

ПОЛЯРНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДИОДЕ

Э. Г. Петров, В. А. Леонов*, Е. В. Шевченко

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова Национальной академии наук Украины
03680, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 11 мая 2017 г.

С помощью метода неравновесной матрицы плотности получены кинетические уравнения, описывающие трансмиссию электрона в молекулярном соединении «электрод 1 – молекула – электрод 2» (1М2-система). Рассмотрен стационарный режим трансмиссии, в рамках которого проведен детальный анализ кинетики формирования электрофлуоресценции в системах с симметричными и асимметричными связями молекулы с электродами. Показано, что оптически активное состояние молекулы возникает в результате прыжков электрона между молекулой и каждым из электродов, а также за счет неупругого межэлектродного туннелирования электрона. Для молекулярного диода (асимметричной 1М2-системы) мощность электрофлуоресценции зависит от полярности приложенной к электродам разности потенциалов. Объяснение полярности дано в рамках модели, в которой оптически активная часть молекулы (хромофорная группа) представлена высшей заполненной и низшей незаполненной молекулярными орбиталями: соответственно НОМО и LUMO. Выяснены два механизма появления полярности. Один обусловлен неидентичным штарковским сдвигом НОМО- и LUMO-уровней по отношению к ферми-уровням электродов. Второй механизм связан с тем, что скорости перескока электрона между НОМО (LUMO) и одним из электродов намного превышают скорости подобных перескоков с другим электродом. Указаны условия, при которых каждый из механизмов может быть реализован в эксперименте.

DOI: 10.7868/S0044451017110165

1. ВВЕДЕНИЕ

Сканирующий туннельный микроскоп позволил на атомно-молекулярном уровне исследовать проводящие свойства различного типа органических и неорганических наноразмерных структур. Особое внимание привлекли молекулы и молекулярные проводящие элементы, которые предполагается использовать в качестве базовых элементов электроники [1–5]. Среди основных объектов изучения — соединения металл–молекула–металл, где вольт-амперные характеристики существенно отличаются от линейных [6–10]. Теория показывает [11–14], что в указанных соединениях формирование тока связано с прыжковыми и туннельными электрон-транспортными процессами, эффективность которых регулируется электронным состоянием молекулы [12, 14–19]. Современное развитие оптоэлектроники, как и электроники в целом, направлено на миниатюризацию

ее функциональных структур. Ставится задача создания наноразмерных устройств, в которых генерация фотонов осуществляется за счет энергии электронов, транспортируемых через отдельную молекулу. Подобный процесс происходит при формировании электролюминесценции в органических светодиодах [20], применяемых в молекулярной оптоэлектронике [14, 21]. Однако миниатюризация оптоэлектронных устройств, основанная на использовании отдельных молекул, сдерживается во многом возможностью создания контролируемых контактов между молекулой и нанoeлектродами. Сейчас проблема наноконтактов начала постепенно решаться [22] и, как следствие, можно ожидать интенсификации разработок в направлении конструирования наноразмерных электролюминесцентных устройств. В частности, особый интерес стал проявляться к одномолекулярным 1М2-соединениям, где эмиттером электрофлуоресценции (ЭФ) выступают молекулы-красители и пигменты [23–26], а также порфирины [27–29].

В одномолекулярной электронике в качестве основного объекта исследования выступает молеку-

* E-mail: leogluck@gmail.com

лярный диод, представляющий собой систему «электрод 1 – молекула – электрод 2» (1М2-система), где связи молекулы с каждым из электродов заметно различаются, а уменьшение электрического потенциала от одного электрода к другому асимметрично. В оптоэлектронике [2, 5, 30] в качестве молекулярного диода выступает 1М2-система, в которой молекула содержит хромофорную группу, отвечающую за регуляцию как оптических, так и электрон-транспортных свойств. Механизмы формирования фототока и ЭФ в таком молекулярном фотодиоде изучались при различных режимах электронной трансмиссии. Здесь следует отметить детальный анализ влияния оптического излучения на формирование стационарного [31–37] и переходного [16, 17, 19] фототоков. Что касается ЭФ, то для ее наблюдения потребовалось создать особые условия, при которых взаимодействие фотохромной молекулы (флуорофора) с электродами становится настолько слабым, что обусловленные этим взаимодействием внутримолекулярные безызлучательные переходы не способны потушить ЭФ. Желаемый результат достигается изоляцией хромофорной группы флуорофора от металлического электрода с помощью оксидного слоя или нанесения на электрод нескольких слоев молекул. Используются также молекулярные спейсеры, отделяющие хромофорную группу от металлической поверхности [14, 38–44].

ЭФ представляет собой процесс, при котором энергия $|eV|$, приобретенная электроном в результате межэлектродного переноса, трансформируется в энергию $\hbar\omega$ излучения молекулы. Поэтому ЭФ может возникнуть при соблюдении неравенства

$$|eV| \geq \hbar\omega, \quad (1)$$

где $e = -|e|$ – заряд электрона, V – межэлектродная разность потенциалов, ω – частота оптического перехода в молекуле. Условие (1) является универсальным и справедливо как для молекулярного диода, так и для органических светоизлучающих диодов [20, 45]. В то же время в молекулярном диоде механизм формирования ЭФ имеет заметное отличие. Это обусловлено тем, что поверхностные плазмоны, образующиеся в 1М2-системе в результате дистанционного (межэлектродного) неупругого туннелирования электронов, могут заметно усиливать интенсивность ЭФ [37, 39–43, 46–48]. Так, в случае совпадения оптической частоты $\omega = \omega_0$ с частотой дипольной плазмонной моды ω_P интенсивность фотоэмиссии может увеличиваться более чем на порядок [48, 49]. Фотоэмиссия чаще всего биполярна [40, 48, 50]. Однако имеются примеры, когда

при изменении полярности плазмонное усиление ЭФ становится минорным [51]. В работе [52] нами был предложен механизм появления униполярной ЭФ в условиях, когда уровни энергии ε_H и ε_L высшей заполненной и низшей незаполненной молекулярных орбиталей (соответственно НОМО(Н) и LUMO(L)) попадают в окно разности потенциалов, определяемое неравенствами

$$\varepsilon_H > \mu_r, \quad \varepsilon_L < \mu_{r'} \quad (r' \neq r), \quad (2)$$

где μ_r – химический потенциал r -го электрода, $r = 1, 2$. Было показано, что униполярность обусловлена различием в скоростях прыжков электрона между молекулярной орбиталью λ ($\lambda = H, L$) и каждым из примыкающих к молекуле электродов.

В настоящей работе проводится рассмотрение возможных механизмов возникновения ЭФ в молекулярном диоде в условиях, когда энергии НОМО и LUMO попадают или не попадают в окно разности потенциалов (2). С этой целью развита кинетическая теория формирования ЭФ в 1М2-системе, где электронная трансмиссия контролируется вероятностями найти электронные термы молекулы в различных ее зарядовых состояниях.

2. МОДЕЛЬ И ТЕОРИЯ

В классической электродинамике мощность излучения системы определяется как $\mathcal{P}(t) = -\mathbf{D}(t)\dot{\mathbf{E}}(t)$, где $\mathbf{D}(t)$ – наведенный дипольный момент системы, а $\dot{\mathbf{E}}(t)$ – производная по времени t электрической компоненты поля [53]. Подобную величину для рассматриваемой нами открытой квантовой 1М2-системы будем оценивать, используя выражение

$$\mathcal{P}(t) = -\text{tr}(\rho(t)\mathbf{d}\dot{\mathbf{E}}), \quad (3)$$

где $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ – оператор дипольного момента молекулы, \mathbf{r} – суммарный радиус-вектор электронов молекулы, а $\dot{\mathbf{E}}$ – производная по времени оператора электрической компоненты электромагнитного поля. Изменение мощности излучения связано с эволюцией во времени неравновесной матрицы плотности $\rho(t)$, причем для открытой квантовой системы матрица плотности удовлетворяет уравнению Лиувилля:

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] - \mathcal{D}\rho(t). \quad (4)$$

Здесь H – гамильтониан системы, а \mathcal{D} – релаксационная суперматрица, характеризующая диссипативные процессы в системе.

2.1. Гамильтониан системы

1М2-система состоит из трех частей: молекулы, примыкающих к молекуле электродов $r = 1$ и $r = 2$, а также фотонного поля. Молекулу моделируем структурой, которая содержит оптически активную хромофорную группу, изолированную от электродов системой насыщенных внутримолекулярных связей (спейсеров). Благодаря такой изоляции, оптические переходы в молекуле имеют ту же природу, что и в свободной молекуле, а взаимодействие V_{mol-el} молекулы (ее хромофорной группы) с электродами рассматривается как возмущение. Возмущением будем считать и взаимодействие V_{mol-ph} молекулы с фотонным полем. Таким образом, модельный гамильтониан 1М2-системы можно представить как

$$H = H_0 + H', \quad (5)$$

где

$$H_0 = H_{mol} + H_{el} + H_{ph} \quad (6)$$

и

$$H' = V_{mol-ph} + V_{mol-el}. \quad (7)$$

В формуле (6) первый член представляет собой молекулярный гамильтониан:

$$H_{mol} = \sum_M E_M |M\rangle\langle M|, \quad (8)$$

где E_M и $|M\rangle$ — соответственно собственные энергии и собственные состояния (символом $M \equiv M(N)$ обозначен набор электронных, спиновых и колебательных квантовых чисел молекулы при фиксированном числе электронов N на активных молекулярных орбиталях хромофорной группы). Второй член соответствует гамильтониану электродов:

$$H_{el} = \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}} a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{r\mathbf{k}\sigma}, \quad (9)$$

где $E_{r\mathbf{k}}$ — энергия электрона с волновым вектором \mathbf{k} , принадлежащим зоне проводимости r -го электрода (рис. 1). Рассматриваются немагнитные электроды в отсутствие магнитного поля и поэтому энергия электрона не зависит от проекции его спина $\sigma = \pm 1/2(\uparrow, \downarrow)$. Ферми-операторы рождения и уничтожения электрона обозначены как $a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ и $a_{r\mathbf{k}\sigma}$. Собственные энергии $E(\{N_{r\mathbf{k}}\}) = \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}\sigma} N_{r\mathbf{k}\sigma}$ и собственные состояния $|\{N_{r\mathbf{k}\sigma}\}\rangle$ гамильтониана H_{el} характеризуются наборами чисел заполнения $\{N_{r\mathbf{k}\sigma}\}$, где $N_{r\mathbf{k}\sigma} = 0, 1$. Третий член в (6) есть гамильтониан фотонного поля:

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left(b_{\mathbf{q}\xi}^\dagger b_{\mathbf{q}\xi} + \frac{1}{2} \right), \quad (10)$$

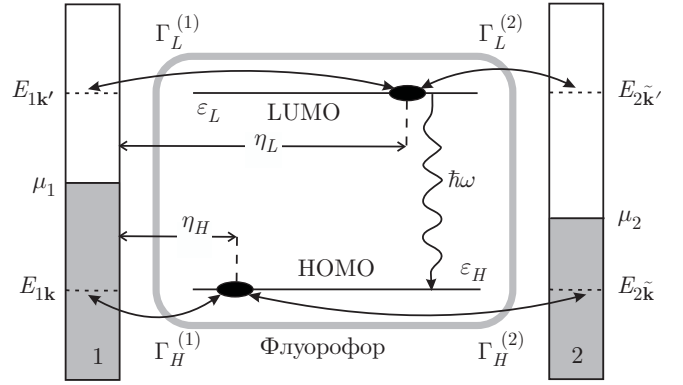


Рис. 1. Фотоактивная молекула (флуорофор) в соединении «электрод 1–молекула–электрод 2» (1М2-система). Параметры $\Gamma_\lambda^{(r)}$ (52) характеризуют связь рабочих молекулярных орбиталей λ ($=\text{H}(\text{НОМО}), \text{L}(\text{LUMO})$) хромофорной группы с состояниями зоны проводимости примыкающих электродов $r = 1, 2$. Такая связь приводит к уширению уровней энергии молекулы и определяет кинетику формирования ЭФ. Величины η_λ задают положение «центра тяжести» электронной плотности на молекулярной орбитали λ и контролируют штарковское смещение НОМО- и LUMO-уровней энергии соответственно ε_H и ε_L

в котором $\omega_{\mathbf{q}} = cq$ — частота фотона (c — скорость света, $q = |\mathbf{q}|$ — модуль волнового вектора фотона \mathbf{q}). Бозе-операторы рождения (уничтожения) фотона обозначены как $b_{\mathbf{q}\xi}^\dagger$ ($b_{\mathbf{q}\xi}$). Собственные энергии $E(\{n_{\mathbf{q}\xi}\}) = \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{q}} (n_{\mathbf{q}\xi} + 1/2)$ и собственные значения $|\{n_{\mathbf{q}\xi}\}\rangle$ гамильтониана H_{ph} определяются числами заполнения $n_{\mathbf{q}\xi} = 0, 1, 2, \dots$ каждой \mathbf{q} -й моды поляризации $\xi = 1, 2$.

