яке досягається лише за умови врахування екситонних ефектів, оскільки одночастинковий підхід роботи [12] завищує енергію переходу приблизно на ≈ 100 меВ. Таким чином, зміщення ядра є ефективним засо-

бом керування як енергією випромінювання, так і тонкою структурою екситона нанокристалів ядро-оболонка без зміни їхнього складу чи розміру.

1. A. Sahu, D. Kumar. Core-shell quantum dots: A review on classification, materials, application, and theoretical modeling. *J. Alloys Compd.* **924**, 166508 (2022).
2. Y. Fu, J. Jussi, L. Elmlund, S. Dunne, Q. Wang, H. Brismar. Intrinsic blinking characteristics of single colloidal CdSe-CdS/ZnS core-multishell quantum dots. *Phys. Rev. B* **99**, 035404 (2019).
3. B. Omogo, F. Gao, P. Bajwa, M. Kaneko, C.D. Heyes. Reducing blinking in small core-multishell quantum dots by carefully balancing confinement potential and induced lattice strain: the “Goldilocks” effect. *ACS Nano* **10**, 4072 (2016).
4. G.S. Selopal, H. Zhao, Z.M. Wang, F. Rosei. Core/shell quantum dots solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1908762 (2020).
5. P. Moraitis, R.E.I. Schropp, W.G.J.H.M. Sark. Nanoparticles for luminescent solar concentrators – a review. *Opt. Mater.* **84**, 636 (2018).
6. W. Ma, W. Li, M. Cao, R. Liu, X. Zhao, X. Gong. Large Stokes-shift AIE fluorescent materials for high-performance luminescent solar concentrators. *Org. Electron.* **73**, 226 (2019).
7. C.Y. Lu, J.W. Pan. Quantum-dot single-photon sources for the quantum internet. *Nat. Nanotechnol.* **16**, 1294 (2021).
8. B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, B. Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nat. Mater.* **7**, 659 (2008).
9. F. Purcell-Milton, A.K. Visheratina, V.A. Kuznetsova, A. Ryan, A.O. Orlova, Y.K. Gun'ko. Impact of shell thickness on photoluminescence and optical activity in chiral CdSe/CdS core/shell quantum dots. *ACS Nano* **11**, 9207 (2017).
10. G. Zaiats, D. Yanover, R. Vaxenburg, A. Shapiro, A. Saffran, I. Hesse, A. Sashchiuk, E. Lifshitz. PbSe/CdSe thin-shell colloidal quantum dots. *Z. Phys. Chem.* **229**, 3 (2015).
11. R.Ya. Leshko, I.V. Bilynskiy, O.V. Leshko, M.A. Slusarenko. Electron energy spectrum of the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Micro Nanostruct.* **181**, 207615 (2023).
12. R.Ya. Leshko, O.V. Leshko, I.V. Bilynskiy, V.B. Holskiy. Optical absorption coefficient of non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Opt. Commun.* **566**, 130722 (2024).
13. R. Leshko, I. Bilynskiy, O. Leshko, M. Popov, A. Ocheretyanyi. Electron and hole energy spectrum of non-concentric spherical core-shell quantum dot under an externally applied electric field. *Condens. Matter Phys.* **27**, 43703 (2024).
14. R.Ya. Leshko, O.V. Leshko, I.V. Bilynskiy, M.V. Kvyk, Ya.Yu. Melnyk, A.O. Ocheretyanyi, M.Yu. Popov. Electron and hole energy spectra in a non-concentric spherical core-

- shell quantum dot under a magnetic field. *Phys. Lett. A* **562**, 130996 (2025).
15. R.Ya. Leshko, O.V. Leshko, I.V. Bilynskiy, R.I. Pazyuk. Electron-hole exchange interaction in the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *J. Phys. Stud.* **29**, 1701 (2025).
 16. J.M. Luttinger, W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
 17. J.M. Luttinger. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory. *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).
 18. A.L. Efros, M. Rosen. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling. *Phys. Rev. B* **58**, 7120 (1998).
 19. A. Baldereschi, N.O. Lipari. Spherical model of shallow acceptor states in semiconductors. *Phys. Rev. B* **8**, 2697 (1973).
 20. L. Shu-Shen, X. Jian-Bai. Application of plane wave method to the calculation of electronic states of nano-structures. *Chin. Phys. Lett.* **23**, 1896 (2006).
 21. S.-S. Li, J.-B. Xia. Binding energy of a hydrogenic donor impurity in a rectangular parallelepiped-shaped quantum dot: Quantum confinement and Stark effects. *J. Appl. Phys.* **101**, 093716 (2007).
 22. A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
 23. Y. Liu, S. Bose, W. Fan. Effect of size and shape on electronic and optical properties of CdSe quantum dots. *Optik* **155**, 242 (2018).
 24. O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd edition (Springer, 2004) [ISBN: 978-3-540-40488-0].
 25. H. Eshet, M. Grünwald, E. Rabani. The electronic structure of CdSe/CdS core/shell seeded nanorods: Type-I or quasi-Type-II? *Nano Lett.* **13**, 5880 (2013).
 26. J. Planelles, F. Rajadell, J.I. Climente. Electronic origin of linearly polarized emission in CdSe/CdS dot-in-rod heterostructures. *J. Phys. Chem. C* **120**, 27724 (2016).
 27. C. Grivas, C. Li, P. Andreakou, P. Wang, M. Ding, G. Brambilla, L. Manna, P. Lagoudakis. Single-mode tun-

able laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals. *Nat. Commun.* **4**, 2376 (2013).

28. U.V. Mardolcar, C.A. Nieto de Castro, F.J.V. Santos. Dielectric constant measurements of toluene and benzene. *Fluid Phase Equilib.* **79**, 255 (1992). Одержано 01.08.26

R.Ya. Leshko, O.V. Leshko,
I.V. Bilynskiy, D.S. Karpyn

EXCITON STATES IN SPHERICAL NON-CONCENTRIC CORE-SHELL QUANTUM DOTS

The electronic and excitonic structure of non-concentric CdSe/CdS core-shell spherical quantum dots is investigated theoretically, with the core rigidly displaced from the shell center. Hole states are computed within the four-band Luttinger-Kohn model expanded in a plane-wave basis, with the displaced-core confining potential treated exactly, and exciton states are obtained by configuration interaction including the direct electron-hole Coulomb attraction and the short-range exchange interaction. The displacement reduces the confining symmetry from spherical to axial and lifts the degeneracy of the band-edge hole multiplet, yielding a fine-structure splitting that increases monotonically with the core offset. The same mechanism reshapes the exciton spectrum: the ground-state transition undergoes a blueshift as the core approaches the shell boundary, while the exchange-induced dark-bright splitting grows steadily with displacement. The calculated absorption edge is in quantitative agreement with the experimentally measured value. This agreement is obtained only when excitonic effects are included, with the electron-hole Coulomb attraction supplying the redshift required to reconcile theory and experiment. The results identify the core displacement as an effective structural degree of freedom for tuning both the emission energy and the exciton fine structure of colloidal core-shell nanocrystals.

Keywords: core-shell quantum dot, non-concentric nanostructure, CdSe/CdS, exciton fine structure, dark-bright splitting, electron-hole exchange interaction, Luttinger-Kohn Hamiltonian, plane-wave expansion method.