Для конкретизации первого члена в правой части (7) заметим, что в гейзенберговском представлении оператор поперечного векторного потенциала фотонного поля имеет вид (в кулоновской калибровке) [54]

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{q}\xi} A_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi} (b_{\mathbf{q}\xi} + b_{\mathbf{q}\xi}^\dagger),$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi}$ — единичный вектор поляризации поля и $A_{\mathbf{q}} = c(2\pi\hbar/V_0\omega_{\mathbf{q}})^{1/2}$ (V_0 — объем полости, в которой формируется фотонное поле). Тогда, ограничиваясь только членами, ответственными за дипольные переходы в молекуле, находим

$$V_{mol-ph} = \sum_{MM'} \sum_{\mathbf{q}\xi} G_{\mathbf{q}\xi}(M, M') (b_{\mathbf{q}\xi} \delta_{M',S} \delta_{M,0} + b_{\mathbf{q}\xi}^\dagger \delta_{M',0} \delta_{M,S}) |M'\rangle\langle M|. \quad (11)$$

Здесь

$$G_{\mathbf{q}\xi}(M, M') = -i \frac{\omega_{M'M}}{c} A_{\mathbf{q}} (\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi} \mathbf{d}_{MM'})$$

— величина, характеризующая связь молекулы с фотонным полем, а $\omega_{M'M} = (1/\hbar)(E_{M'} - E_M)$ и $\mathbf{d}_{MM'} = \langle M' | \mathbf{d} | M \rangle$ — соответственно частота и дипольный момент перехода $M'(N) \rightleftharpoons M(N)$. Второй член в правой части (7) найдем в рамках модели, где электрон, находящийся в зоне проводимости r -го электрода, может перескакивать на молекулярную орбиталь λ . Такой процесс характеризуется одно-электронным матричным элементом $\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}$. Учитывая этот и обратный процессы, имеем

$$V_{mol-el} = \sum_{N,MM'} \sum_{r\mathbf{k}\sigma} (V_{M';r\mathbf{k}\sigma M} |M'\rangle \langle M| a_{r\mathbf{k}\sigma} + \text{H.c.}), \quad (12)$$

где

$$V_{M';r\mathbf{k}\sigma M} = \sum_{\lambda} \beta_{\lambda,r\mathbf{k}} \langle M'(N+1) | c_{\lambda\sigma}^{\dagger} | M(N) \rangle$$

— матричный элемент, отражающий процесс перезарядки молекулы.

2.2. Мощность излучения молекулы

Рассматривая молекулярное соединение 1М2 как единую квантовую систему со слабым взаимодействием между ее частями, заметим, что собственные энергии и собственные значения гамильтониана (6) имеют вид соответственно

$$E_a = E_{M(N)} + \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}} N_{r\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}\xi} \quad (13)$$

и

$$|a\rangle = |M(N)\rangle \prod_{r\mathbf{k}\sigma} |N_{r\mathbf{k}\sigma}\rangle \prod_{\mathbf{q}\xi} |n_{\mathbf{q}\xi}\rangle, \quad (14)$$

причем справедлива ортонормировка

$$\langle a' | a \rangle = \delta_{a',a} \equiv \delta_{M',M} \prod_{r\mathbf{k}\sigma} \delta_{N'_{r\mathbf{k}\sigma}, N_{r\mathbf{k}\sigma}} \prod_{\mathbf{q}\xi} \delta_{n'_{\mathbf{q}\xi}, n_{\mathbf{q}\xi}},$$

где под $\delta_{\nu',\nu}$ понимаются символы Кронекера.

Используя базис состояний $|a\rangle$, перепишем величину (3) в виде

$$\mathcal{P}(t) = - \sum_{a,b} \langle b | \rho(t) | a \rangle \langle a | \mathbf{d} \dot{\mathbf{E}} | b \rangle. \quad (15)$$

Нахождение элементов матрицы плотности $\rho_{ba}(t) \equiv \langle b | \rho(t) | a \rangle$ связано с решением операторного уравнения (4), в котором структура релаксационной суперматрицы \mathcal{D} определяется взаимодействиями, отсутствующими в (7). В рассматриваемой нами 1М2-системе эти взаимодействия приводят к процессам внутризонной (для электродов) и внутритермальной (для молекулы) релаксаций. Соответствующие

характерные времена τ_{el} и τ_{mol} имеют порядок величины 10^{-12} с. Ток I , проходящий через 1М2-систему, имеет величину порядка $|e|/\tau_{tr}$, где τ_{tr} — характерное время прохождения электроном межконтактного расстояния. При этом время τ_{tr} определяется процессами, связанными с взаимодействиями, содержащимися в (7). Поэтому если

$$\tau_{tr} \gg \tau_{el}, \tau_{mol}, \quad (16)$$

то электронный транспорт осуществляется на фоне более быстрых релаксационных процессов, идущих в электродах и молекуле. Например, для токов порядка 10 нА время $\tau_{tr} (\sim |e|/I)$ превосходит 10^{-11} с и, следовательно, неравенство (16) хорошо выполняется, если $I < 10$ нА.

Дальнейшее рассмотрение предполагает выполнение условия (16). Как следствие, взаимодействия, ответственные за быстрые релаксационные процессы, проявляют себя таким образом, что на временах $t \gg \tau_{el}, \tau_{mol}$ функция распределения электронов в зоне проводимости r -го электрода (имеющего химический потенциал μ_r) совпадает с равновесной функцией распределения Ферми:

$$f_r(E_{r\mathbf{k}}) = \{\exp[(E_{r\mathbf{k}} - \mu_r)/k_B T] + 1\}^{-1}, \quad (17)$$

а колебательные состояния m -го молекулярного термина заселены в соответствии с бoльцмановским распределением:

$$W_{mv_m} = \frac{\exp(-E_{mv_m}/k_B T)}{\sum_{v_m} \exp(-E_{mv_m}/k_B T)}, \quad (18)$$

где E_{mv_m} — энергия v_m -го колебательного уровня ($v_m = 0, 1, 2, \dots$), k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Помимо установления равновесных распределений происходит также уширение энергетических уровней системы E_a на величины $\hbar\gamma_a = \hbar/\tau_a$, где $\tau_a \sim \tau_{el}, \tau_{mol}$. При этом элементы релаксационной суперматрицы в уравнении (4) таковы, что

$$(\mathcal{D}\rho(t))_{ba} \approx \frac{1}{2}(1 - \delta_{b,a})(\tau_a^{-1} + \tau_b^{-1})\rho_{ba}(t)$$

[55]. Таким образом, на временах $t \gg \tau_a$ элементы матрицы плотности эволюционируют согласно уравнению

$$\dot{\rho}_{ba}(t) = -i(1 - \delta_{b,a})\tilde{\omega}_{ba}\rho_{ba}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_c (H'_{bc}\rho_{ca}(t) - H'_{ca}\rho_{bc}(t)), \quad (19)$$

где

$$\tilde{\omega}_{ba} = \omega_{ba} - i\gamma_{ba}, \quad \omega_{ba} = \frac{1}{\hbar}(E_a - E_b),$$

$$\gamma_{ba} = \frac{1}{2}(\tau_a^{-1} + \tau_b^{-1}).$$

Форма уравнения (19) соответствует секулярному приближению, которое справедливо при строгом выполнении неравенства (16).

Из уравнения (19) следует, что недиагональные элементы матрицы плотности удовлетворяют интегральному уравнению

$$\rho_{ba}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_c \int_0^t d\tau \exp(-i\tilde{\omega}_{ba}\tau) \times (H'_{bc}\rho_{ca}(t-\tau) - H'_{ca}\rho_{bc}(t-\tau)).$$

Основное изменение подынтегрального выражения происходит на коротких временах $\tau \sim \gamma_{ba}^{-1} \sim \tau_{el}, \tau_{mol}$. Поэтому в рассматриваемой нами области $t \gg \gg \gamma_{ba}^{-1}$ зависимостями $\rho_{ca}(t-\tau)$ и $\rho_{bc}(t-\tau)$ от τ можно пренебречь, а верхний предел интегрирования заменить на ∞ . В итоге получаем

$$\rho_{ba}(t) \simeq \frac{1}{\hbar\tilde{\omega}_{ba}} [H'_{ba}(\rho_{aa}(t) - \rho_{bb}(t)) + \sum_{c(\neq a,b)} (H'_{ca}\rho_{bc}(t) - H'_{bc}\rho_{ca}(t))], \quad b \neq a. \quad (20)$$

Данное выражение вместе с уравнением

$$\dot{\rho}_{aa}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_c (H'_{ac}\rho_{ca}(t) - H'_{ca}\rho_{ac}(t)) \quad (21)$$

удобно для получения кинетических уравнений, описывающих изменение во времени вероятностей $\rho_{aa}(t)$ нахождения открытой квантовой системы в состоянии $|a\rangle$.

Для вычисления величины (15) используем борновское приближение по взаимодействию H' . При внутримолекулярном оптическом переходе $a \rightarrow b$ число электронов на электродах сохраняется. Поэтому состояния $|b\rangle$ отличаются от $|a\rangle$ заменой в (14) набора квантовых чисел $M(=S), N_{r\mathbf{k}\sigma}, n_{\mathbf{q}\xi}$ на набор $M'(=0), N'_{r\mathbf{k}\sigma}, n'_{\mathbf{q}\xi}$, причем $N'_{r\mathbf{k}\sigma} = N_{r\mathbf{k}\sigma}$. Как следствие, в правой части оператора (20) вклад в переход формируется только первым членом, так что $H'_{ba} = \langle b|V_{mol-ph}|a\rangle$. Учитывая это обстоятельство и подставляя недиагональные элементы матрицы из (20) в (21), приходим к уравнению для диагональных элементов $\rho_{aa}(t) \equiv P(a;t)$. Учтем теперь, что в соответствии со структурой состояния (14) и ввиду слабого взаимодействия между частями 1М2-системы вероятность $P(a;t)$ заселения a -го состояния системы можно искать в виде

$$P(a;t) = P(M(N);t) \times \prod_{r\mathbf{k}\sigma} P(N_{r\mathbf{k}\sigma};t) \prod_{\mathbf{q}\xi} P(n_{\mathbf{q}\xi};t). \quad (22)$$

Здесь величины $P(M(N);t), P(N_{r\mathbf{k}\sigma};t)$ и $P(n_{\mathbf{q}\xi};t)$ определяют вероятности реализации соответствующих молекулярного, электронного и фотонного состояний. Они удовлетворяют условиям нормировки

$$\sum_N \sum_{M(N)} P(M(N);t) = 1, \quad \sum_{N_{r\mathbf{k}\sigma}=0,1} P(N_{r\mathbf{k}\sigma};t) = 1, \quad \sum_{n_{\mathbf{q}\xi}=0}^{\infty} P(n_{\mathbf{q}\xi};t) = 1.$$

Принимая во внимание эти условия и замечая, что в соответствии с (22)

$$P(M;t) = \sum_{\{N_{r\mathbf{k}\sigma}\}} \sum_{\{n_{\mathbf{q}\xi}\}} P(a;t), \quad (23)$$

приходим к выражению

$$\mathcal{P}_{S \rightarrow 0}(t) = \frac{\omega_{S0}}{\hbar} \times \sum_{\mathbf{q}\xi} |\mathbf{E}_{\mathbf{q}\xi} \mathbf{d}_{S0}|^2 \frac{\gamma_{S0}}{(\omega_{S0} - \omega_q)^2 + (\gamma_{S0}/2)^2} \times [(\bar{n}_{\mathbf{q}\xi} + 1)P(S;t) - \bar{n}_{\mathbf{q}\xi}P(0;t)], \quad (24)$$

где $\mathbf{E}_{\mathbf{q}\xi} = (i/c)\omega_q A_q \mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi}$. При переходе от исходного выражения (15) к (24) было учтено также, что $\mathbf{E} = (i/\hbar c)[\mathbf{A}, H_{ph}], \dot{\mathbf{E}} = (-i/\hbar)[\mathbf{E}, H_{ph}]$. Кроме того, были приняты во внимание свойства

$$\sum_{n=0}^{\infty} nP(n;t) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)P(n+1;t) = \bar{n}(t)$$

и

$$\sum_{n=0}^{\infty} nP(n-1;t) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)P(n;t) = \bar{n}(t) + 1,$$

где $\bar{n}(t)$ — среднее число фотонов в полости. Заметим теперь, что из-за наличия в (24) суммирования по непрерывному спектру значений \mathbf{q} становится возможным использовать замену лоренциана $(\gamma_{S0}/2\pi)/[(\omega_{S0} - \omega_q)^2 + \gamma_{S0}^2/4]$ на дельта-функцию $\delta(\omega_{S0} - \omega_q)$. Таким образом, мощность излучения молекулы в 1М2-системе можно оценивать, используя выражение

$$\mathcal{P}_{S \rightarrow 0}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}\xi} \left(\frac{\omega_q}{c}\right)^2 A_q^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi} \mathbf{d}_{0S})^2 \delta(\omega_{S0} - \omega_q) \times [(\bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) + 1)P(S;t) - \bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t)P(0;t)]. \quad (25)$$

В настоящей работе исследуется спонтанное излучение молекулы, что соответствует $\bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) = 0$. Для нахождения мощности этого излучения примем во внимание, что под $|M\rangle$ подразумевается электрон-колебательное состояние молекулы $|m\rangle|v_m\rangle$, в котором $m = m(N)$ и v_m — соответственно электронное и колебательное квантовые числа. Поэтому $\mathbf{d}_{0S} = \mathbf{e}_d d_s \langle v_0|v_s\rangle$, где \mathbf{e}_d — единичный вектор, указывающий направление электронного дипольного момента перехода $S \rightarrow 0$. Под d_s понимается величина дипольного момента, а под $\langle v_0|v_s\rangle$ — интеграл перекрытия v_s -й и v_0 -й колебательных волновых функций. Что касается частоты ω_{S0} , то она записывается как $\omega_{sv_s,0v_0} = (1/\hbar)(E_{sv_s} - E_{0v_0})$. Отметим еще, что на временах $t \gg \tau_{mol}$ имеем

$$P(M; t) \equiv P(mv_m; t) = W_{mv_m} p_m(t), \quad (26)$$

где равновесное распределение W_{mv_m} для населенностей колебательных уровней m -го терма определено в (18). Таким образом, полагая в (25) $\bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) = 0$ и проведя интегрирование по волновому вектору фотона, приходим к следующему выражению для интегральной мощности $\mathcal{P}(t) = \sum_{v_s, v_0} \mathcal{P}_{S \rightarrow 0}(t)$ спонтанного излучения молекулы в 1M2-системе:

$$\mathcal{P}(t) = \mathcal{P}_{rad} p_s(t). \quad (27)$$

Здесь

$$\mathcal{P}_{rad} = \frac{4d_s^2}{3c^3} \sum_{v_s, v_0} W_{sv_s} \langle v_0|v_s\rangle^2 \omega_{sv_s,0v_0}^4 \quad (28)$$

— мощность спонтанного излучения в отсутствие взаимодействия молекулы с электродами.

Обозначим через

$$k_r(E) = 4E^3 d_s^2 / 3\hbar^4 c^3 \quad (29)$$

максимально возможную скорость спонтанного излучения кванта света энергии $E = \hbar\omega$ и введем фактор Франка – Кондона

$$(FC)_{m \rightarrow m'}(E) = \sum_{v_m, v'_m} W_{mv_m} \langle v'_m|v_m\rangle^2 \times \delta(E - E_{mv_m} + E_{m'v'_m}), \quad (30)$$

который учитывает роль внутримолекулярных колебательных состояний в межтермовом переходе $m(N) \rightarrow m'(N')$. Тогда полагая в (30) $m(N) = S$ и $m'(N) = 0$, представим (28) в виде

$$\mathcal{P}_{rad} = \int_0^\infty dE E k_r(E) (FC)_{S \rightarrow 0}(E). \quad (31)$$

Форма (31) полезна при получении аналитического выражения для мощностей (27) и (28), если только известен конкретный вид фактора Франка – Кондона. Например, в случае слабого смещения равновесных положений ядер молекулы при межтермовых электронных переходах имеем $\langle v'_m|v_m\rangle \approx \delta_{v'_m, v_m}$. Тогда, если частоты колебаний в термах m и m' близки, то переходы происходят только между теми электрон-колебательными состояниями, для которых $v'_m = v_m$. Это означает, что излучение осуществляется на отдельной хорошо выделенной частоте

$$\omega = \omega_S = \frac{1}{\hbar}(E_S - E_0) = \frac{1}{\hbar}(E_{sv_s} - E_{0v_0}).$$

Кроме того, $(FC)_{S \rightarrow 0}(E) = \delta(E - \hbar\omega)$ и, следовательно,

$$\mathcal{P}_{rad} = \hbar\omega k_r, \quad (32)$$

где k_r — величина (29) при $E = \hbar\omega$.

2.3. Базовые кинетические уравнения и скорости переходов

Как видно из формулы (27), влияние взаимодействия электродов на эффективность ЭФ сконцентрирована в интегральной населенности $p_s(t)$ возбужденного синглетного состояния молекулы. Эволюция $p_s(t)$ и других интегральных населенностей $p_m(t)$ описывается системой кинетических уравнений. Для их нахождения исходим из определения (23). Поэтому кинетические уравнения для парциальных населенностей $P(M; t) = P(mv; t)$ следуют из кинетических уравнений для $P(a; t)$ путем подстановки правой части выражения (20) в уравнение (21) с использованием итерационной процедуры.

Замечая, что интегральная вероятность $p_m(t)$ заселения m -го электронного терма связана с парциальными вероятностями (26) соотношением $p_m(t) = \sum_{v_m} P(M; t)$, приходим к следующей системе кинетических уравнений, описывающих изменение интегральных населенностей на временах $t \gg \tau_{ei}$:

$$\dot{p}_m(t) = - \sum_{m'} [q_{mm'} p_m(t) - q_{m'm} p_{m'}(t)], \quad (33)$$

где $q_{mm'} = \sum_{v_m, v'_m} W_{mv_m} \mathcal{K}_{mv_m \rightarrow m'v'_m}$. Если состояния m вырождены по спиновым проекциям s_m^z , то вместо m следует писать ms_m^z , подразумевая под величиной $\mathcal{K}_{m, s_m^z v_m \rightarrow m', s_{m'}^z v'_m}$ парциальную скорость перехода между электрон-колебательными состояниями mv_m и $m'v'_m$ термов $m(N)$ и $m'(N')$, спиновые состояния которых соответственно (s_m, s_m^z) и $(s_{m'}, s_{m'}^z)$. В ситуации, когда сумма

$\sum_{s_m^z} \mathcal{K}_{m, s_m^z v_m \rightarrow m', s_m^z v_m'}$, не зависит от s_m^z , система уравнений (33) сохраняет свой вид, но теперь

$$p_m(t) = \sum_{s_m^z} \sum_{v_m} P(M; t), \quad (34)$$

а

$$q_{mm'} = \sum_{s_m^z} \sum_{v_m, v_m'} W_{mv_m} \mathcal{K}_{m, s_m^z v_m \rightarrow m', s_m^z v_m'}. \quad (35)$$

При $m = S$, $m' = 0$ переход $S \rightarrow 0$ осуществляется за счет взаимодействия V_{mol-ph} , которое не меняет числа электронов на молекуле ($N' = N$) и приводит к радиационному вкладу в скорость q_{S0} . Вычисление величины (35) показывает, что соответствующая скорость радиационного перехода дается выражением

$$k_{S0}^{(i)} = \int_0^\infty dE k_r(E) (FC)_{S \rightarrow 0}(E), \quad (36)$$

где подынтегральные величины определены в (29) и (30). Выражение (36) получено в борновском приближении по взаимодействию V_{mol-ph} , что соответствует первому итерационному шагу при переходе от системы уравнений (20) и (21) к кинетическим уравнениям для $P(a; t)$. В простейшем случае малого смещения ядер, когда $(FC)_{S \rightarrow 0}(E) = \delta(E - \hbar\omega)$, имеем

$$k_{S0}^{(i)} = 4\omega^3 d_s^2 / 3\hbar c^3. \quad (37)$$

Если скорости (35) формируются взаимодействием (12) молекулы с электродами, то эти скорости описывают не только процессы перезарядки молекулы, но также нерадиационное тушение ЭФ.

Получим выражения для скоростей переходов $q_{mm'}$, не ограничиваясь в итерационной процедуре только борновским приближением. Взаимодействие V_{mol-el} не меняет чисел заполнения фотонов $n_{q\xi}$. Поэтому для скоростей

$$\mathcal{K}_{m, s_m^z v_m \rightarrow m', s_m^z v_m'} \equiv \mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N')}$$

находим

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N')} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_1'} \sum_{\mathcal{N}_2, \mathcal{N}_2'} \prod_{r\mathbf{k}\sigma} P(N_r\mathbf{k}\sigma) \times \\ &\times |\langle M'(N'); \mathcal{N}_2'; \mathcal{N}_1' | V_{mol-el}^{(eff)} | \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2; M(N) \rangle|^2 \times \\ &\times \delta \left(E_{M(N)} - E_{M'(N')} + \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}} (N_r\mathbf{k}\sigma - N_r'\mathbf{k}\sigma) \right), \quad (38) \end{aligned}$$

где для краткости обозначено $\mathcal{N}_r \equiv \{N_r\mathbf{k}\sigma\}$. В (38) под величиной $P(N_r\mathbf{k}\sigma) \equiv P(N_r\mathbf{k}\sigma; t \gg \tau_{el})$ понимается равновесная вероятность заселения электроном

\mathbf{k} -го зонного уровня r -го электрода. Эта вероятность выражается через ферми-распределение (17), причем $P(1_r\mathbf{k}\sigma) = f_r(E_{r\mathbf{k}})$ и $P(0_r\mathbf{k}\sigma) = 1 - f_r(E_{r\mathbf{k}})$. В (38) отражен тот факт, что волновой вектор электрона \mathbf{k} принимает квазинепрерывные значения в зоне проводимости и потому, как и выше в (25), вместо лоренциана используется дельта-функция. Согласно (38) за перенос электрона в 1M2-системе отвечает оператор

$$V_{mol-el}^{(eff)} = V_{mol-el} + V_{mol-el} G(E) V_{mol-el}, \quad (39)$$

определенный на изоэнергетической поверхности $E_a = E_b$. Переходы осуществляются между состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$, которые задаются квантовыми числами $(M(N), \{N_r\mathbf{k}\sigma\}, \{n_{q\xi}\})$ и $(M'(N'), \{N_r'\mathbf{k}\sigma\}, \{n_{q\xi}'\})$, где $n_{q\xi}' = n_{q\xi}$, поэтому в гриновском операторе $G(E) = [E - (H_{el} + H_{mol}^{(eff)})]^{-1}$ величина E представляет собой суммарную энергию молекулы и электродов. Отличие молекулярного гамильтониана $H_{mol}^{(eff)}$ от исходного H_{mol} заключается в том, что в $H_{mol}^{(eff)}$ учтено уширение $\Gamma_{M(N)}$ уровней энергии молекулы, вызванное взаимодействием молекулы с электродами, т.е. проведена замена $E_{M(N)}$ на $E_{M(N)} - (i/2)\Gamma_{M(N)}$.

Первый член в правой части оператора (39) обуславливает изменение заряда молекулы на единицу. Поэтому скорости перезарядки молекулы можно вычислять в нижайшем (борновском) приближении по V_{mol-el} , что приводит к выражению

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N')} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r \Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)}(E) \times \\ &\times [(1 - f_r(E)) \delta_{N', N-1} + f_r(E) \delta_{N', N+1}], \quad (40) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)}(E) &= \\ &= 2\pi \sum_{\mathbf{k}\sigma} [|V_{M'(N'); r\mathbf{k}\sigma} M(N)|^2 \delta_{N', N+1} + \\ &+ |V_{r\mathbf{k}\sigma} M'(N'); M(N)|^2 \delta_{N', N-1}] \delta(E_{r\mathbf{k}} - E). \quad (41) \end{aligned}$$

В выражениях (40) и (41) следует полагать $E = E_{M'(N+1)} - E_{M(N)}$, если $N' = N+1$, и $E = E_{M(N)} - E_{M'(N-1)}$, если $N' = N-1$.

Второй член в правой части (39) ответствен за переходы, сохраняющие число электронов на молекуле ($N' = N$) или меняющие заряд молекулы на две единицы ($N' = N \pm 2$). В случае $N' = N$ имеют место нерадиационные внутримолекулярные переходы $M(N) \rightarrow M'(N)$. Используя определение (41), из (38) получаем

$$\mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{r,r'} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE dE' \delta(E + E_{M(N)} - E' - E_{M'(N)}) f_r(E) [1 - f_{r'}(E')] \times$$

$$\times \left\{ \sum_{\tilde{M}(N+1)} \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N+1)}^{(r)}(E) \Gamma_{\tilde{M}(N+1) \rightarrow M'(N)}^{(r')}(E')}{(E - E_{\tilde{M}(N+1)} + E_{M(N)})^2 + (1/4)\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}^2} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\tilde{M}(N-1)} \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N-1)}^{(r')}(E') \Gamma_{\tilde{M}(N-1) \rightarrow M'(N)}^{(r)}(E)}{(E' + E_{\tilde{M}(N-1)} - E_{M(N)})^2 + (\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}/2)^2} \right\}. \quad (42)$$

Аналогично, для синхронизованных двухэлектронных $M(N) \rightarrow M'(N \pm 2)$ скоростей перезарядки молекулы имеем

$$\mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N+2)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{r,r'} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE dE' \delta(E + E' + E_{M(N)} - E_{M'(N+2)}) f_r(E) f_{r'}(E') \times$$

$$\times \sum_{\tilde{M}(N+1)} \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N+1)}^{(r)}(E) \Gamma_{\tilde{M}(N+1) \rightarrow M'(N+2)}^{(r')}(E')}{(E + E_{M(N)} - E_{\tilde{M}(N+1)})^2 + (\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}/2)^2}, \quad (43)$$

$$\mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N-2)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{r,r'} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE dE' \delta(E_{M(N)} - E - E' - E_{M'(N-2)}) [1 - f_r(E)] [1 - f_{r'}(E')] \times$$

$$\times \sum_{\tilde{M}(N-1)} \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N-1)}^{(r)}(E) \Gamma_{\tilde{M}(N-1) \rightarrow M'(N-2)}^{(r')}(E')}{(E + E_{\tilde{M}(N-1)} - E_{M(N)})^2 + (\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}/2)^2}. \quad (44)$$

В (42)–(44) величина $\Gamma_{\tilde{M}(\tilde{N})}$ определяет уширение уровня энергии молекулы $E_{\tilde{M}(\tilde{N})}$, обусловленное взаимодействием (12).

Выражения для скоростей заметно упрощаются, когда электродами служат благородные металлы. Зоны проводимости таких металлов намного превосходят приложенную к электродам разность потенциалов V и поэтому зависимостью величины (41) от E можно пренебречь. Кроме того, следует учитывать, что при комнатных температурах и ниже подавляющее число электронов проводимости находятся на уровнях, расположенных ниже ферми-уровней электродов μ_1 и μ_2 . Поэтому в силу принципа Паули перезарядка молекулы осуществляется в основном теми электронами проводимости, которые заполняют зонные уровни с энергиями $E_{r\mathbf{k}} \leq \mu_r$. Если же электрон покидает молекулу, то он должен попасть на свободный зонный уровень с энергией $E_{r\mathbf{k}} \geq \mu_r$. Таким образом, переходы $M(N) \rightarrow M'(N-1)$ и $M(N) \rightarrow M'(N+1)$ осуществляются при выполнении условий соответственно $\mu_r \geq E_{M(N+1)} - E_{M(N)}$ и $E_{M(N)} - E_{M(N-1)} \geq \mu_r$. Как следствие, оценку скоростей можно проводить, полагая

$$\Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)}(E) = \Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)} \times$$

$$\times [\Theta(\Delta E_{M(N)M'(N+1)}^{(r)}) \delta_{N',N+1} +$$

$$+ \Theta(\Delta E_{M(N)M'(N-1)}^{(r)}) \delta_{N',N-1}], \quad (45)$$

где введены трансмиссионные щели

$$\Delta E_{M(N)M'(N+1)}^{(r)} = (\mu_r + E_{M(N)}) - E_{M(N+1)}, \quad (46)$$

$$\Delta E_{M(N)M'(N-1)}^{(r)} = E_{M(N)} - (\mu_r + E_{M(N-1)}).$$

Эти щели вместе со ступенчатой функцией $\Theta(x)$ (равной единице при $x \geq 0$ и нулю при $x < 0$) задают направленность переноса электрона. В (45) величина $\Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)}$ дается выражением (41), взятым при

$$E = (E_{M'(N')} - E_{M(N)}) (\delta_{N',N+1} - \delta_{N',N-1}). \quad (47)$$

Учитывая преимущественную заселенность электронами зонных уровней с энергиями $E \leq \mu_r$, для вычисления интегралов (43) и (44) воспользуемся известным приближением $f_r(E) \approx \Theta(\mu_r - E)$. Тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N)} &= \frac{1}{\pi \hbar} \sum_{r,r'} \Theta(\mu_r + E_M - \mu_{r'} - E_{M'}) \times \\ &\times \sum_{\tilde{M}} \left\{ \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N+1)}^{(r)} \Gamma_{\tilde{M}(N+1) \rightarrow M'(N)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}} \times \right. \\ &\times \left[\arctg \frac{2\Delta E_{\tilde{M}(N+1)M'(N)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}} - \right. \\ &\left. - \arctg \frac{2\Delta E_{\tilde{M}(N+1)M(N)}^{(r)}}{\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}} \right] + \\ &+ \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N-1)}^{(r')} \Gamma_{\tilde{M}(N-1) \rightarrow M'(N)}^{(r)}}{\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}} \times \\ &\times \left[\arctg \frac{2\Delta E_{\tilde{M}(N-1)M'(N)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}} - \right. \\ &\left. - \arctg \frac{2\Delta E_{\tilde{M}(N-1)M(N)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}} \right] \left. \right\}. \quad (48) \end{aligned}$$

Аналогично для синхронизованных двухэлектронных $M(N) \rightarrow M'(N \pm 2)$ скоростей перезарядки молекулы имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N+2)} &= \frac{1}{\pi \hbar} \sum_{r,r'} \Theta(\mu_r + \mu_{r'} + E_M - E_{M'}) \times \\ &\times \sum_{\tilde{M}} \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N+1)}^{(r)} \Gamma_{\tilde{M}(N+1) \rightarrow M'(N+2)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}} \times \\ &\times \left[\arctg \frac{2\Delta E_{M(N)\tilde{M}(N+1)}^{(r)}}{\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}} - \right. \\ &\left. - \arctg \frac{2\Delta E_{M'(N+2)\tilde{M}(N+1)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N+1)}} \right], \quad (49) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{M(N) \rightarrow M'(N-2)} &= \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{r,r'} \Theta(E_M - \mu_r - \mu_{r'} - E_{M'}) \times \\ &\times \sum_{\tilde{M}} \frac{\Gamma_{M(N) \rightarrow \tilde{M}(N-1)}^{(r)}(E) \Gamma_{\tilde{M}(N-1) \rightarrow M'(N-2)}^{(r')}(E')}{\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}} \times \\ &\times \left[\arctg \frac{2\Delta E_{\tilde{M}(N-1)M'(N-2)}^{(r')}}{\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}} - \right. \\ &\left. - \arctg \frac{2\Delta E_{\tilde{M}(N-1)M(N)}^{(r)}}{\Gamma_{\tilde{M}(N-1)}} \right]. \quad (50) \end{aligned}$$

В (48)–(50) уширение уровней энергии $E_{\tilde{M}(\tilde{N})}$ вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \Gamma_{M(N)} &= \\ &= \sum_r \sum_{M'} [\Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)} \Theta(\Delta E_{M(N)M'(N+1)}^{(r)}) + \\ &+ \Gamma_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)} \Theta(\Delta E_{M(N)M'(N-1)}^{(r)})]. \quad (51) \end{aligned}$$

Найденные выше выражения применимы для вычисления скоростей внутримолекулярных радиационных и нерадикационных переходов в различного вида молекулярных соединениях, где взаимодействие молекулы с электродами не приводит к значительному изменению спектральных характеристик хромофорной части молекулы. Дальнейшая конкретизация зависит от природы молекулярных состояний.

2.4. НОМО–LUMO-модель

Как было показано ранее [13–16, 33, 37, 43, 49], основные выводы о механизмах электронной проводимости в соединениях металл–молекула–металл можно сделать в рамках модели, где у молекулы рабочими являются две орбитали, НОМО и LUMO (рис. 1). В нашем случае хромофорная группа молекулы считается хорошо изолированной от электродов и поэтому внутримолекулярные оптические переходы сохраняют свою исходную природу. Будем поэтому полагать, что электронные плотности НОМО и LUMO сконцентрированы преимущественно на хромофорной группе и, таким образом, указанные орбитали ответственны как за оптические переходы, так и за электронную трансмиссию.

Использование НОМО–LUMO-модели приводит к тому, что в переходных процессах участвуют пять молекулярных термов, $m(N) = 0, S, T$ и $m(N-1) \equiv +$, $m(N+1) \equiv -$, которые будем отождествлять с состояниями хромофорной группы. Энергии электрон-колебательных термов имеют вид

$$E_{M(N)} = E_{m(N)} + \hbar \omega_m (v_m + 1/2),$$

причем $E_0 = 2\varepsilon_H + U_{HH}$, $E_S = \varepsilon_H + \varepsilon_L + U_{HL} + (3/2)J_{HL}$, $E_T = \varepsilon_H + \varepsilon_L + U_{HL} - (1/2)J_{HL}$ и $E_+ = \varepsilon_H$, $E_- = 2\varepsilon_H + \varepsilon_L + U_{HH} + 2U_{HL}$ [16]. Здесь $\varepsilon_{H(L)}$ – энергия электрона на НОМО (LUMO), U_{HH} – величина кулоновского взаимодействия электронов, находящихся на НОМО, а $U_{HL}(J_{HL})$ – параметр кулоновского (обменного) взаимодействия электронов, занимающих НОМО и LUMO. Основному электронному терму молекулы соответствует зарядово нейтральное синглетное состояние $|0\rangle = |c_{H\uparrow}^+ c_{H\downarrow}^+\rangle$, а возбужденным термам – синглетное $|S\rangle = (1/\sqrt{2})|(c_{H\uparrow}^+ c_{L\downarrow}^+ - c_{H\downarrow}^+ c_{L\uparrow}^+)\rangle$ и три

вырожденных по проекции спина s_T^z триплетных состояний $|T, 0\rangle = (1/\sqrt{2})(c_{H\uparrow}^+c_{L\downarrow}^+ + c_{H\downarrow}^+c_{L\uparrow}^+)$ и $|T, +1(-1)\rangle = |c_{H\uparrow(\downarrow)}^+c_{L\uparrow(\downarrow)}^+\rangle$. Термам заряженной молекулы соответствуют дважды вырожденные по проекции спина σ электронные состояния $|+, \sigma\rangle = |c_{H\sigma}^+\rangle$ и $|-, \sigma\rangle = |c_{H\downarrow}^+c_{L\sigma}^+\rangle$. Нами рассматривается ЭФ в 1M2-системе с немагнитными электродами в отсутствие магнитного поля. Поэтому вырождение по проекции спина не снимается и, следовательно, в (33) под $p_m(t)$ понимаются интегральные вероятности (34). Ими являются $p_0(t)$, $p_s(t)$, $p_T(t) = \sum_{s_T^z=0,\pm 1} P(T, s_T^z; t)$ и $p_{\pm}(t) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} P(\pm, \sigma; t)$. Ниже приводятся формулы для $q_{mm'}$, справедливые при тех же условиях, при которых получены выражения (32) и (37).

Вычисление величин

$$\begin{aligned} \langle M'(N+1)|c_{\lambda\sigma}^+|M(N)\rangle &= \\ &= \langle v_{m'}|v_m\rangle \langle m'(N+1)|c_{\lambda\sigma}^+|m(N)\rangle \end{aligned}$$

с помощью пяти приведенных выше электронных состояний молекулы позволяет найти матричные элементы

$$V_{M'(N+1);r\kappa\sigma M(N)} = V_{r\kappa\sigma M(N);M'(N+1)}^*$$

которые характеризуют скорости внутримолекулярных переходов (40) и (48)–(50). Эти скорости выражаются только через трансмиссионные щели $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$ и параметры уширения

$$\Gamma_{\lambda}^{(r)} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}|^2 \delta(E_{r\mathbf{k}} - \varepsilon_{\lambda}). \quad (52)$$

Последние характеризуют перескоки электрона между молекулой и электродами (рис. 1). Обозначая через j и α состояния соответственно $m = 0, S, T$ и $m = +, -$, приходим к переходам в молекуле, представленным на схеме рис. 2. Имеется три типа скоростей переходов $q_{mm'}$. Согласно (35) и (40) первый тип определяется выражениями

$$\begin{aligned} q_{\alpha j} &= \left(\delta_{j,0} + \frac{1}{2}\delta_{j,S} + \frac{3}{2}\delta_{j,T} \right) K_{\alpha j}, \\ q_{j\alpha} &= (2\delta_{j,0} + \delta_{j,S} + \delta_{j,T}) K_{j\alpha}. \end{aligned} \quad (53)$$

В (53) скорости $K_{\alpha(j)j(\alpha)} = \sum_{r=1,2} K_{\alpha(j)j(\alpha)}^{(r)}$ ответственны за одноэлектронную перезарядку молекулы. Они состоят из суммы скоростей, характеризующих перескок электрона между молекулой и r -м электродом, причем

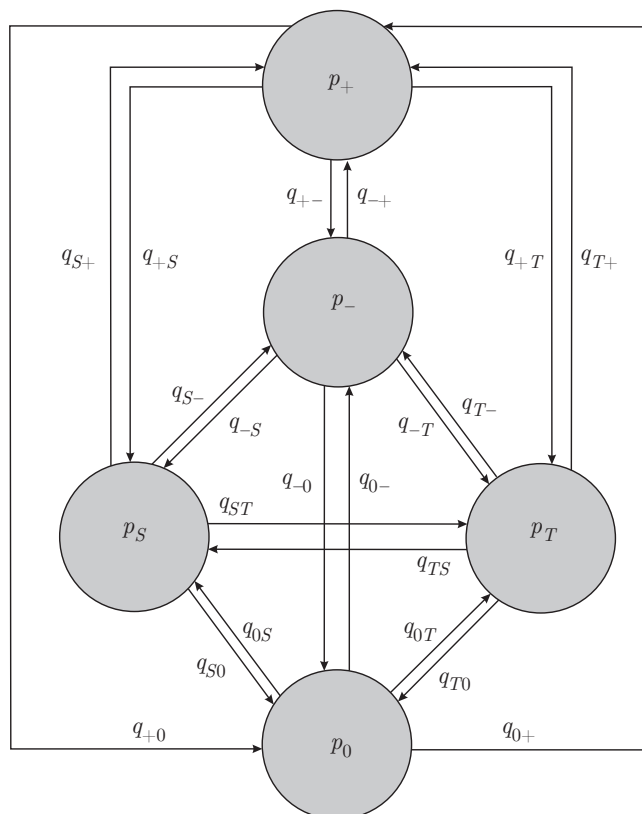


Рис. 2. Внутримолекулярные переходы, ответственные за кинетические процессы в 1M2-системе. Изменение вероятностей p_m заселения молекулярных состояний описывается кинетическими уравнениями (33), где $q_{mm'}$ — интегральные скорости переходов. НОМО–ЛУМО-модель

$$\begin{aligned} K_{\alpha j}^{(r)} &= \\ &= \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\lambda}^{(r)} [1 - N(\Delta E_{\alpha j}^{(r)})] [\delta_{j,0}(\delta_{\alpha,+}\delta_{\lambda,H} + \delta_{\alpha,-}\delta_{\lambda,L}) + \\ &\quad + \delta_{j,S(T)}(\delta_{\alpha,+}\delta_{\lambda,L} + \delta_{\alpha,-}\delta_{\lambda,H})] \end{aligned} \quad (54)$$

и $K_{j\alpha}^{(r)} = \exp[-\Delta E_{\alpha j}^{(r)}/k_B T] K_{\alpha j}^{(r)}$. Функция

$$N(\Delta E_{\alpha j}^{(r)}) = \left\{ \exp[\Delta E_{\alpha j}^{(r)}/k_B T] + 1 \right\}^{-1} \quad (55)$$

определяет режим переноса электронов в 1M2-системе через величину и знак трансмиссионной щели.

Второй тип скоростей, $q_{\alpha\alpha'}$, характеризует двухэлектронную перезарядку молекулы, вызванную синхронизованными прыжками двух электронов между электродами и молекулой. Выражения для каждой из таких скоростей следуют из (35) и (49), (50):

$$q_{\alpha\alpha'} = \frac{2}{\pi\hbar} \sum_{r,r'} \mathcal{F}_{\alpha\alpha'}^{(rr')}. \quad (56)$$

Синхронизация отражается в факторе

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\alpha\alpha'}^{(rr')} &= \\ &= (1 - \delta_{\alpha,\alpha'}) \left\{ \left[\Gamma_H^{(r)} \Gamma_L^{(r')} \delta_{\alpha,+} + \Gamma_L^{(r)} \Gamma_H^{(r')} \delta_{\alpha,-} \right] \times \right. \\ &\times \frac{1}{\Gamma_0} (\phi_{\alpha 0}^{(r)} - \phi_{\alpha' 0}^{(r')}) + \left[\Gamma_H^{(r)} \Gamma_L^{(r')} \delta_{\alpha,-} + \Gamma_L^{(r)} \Gamma_H^{(r')} \delta_{\alpha,+} \right] \times \\ &\times \left[\frac{1}{4\Gamma_S} (\phi_{\alpha S}^{(r)} - \phi_{\alpha' S}^{(r')}) + \frac{3}{4\Gamma_T} (\phi_{\alpha T}^{(r)} - \phi_{\alpha' T}^{(r')}) \right] \left. \right\} \times \\ &\times \left[\Theta(E_+ + \mu_r + \mu_{r'} - E_-) \delta_{\alpha,+} + \right. \\ &\quad \left. + \Theta(E_- - \mu_r - \mu_{r'} - E_+) \delta_{\alpha,-} \right] \quad (57) \end{aligned}$$

присутствием произведений $\Gamma_\lambda^{(r)} \Gamma_{\lambda'}^{(r')}$. В (57) введена величина

$$\phi_{\alpha j}^{(r)} = \arctg(2\Delta E_{\alpha j}^{(r)} / \Gamma_j), \quad (58)$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_j &= \sum_r \left\{ \left[2\delta_{j,0} \Gamma_H^{(r)} + \delta_{j,S(T)} \Gamma_L^{(r)} \right] \Theta(-\Delta E_{+j}^{(r)}) + \right. \\ &\quad \left. + \left[2\delta_{j,0} \Gamma_L^{(r)} + \delta_{j,S(T)} \Gamma_H^{(r)} \right] \Theta(-\Delta E_{-j}^{(r)}) \right\} \quad (59) \end{aligned}$$

— уширение уровня энергии E_j зарядово нейтральной молекулы. Ступенчатая функция $\Theta(x)$ указывает на необходимое условие, при котором двухэлектронная перезарядка молекулы энергетически допустима.

Третий тип скоростей,

$$q_{jj'} = [\delta_{j,0}(\delta_{j',S} + 3\delta_{j',T}) + \delta_{j,S}(\delta_{j',0} + 3\delta_{j',T}) + \delta_{j,T}(\delta_{j',0} + \delta_{j',S})] K_{jj'}, \quad (60)$$

характеризует переходы между зарядово-нейтральными состояниями молекулы. Величина

$$K_{jj'} = k_{jj'}^{(i)} + Q_{jj'} \quad (61)$$

содержит скорость $k_{jj'}^{(i)}$, которая формируется за счет внутримолекулярных взаимодействий и/или взаимодействия с внешними полями. Что касается компоненты

$$Q_{jj'} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{rr'=(1,2)} \mathcal{F}_{jj'}^{(rr')}, \quad (62)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{jj'}^{(rr')} &= \left\{ (\delta_{j,S} \delta_{j',T} + \delta_{j,T} \delta_{j',S}) \times \right. \\ &\times \left[\frac{\Gamma_L^{(r)} \Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_+} (\varphi_{+j'}^{(r)} - \varphi_{+j}^{(r')}) + \frac{\Gamma_H^{(r)} \Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_-} (\varphi_{-j'}^{(r')} - \varphi_{-j}^{(r)}) \right] + \\ &+ 2 \left[\delta_{j,0} \delta_{j',S(T)} \Gamma_L^{(r)} \Gamma_H^{(r')} + \delta_{j,S(T)} \delta_{j',0} \Gamma_H^{(r)} \Gamma_L^{(r')} \right] \times \\ &\times \left[\frac{1}{\Gamma_+} (\varphi_{+j'}^{(r)} - \varphi_{+j}^{(r')}) + \frac{1}{\Gamma_-} (\varphi_{-j'}^{(r')} - \varphi_{-j}^{(r)}) \right] \left. \right\} \times \\ &\times \Theta(E_j + \mu_r - E_{j'} - \mu_{r'}), \quad (63) \end{aligned}$$

то она представляет собой скорость внутримолекулярного перехода $j \rightarrow j'$, вызванного неупругим дистанционным (межэлектродным) туннелированием электрона. В формуле (63) введена величина

$$\varphi_{\alpha j}^{(r)} = \arctg(2\Delta E_{\alpha j}^{(r)} / \Gamma_\alpha), \quad (64)$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_\alpha &= \sum_r \left\{ \left[\Gamma_H^{(r)} \delta_{\alpha,+} + \Gamma_L^{(r)} \delta_{\alpha,-} \right] \Theta(\Delta E_{\alpha 0}^{(r)}) + \right. \\ &\quad \left. + \left[\Gamma_L^{(r)} \delta_{\alpha,+} + \Gamma_H^{(r)} \delta_{\alpha,-} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_j \left(\frac{1}{2} \delta_{j,S} + \frac{3}{2} \delta_{j,T} \right) \Theta(\Delta E_{\alpha j}^{(r)}) \right\} \quad (65) \end{aligned}$$

— уширение уровня энергии E_α заряженной молекулы.

2.5. Критические разности потенциалов

Достоинством НОМО–LUMO-модели является то, что все три типа скоростей переходов (обусловленные взаимодействием молекулы с электродами) регулируются одними и теми же параметрами уширения одноэлектронных уровней $\Gamma_\lambda^{(r)}$ и трансмиссионными щелями $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$. Рассмотрение ограничивается 1M2-системой, где электродами являются благородные металлы, поэтому параметры $\Gamma_\lambda^{(r)}$ не чувствительны к величине и знаку V , а вся зависимость скоростей от V оказывается сконцентрированной в трансмиссионных щелях. Зависимость указанных щелей от V найдем через штарковское смещение уровней энергии электронов ε_λ [9,12–14,56]. Обозначая факторы смещения «центра тяжести» электронной плотности молекулярной орбитали λ через η_λ и полагая для определенности электрод 1 заземленным, так что $\mu_1 = E_F$ и $\mu_2 = E_F - |e|V$, имеем $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_\lambda^{(0)} - |e|V\eta_\lambda$ ($\varepsilon_\lambda^{(0)}$ — энергия электрона на молекулярной орбитали λ при $V = 0$). Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta E_{+S(T)}^{(r)} &= \Delta E_{+S(T)} + |e| \left[-\frac{1+(-1)^r}{2} + \eta_L \right] V, \\ \Delta E_{+0}^{(r)} &= \Delta E_{+0} + |e| \left[-\frac{1+(-1)^r}{2} + \eta_H \right] V \end{aligned} \quad (66)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta E_{-S(T)}^{(r)} &= \Delta E_{-S(T)} - |e| \left[-\frac{1+(-1)^r}{2} + \eta_H \right] V, \\ \Delta E_{-0}^{(r)} &= \Delta E_{-0} + |e| \left[-\frac{1+(-1)^r}{2} + \eta_L \right] V, \end{aligned} \quad (67)$$

где исходные (при $V = 0$) трансмиссионные щели определены как

$$\begin{aligned} \Delta E_{-0} &= \epsilon_L + U_{HL}, \quad \Delta E_{+0} = -\epsilon_H, \\ \Delta E_{-j} &= \epsilon_H + U_{HL} - \frac{J_{HL}}{4} (3\delta_{j,S} - \delta_{j,T}), \\ \Delta E_{+j} &= -\epsilon_L - \frac{J_{HL}}{4} (3\delta_{j,S} - \delta_{j,T}). \end{aligned} \quad (68)$$

В (68) введены величины

$$\begin{aligned} \epsilon_L &= \left(\epsilon_L^{(0)} + U_{HL} \right) - E_F, \\ \epsilon_H &= \left(\epsilon_H^{(0)} + U_{HL} \right) - E_F, \end{aligned} \quad (69)$$

которые можно трактовать как эффективные энергетические щели между LUMO (НОМО)-уровнем и уровнем Ферми. Это следует из того, что в пренебрежении синглет-триплетным расщеплением (т. е. при $J_{HL} = 0$) частота оптического перехода

$$\omega_0 = (1/\hbar) (\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (70)$$

задается LUMO–НОМО-щелью $\epsilon_L - \epsilon_H$.

Кроме трансмиссионных щелей $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$ чувствительность к V может наблюдаться у частоты $\Omega_S = (1/\hbar) (E_S - E_0)$ оптического перехода $S \rightarrow 0$ (электрофотокромный эффект). Это следует из выражения

$$\Omega_S = \omega_S - |e|(\eta_L - \eta_H) V, \quad (71)$$

где положительный или отрицательный сдвиг относительно частоты $\omega_S = \omega_0 + (3/4) J_{HL}$ обусловлен различием факторов смещения η_H и η_L .

Формирование режима трансмиссии электронов существенно зависит от знака трансмиссионных щелей $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$. Это следует из выражений для скоростей, характеризующих электрон-транспортные процессы в 1M2-системе. Та часть скоростей, которая содержит функции распределения $N(\Delta E_{\alpha j}^{(r)})$ и ступенчатые функции $\Theta(\Delta E_{\alpha j}^{(r)})$, резко меняет величину при смене знака $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$. Другая часть скоростей включает разности $\phi_{\alpha j}^{(r)} - \phi_{\alpha' j}^{(r)}$ и $\varphi_{\alpha j}^{(r)} - \varphi_{\alpha' j}^{(r)}$. В рассматриваемых нами процессах параметры уширения молекулярных уровней (59) и (65) находятся в пределах (10^{-3} – 10^{-7}) эВ и поэтому даже при небольшом отклонении (порядка 10^{-2} эВ) величины $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$ от значения $\Delta E_{\alpha j}^{(r)} = 0$ начинают выполняться условие $|\Delta E_{\alpha j}^{(r)}|/\Gamma_{\alpha(j)} \gg 1$. Благодаря этому условию указанные разности близки к $\pm\pi$ (если щели $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$ и $\Delta E_{\alpha' j}^{(r)}$ имеют противоположные знаки) или к $\Gamma_{\alpha(j)} |(\Delta E_{\alpha j}^{(r')})^{-1} - (\Delta E_{\alpha j}^{(r)})^{-1}| \ll 1$ (если обе

щели одного знака). Таким образом, режим трансмиссии электронов претерпевает существенные изменения вблизи значений $V = V_{\alpha j}^{(r)}$. Соответствующие критические разности потенциалов находятся из условия $\Delta E_{\alpha j}^{(r)} = 0$ и имеют вид

$$\begin{aligned} V_{+0}^{(r)} &= \frac{\epsilon_H}{|e|[-(1+(-1)^r)/2 + \eta_H]}, \\ V_{-0}^{(r)} &= \frac{\epsilon_L + U_{HL}}{|e|[-(1+(-1)^r)/2 + \eta_L]}, \\ V_{+j}^{(r)} &= \frac{\epsilon_L + (J_{HL}/4)(3\delta_{j,S} - \delta_{j,T})}{|e|[-(1+(-1)^r)/2 + \eta_L]}, \\ V_{-j}^{(r)} &= \frac{\epsilon_H - (J_{HL}/4)(3\delta_{j,S} - \delta_{j,T}) + U_{HL}}{|e|[-(1+(-1)^r)/2 + \eta_H]}. \end{aligned} \quad (72)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Выражения (27) вместе с кинетическими уравнениями (33) и соответствующими скоростями внутримолекулярных переходов $q_{mm'}$ позволяют описывать эволюцию ЭФ от начала ее развития (момент включения разности потенциалов V) до установления стационарного режима трансмиссии электронов. В настоящей работе ЭФ рассматривается при установившемся режиме, т. е. на временах $t \gg \tau_{tr}$. (Исследование переходной ЭФ может быть проведено аналогично тому, как это делалось при анализе переходного тока и фототока [15–17, 56, 57].)

Вводя обозначения $\mathcal{P}_{EF} \equiv \mathcal{P}(t \gg \tau_{tr})$ и $p_s \equiv p_s(t \gg \tau_{tr})$, перепишем (27) в виде

$$\mathcal{P}_{EF} = \mathcal{P}_{rad} p_s, \quad (73)$$

где общее выражение для \mathcal{P}_{rad} определено в (28). Поскольку \mathcal{P}_{rad} не зависит от взаимодействия молекулы с электродами, влияние электрон-транспортных процессов на ЭФ можно характеризовать фактором эффективности

$$\mathcal{R} = \mathcal{P}_{EF}/\mathcal{P}_{rad}, \quad (74)$$

который в соответствии с (73) совпадает с p_s . Величина p_s находится из решения системы кинетических уравнений (33), в которых следует положить $\dot{p}_m(t) = 0$. При этом независимо от конкретного режима электронной трансмиссии решение для p_s может быть представлено в форме

$$p_s = \frac{k_s}{k_{nr} + k_r}, \quad (75)$$

где k_s удобно трактовать как результирующую скорость образования синглетного возбужденного

состояния молекулы, а k_{nr} — как результирующую скорость нерадиационных переходов, обусловленных взаимодействием молекулы-флуорофора с электродами. Помимо фактора (74) для характеристики излучения используют квантовый выход фотонов,

$$Q = \frac{k_r}{k_{nr} + k_r}, \quad (76)$$

который ассоциируется с числом квантов света, генерируемых электронами в процессе их транспорта через 1M2-систему [48, 58].

Дальнейший анализ эффективности ЭФ проведем для спонтанного излучения молекулы, происходящего на выделенной частоте перехода $S \rightarrow 0$. Используя (32) и (75), перепишем (73) в виде

$$\mathcal{P}_{EF} = \mathcal{P}_\omega \frac{k_r k_s}{k_{nr} + k_r}, \quad (77)$$

где радиационная скорость $k_r = k_{S0}^{(i)}$ определена в (37). В формуле (77) введена величина $\mathcal{P}_\omega = \hbar\omega \times 1.6 \cdot 10^{-19}$ Вт, которая означает мощность излучения (в ваттах) одного кванта с энергией $\hbar\omega$ (задается в электронвольтах).

В выражениях (75)–(77) влияние электродов проявляется как в усилении радиационной скорости k_r (через взаимодействие с плазмонами), так и в формировании результирующих нерадиационных скоростей k_s и k_{nr} . Для оценки величины k_r заметим, что скорость излучения органической молекулы в вакууме составляет величину порядка 10^8 с^{-1} . Тот же порядок величины имеет радиационная k_r и нерадиационная k_{nr} константы скоростей для молекул-флуорофоров в органических растворах и стеклах [59, 60]. Нами рассматривается ситуация, когда в отсутствие внешнего облучения плазмон формируется только за счет возбуждения молекулы. Основываясь на результатах работы [18], отметим, что в этом случае при параметрах $\Gamma_\lambda^{(r)} < 10^{-3}$ эВ эффективность накачки плазмонов ничтожна и поэтому увеличения плотности фотонных мод не происходит. Как результат, возбуждение молекулы плазмонами отсутствует и, следовательно, в кинетических уравнениях можно полагать $k_{0S}^{(i)} = 0$. В то же время заметное увеличение скорости излучения $k_{S0}^{(i)}$ по сравнению с аналогичной скоростью в вакууме может быть достигнуто за счет взаимодействия молекулярного и плазмонного дипольных моментов перехода. Вследствие этого скорость $k_r = k_{S0}^{(i)}$ может достичь величины 10^{10} с^{-1} (см. примеры в работах [48] и [58], где отмечено усиление ЭФ соответственно в 10 и 300 раз). Что касается скорости $k_{ST}^{(i)}$ внутримоле-

кулярного перехода $S \rightarrow T$, то она предполагается намного меньшей скорости излучения $k_{S0}^{(i)}$.

Вклад в величины k_s и k_{nr} обусловлен скоростями внутримолекулярных переходов, вызванных взаимодействием молекулы с электродами, поэтому параметрами, характеризующими k_s и k_{nr} , являются величины ϵ_H и ϵ_L (энергетические НОМО- и ЛУМО-щели соответственно), ширины уровней молекулярных орбиталей $\Gamma_\lambda^{(r)}$, а также факторы η_H и η_L , задающие смещение соответствующих НОМО- и ЛУМО-уровней под действием разности потенциалов V . Проводимые ниже оценки используют тот факт, что наблюдаемым в экспериментах токам соответствуют значения $\Gamma_\lambda^{(r)} \sim \sim (10^{-7} - 10^{-3})$ эВ. Энергия световых квантов находится в диапазоне (1.7–3.2) эВ, что отождествляется с ЛУМО–НОМО-щелью (70). Параметры η_H и η_L берутся как одинаковыми, так и различными (для молекулярного диода).

Физика формирования ЭФ проявляется в смене режимов трансмиссии электронов через 1M2-систему, что происходит в окрестности критических разностей потенциалов (72). Вблизи каждого конкретного значения $V = V_{\alpha j}^{(r)}$ наблюдается изменение молекулярных вероятностей p_α и p_j при почти полном сохранении их суммарного значения $p_\alpha + p_j$. Такие попарные изменения реализуются в виде ступенчатой зависимости каждой вероятности p_m и, как следствие, в ступенчатом поведении управляющего фактора (74). Поскольку межэлектродный перенос электрона прямо зависит от того, в каком конкретно электронном состоянии $|m\rangle$ находится молекула, можно ввести понятие соответствующих трансмиссионных каналов. Эффективность каждого такого « m »-канала определяется вероятностью p_m заселения m -го электронного терма. Поскольку величины ϵ_L , $-\epsilon_H$, U_{HL} и J_{HL} положительны, критические разности потенциалов $V_{-T(S)}^{(2)}$, $V_{+0}^{(2)}$, $V_{+T(S)}^{(1)}$, $V_{-0}^{(1)}$ и $V_{-T(S)}^{(1)}$, $V_{+0}^{(1)}$, $V_{+T(S)}^{(2)}$, $V_{-0}^{(2)}$ расположены в областях соответственно $V > 0$ и $V < 0$.

3.1. Полностью симметричная 1M2-система

Полностью симметричная 1M2-система соответствует молекулярному соединению, в котором хромофорная группа молекулы находится в середине между электродами и характеризуется одинаковыми связями с идентичными электродами. Рисунок 3 показывает ступенчатое поведение молекулярных вероятностей p_m . Из условия $\eta_H = \eta_L = 1/2$ следует соотношение $V_{\alpha j}^{(2)} = -V_{\alpha j}^{(1)}$. Поэтому достаточно

проанализировать поведение вероятностей в области $V > 0$. ЭФ формируется в отсутствие постоянного освещения, поэтому при $0 \leq V < V_{+0}^{(2)}$ молекула остается в своем основном состоянии $|0\rangle$ и $p_0 \approx 1$, а p_+ , p_- , p_S , p_T близки к нулю. Как следствие, критические разности потенциалов $V_{-T}^{(2)}$ и $V_{-S}^{(2)}$ не проявляются, а трансмиссия осуществляется по каналу, относящемуся к основному состоянию молекулы. В окрестности $V = V_{+0}^{(2)}$ происходит первое заметное изменение режима электронной трансмиссии, которое заключается в уменьшении вероятности нахождения молекулы в основном состоянии $|0\rangle$. Соответствующим образом увеличивается вероятность заселения состояния $|+\rangle$ положительно заряженной молекулы. В трансмиссии начинают участвовать два канала: «0» и «+». Увеличение разности потенциалов до $V = V_{+T}^{(1)}$ и $V = V_{+S}^{(1)}$ приводит ко второй смене режима электронной трансмиссии. Происходит включение дополнительных «T»- и «S»-каналов, относящихся к возбужденным состояниям молекулы $|T\rangle$ и $|S\rangle$. Рост соответствующих вероятностей p_T и p_S обусловлен в основном уменьшением вероятности p_+ , что отражает повторную перезарядку молекулы. Молекула с заметной вероятностью оказывается снова зарядово-нейтральной, но теперь в возбужденных состояниях. Отметим рост вероятности p_T в окрестности $V = V_{+T}^{(1)}$. Как видно из вставки на рис. 3, в области $V_{+S}^{(1)} > V > V_{+T}^{(1)}$ вероятность p_T намного превышает вероятность p_S , что обусловлено включением «T»-канала, тогда как «S»-канал еще не задействован в электронной трансмиссии. После увеличения V и включения «S»-канала (при $V \geq V_{+S}^{(1)}$) отношение p_T/p_S приходит к своей стандартной величине 3/1.

Третье изменение режима трансмиссии осуществляется в окрестности $V = V_{-0}^{(1)}$, когда подключается состояние $|-\rangle$ отрицательно заряженной молекулы. При этом вероятность p_- заимствуется из уже уменьшенной (при $V \geq V_{+0}^{(1)}$) вероятности p_0 . Дальнейшее увеличение V не приводит к изменению населенности молекулярных состояний. В итоге трансмиссия электронов осуществляется по всем пяти каналам, каждый из которых включается в межэлектродный электронный перенос со своей предельной вероятностью p_m . ЭФ достигает также своего предельного значения. Для оценки соответствующей мощности излучения заметим, что когда $\Gamma_H^{(r)} = \Gamma_L^{(r)} \equiv \hbar\gamma$, то из решения системы уравнений (33) при $V > V_{-0}^{(1)}$ следует:

$$k_s = (8/17)\gamma, \quad k_{nr} = (72/17)\gamma. \quad (78)$$

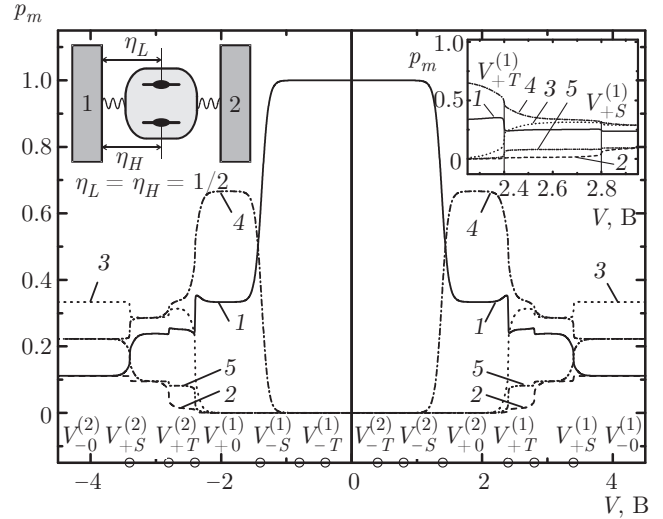


Рис. 3. Ступенчатое поведение стационарных вероятностей p_m нахождения молекулы в ее нейтральных ($m = 0, S, T$) и зарядовых ($m = +, -$) состояниях. Полностью симметричная 1M2-система. Переключение ступенек происходит в окрестностях критических разностей потенциалов $V_{\alpha j}^{(r)}$ (72). Вставка в правом верхнем углу показывает рост вероятности p_T в интервале $V_{+T}^{(1)} \leq V \leq V_{+S}^{(1)}$. Обозначения кривых: 1 — p_0 , 2 — p_S , 3 — p_T , 4 — p_+ , 5 — p_- . Расчеты с использованием параметров: $T = 300$ К, $U_{HL} = 0.3$ эВ, $J_{HL} = 0.2$ эВ, $\epsilon_L = 1.4$ эВ, $\epsilon_H = -0.7$ эВ, $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(1)} = \Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma = 10^{-3}$ эВ, $k_{0S}^{(i)} = k_{0T}^{(i)} = 0$, $k_{S0}^{(i)} = k_r = 2.4 \cdot 10^9$ с $^{-1}$, $k_{T0}^{(i)} = 2.4 \cdot 10^3$ с $^{-1}$, $k_{ST}^{(i)} = k_{TS}^{(i)} = 2.4 \cdot 10^6$ с $^{-1}$.

Поэтому при параметрах, используемых для построения рис. 3, фактор эффективности (74) имеет предельную величину $\mathcal{R} \approx 1/9$. Это означает, что интенсивность ЭФ составляет примерно десятую часть от максимально возможного теоретического значения. При этом мощность излучения равна $\mathcal{P}_{EF} \approx 9 \cdot 10^{-11}$ Вт (оценка при $\hbar\omega = 2.1$ эВ). Что касается числа электронов, задействованных при получении одного кванта света, то согласно (76) оно равно примерно 500 ($Q \approx 2 \cdot 10^{-3}$).

3.2. 1M2-система со смещенной хромофорной группой

На рис. 4 показано поведение вероятностей p_m для того же типа молекулярного соединения, что и на рис. 3, но в условиях, когда хромофорная группа смещена к одному из электродов и из-за этого связи НОМО и LUMO с одним из электродов намного превышают те же связи с другим электродом. Для оценок примем, что $\Gamma_H^{(2)} = \Gamma_L^{(2)} \equiv \hbar\gamma_a$, а $\Gamma_H^{(1)} = \Gamma_L^{(1)} \equiv \hbar\gamma_b$. Вследствие условия $\eta_H = \eta_L > 1/2$ критиче-

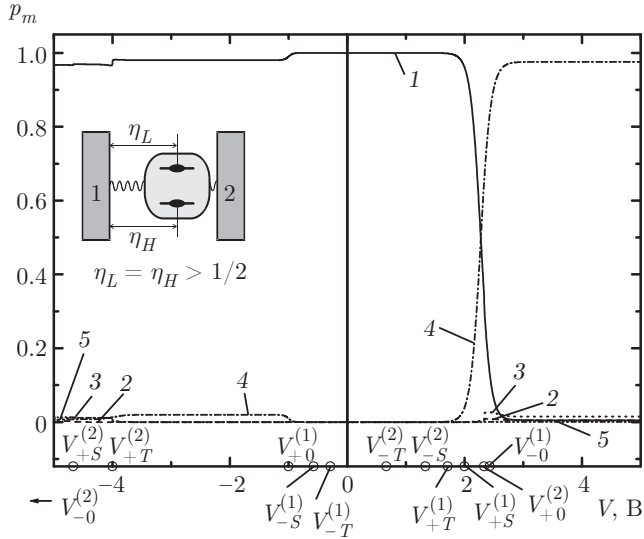


Рис. 4. Зависимости стационарных молекулярных вероятностей p_m от величины и знака V . 1M2-система со смещенной хромофорной группой. Параметры расчета те же, что на рис. 3, кроме $\eta_H = \eta_L = 0.7$ и $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(1)} = \hbar\gamma_b = 10^{-5}$ эВ, $\Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma_a = 10^{-3}$ эВ

ские разности потенциалов расположены асимметрично относительно $V = 0$ и поэтому $V_{\alpha j}^{(2)} \neq -V_{\alpha j}^{(1)}$. Благодаря неидентичной связи молекулярных орбиталей с электродами 1 и 2, реализация вероятностей p_m происходит по-разному в областях $V > 0$ и $V < 0$. При $V > 0$ вследствие сильного неравенства $\gamma_a \gg \gamma_b$ кинетика ухода электрона из НОМО и LUMO на электрод 2 характеризуется намного более коротким временем, чем приход электрона от электрода 1 на те же молекулярные орбитали. Поэтому, начиная со значений $V > V_{+0}^{(2)}$, основным становится «+»-канал, отвечающий состоянию $|+\rangle$ положительно заряженной молекулы. Что касается возбужденного синглетного молекулярного состояния $|S\rangle$, то оно остается практически незаселенным. Увеличение вероятности p_s начинается при $V \geq V_{+S}^{(1)}$ и перестает зависеть от V при $V \geq V_{-0}^{(1)}$. В интервале $V_{-0}^{(1)} > V > V_{+S}^{(1)}$ в соответствии с решением системы уравнений (33) для результирующих скоростей выражения (75) имеем

$$k_s \approx (4/7)\gamma_b, \quad k_{nr} = (2/3)\gamma_a + (29/7)\gamma_b. \quad (79)$$

Согласно формулам (75)–(77), отсюда следует, что эффективность ЭФ очень мала, $\mathcal{R} \approx 8 \cdot 10^{-5}$, а мощность излучения $\mathcal{P}_{ET} \approx 6 \cdot 10^{-14}$ Вт оказывается на три порядка меньше той, что была оценена для полностью симметричного случая. Для генерации одно-

го фотона необходимо прохождение около 10^4 электронов ($Q \approx 1.3 \cdot 10^{-4}$).

В области $V < 0$ уход электрона из НОМО и LUMO на электрод 1 происходит гораздо быстрее прихода электрона от электрода 2 на НОМО и LUMO. Это означает, что при всех значениях $V > V_{-0}^{(2)}$ кинетика переноса электрона такова, что молекула преимущественно находится в основном состоянии с вероятностью $p_0 \approx 1$ и поэтому трансмиссия электронов идет почти полностью вдоль «0»-канала. Включение следующего «+»-канала происходит при значениях $V \leq V_{+0}^{(1)}$ (≈ -1 В). Но в отличие от области $V > 0$, где «+»-канал хорошо проявляется, в области $V < 0$ его трансмиссионная роль невелика. Важным может оказаться канал, связанный с состоянием $|-\rangle$ отрицательно заряженной молекулы. Однако при заданных значениях η_H и η_L его включение происходит только при $V \leq V_{-0}^{(2)}$ (≈ -5.7 В).

3.3. 1M2-система с асимметричной молекулой

У асимметричных молекул, особенно таких, которые содержат донорные и акцепторные группы, локализация электронной плотности на НОМО и LUMO может заметно различаться. При включении подобных молекул в 1M2-систему следует ожидать, что $\eta_H \neq \eta_L$. Кроме того, из-за различной электронной локализации кулоновское и обменное взаимодействие НОМО и LUMO электронов невелико и поэтому области $V_{-T}^{(2)} \leq V \leq V_{+0}^{(2)}$, $V_{+T}^{(1)} \leq V \leq V_{-0}^{(1)}$ (при $V > 0$) и $V_{+0}^{(1)} \leq V \leq V_{-T}^{(1)}$, $V_{-0}^{(2)} \leq V \leq V_{+T}^{(2)}$ (при $V < 0$) имеют незначительную ширину. Как следствие, основное представление о механизме формирования ЭФ можно получить, используя упрощенную НОМО–LUMO-модель, в которой $U_{HL} = 0$, $J_{HL} = 0$. В этом случае указанные области имеют нулевую ширину, а вместо двенадцати критических разностей потенциалов (72) электронную трансмиссию контролируют лишь четыре:

$$\begin{aligned} V_H^{(+)} &\equiv V_{-T}^{(2)} = V_{-S}^{(2)} = V_{+0}^{(2)} = -\frac{\epsilon_H}{|e|(1-\eta_H)}, \\ V_H^{(-)} &\equiv V_{-T}^{(1)} = V_{-S}^{(1)} = V_{+0}^{(1)} = \frac{\epsilon_H}{|e|\eta_H}, \\ V_L^{(-)} &\equiv V_{+T}^{(2)} = V_{+S}^{(2)} = V_{-0}^{(2)} = -\frac{\epsilon_L}{|e|(1-\eta_L)}, \\ V_L^{(+)} &\equiv V_{+T}^{(1)} = V_{+S}^{(1)} = V_{-0}^{(1)} = \frac{\epsilon_L}{|e|\eta_L}. \end{aligned} \quad (80)$$

На рис. 5 показаны зависимости молекулярных вероятностей p_m от V при $\eta_H < 1/2$ и $\eta_L > 1/2$. Отчет-

ливо проявляется изменение трансмиссионного режима при $V = V_H^{(+)}, V_L^{(+)}$ и $V = V_H^{(-)}, V_L^{(-)}$. Нулевая вероятность реализации возбужденных состояний молекулы $|S\rangle$ и $|T\rangle$ в области $V_H^{(-)} < V < V_H^{(+)}$ отражает тот факт, что условие (1) не выполняется. В интервалах $V_H^{(+)} < V < V_L^{(+)}$ и $V_H^{(-)} > V > V_L^{(-)}$ становится возможной зарядка молекулы путем ухода электрона из дважды заполненной НОМО на электрод 2 (при $V > 0$) или электрод 1 (при $V < 0$). При этом вероятность p_+ образования положительно заряженной молекулы зависит от соотношения параметров $\Gamma_\lambda^{(r)}$ (52). В 1M2-системах, где $\Gamma_H^{(1)} \gg \Gamma_H^{(2)}$, уход электрона с НОМО на электрод 2 происходит медленнее прихода электрона от электрода 1 к НОМО. Поэтому при $V > 0$ величина p_+ намного меньше, чем при $V < 0$. Отличие тем значительнее, чем больше отношение $\Gamma_H^{(1)}/\Gamma_H^{(2)}$ (см. значения p_+ на рис. 5а,б). По этой же причине в интервале $V_H^{(-)} > V > V_L^{(-)}$ величина p_+ намного превосходит p_0 .

Особый интерес представляют области $V > V_L^{(+)}$ и $V < V_L^{(-)}$, когда условие (1) генерации возбужденного состояния молекулы транспортируемыми электронами хорошо выполняется. В этом случае энергии НОМО и LUMO расположены в окне разности потенциалов (2) и поэтому принцип Паули не препятствует переносу электронов. Соответствующий процесс формирования ЭФ показан на рис. 6. Рассмотрен случай отрицательной полярности V с учетом того, что $V < V_L^{(-)}$. Показаны прыжковый (последовательный) и неупругий туннельный механизмы формирования возбужденных синглетного и триплетного состояний молекулы. Благодаря условиям $\mu_2 \geq \epsilon_L$ и $\mu_1 \leq \epsilon_H$ электрон имеет возможность перескакивать как от электрода 2 на LUMO с образованием состояния $|-\rangle$ (путь 1), так и с НОМО на электрод 1 с образованием состояния $|+\rangle$ (путь 2). Продолжение пути 1 заключается в уходе электрона с дважды заполненной НОМО на электрод 1 и образовании, таким образом, возбужденных состояний $|S\rangle$ или $|T\rangle$ молекулы. В случае пути 2 эти же возбужденные состояния образуются из состояния $|+\rangle$ за счет прихода электрона на молекулу от электрода 2. В результате последовательных прыжковых процессов $|0\rangle \rightarrow |-\rangle \rightarrow |S(T)\rangle$ и $|0\rangle \rightarrow |+\rangle \rightarrow |S(T)\rangle$ электрон переносится от электрода 2 к электроду 1, отдавая часть своей энергии на возбуждение молекулы. Указанный прыжковый механизм контролируется скоростями перезарядки молекулы (54).

Второй механизм возбуждения молекулы заключается в том, что теперь молекулярные состояния $|-\rangle$ и $|+\rangle$ участвуют в электрон-транспортном про-

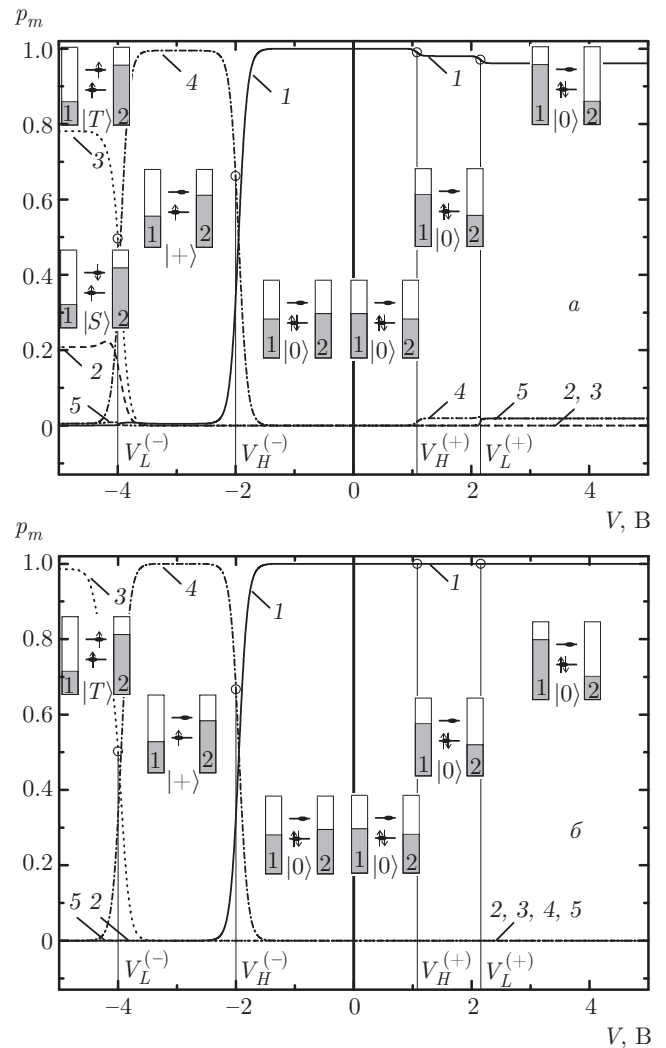


Рис. 5. Зависимости стационарных молекулярных вероятностей p_m от величины и знака V в молекулярном диоде (асимметричной 1M2-системе). На вставках показано заполнение электронами НОМО- и LUMO-уровней в тех молекулярных состояниях $|m\rangle$, вероятность заполнения которых максимальна в данном интервале значений V . Заполненные электронами участки зон проводимости электродов затемнены. Параметры расчета те же, что на рис. 3, кроме $\eta_H = 0.35, \eta_L = 0.65$ и $\Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(1)} = \hbar\gamma_1 = 10^{-3}$ эВ, $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma_2 = 10^{-5}$ (а), 10^{-7} (б) эВ

цессе виртуальным образом. Эти состояния обеспечивают возможность перескока электрона непосредственно между электродами. При таком процессе дистанционный перескок электрона выглядит как неупругое туннелирование электрона, при котором часть энергии $|eV|$ синхронно уходит на возбуждение молекулы. Соответствующие скорости внутримолекулярных переходов даются выражениями (62). При параметрах, которые были использова-

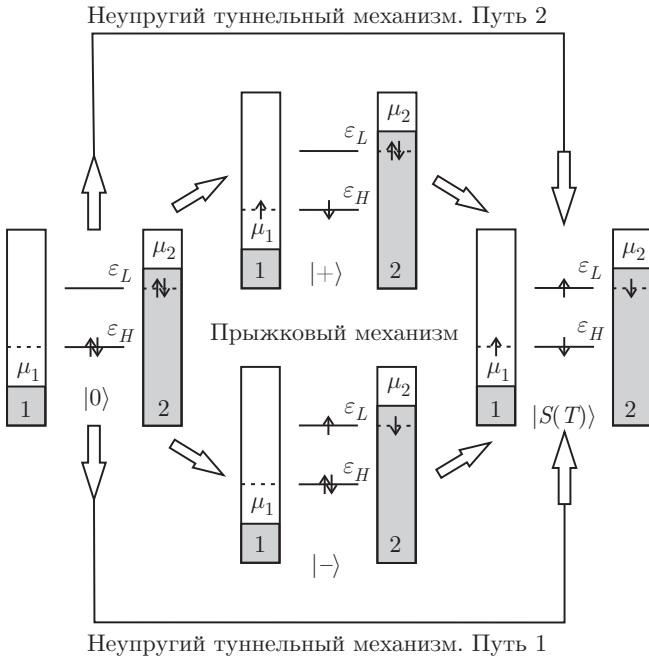


Рис. 6. Прыжковый и туннельный механизмы формирования возбужденных состояний молекулы в условиях попадания LUMO–HOMO-щели, $\epsilon_L - \epsilon_H$, в окно разности потенциалов, $\mu_2 - \mu_1$. Оба механизма реализуются через участие в электронной трансмиссии заряженных состояний молекулы $|-\rangle$ (путь 1) и $|+\rangle$ (путь 2). Детали см. в тексте

ны для построения рис. 5, основной вклад в межэлектродный перенос электрона осуществляется вовлечением в процесс состояния $|+\rangle$. Это означает, что трансмиссия электрона идет преимущественно по пути 2, который можно интерпретировать также как путь межэлектродного переноса дырки.

В соответствии с решением системы кинетических уравнений (33) получаем выражения (75) и (76), в которых

$$k_s = 2(\gamma_2^2/\gamma_1), \quad (81)$$

$$k_{nr} = (4/3)\gamma_1 + 8\gamma_2 + (8/3)(\gamma_2^2/\gamma_1),$$

если $V > V_L^{(+)}$, и

$$k_s = (3/2)\gamma_2, \quad k_{nr} = 6\gamma_2, \quad (82)$$

если $V < V_L^{(-)}$. (В формулах (81) и (82) $\hbar\gamma_1 \equiv \Gamma_H^{(1)} = \Gamma_L^{(2)}$, $\hbar\gamma_2 \equiv \Gamma_H^{(2)} = \Gamma_L^{(1)}$.) В условиях, когда $\gamma_1 \gg \gamma_2, k_r$ и $V > V_L^{(+)}$, согласно определениям (74)–(76) имеем $\mathcal{R} \approx (3/2)(\gamma_2/\gamma_1)^2$, $Q \approx (3/4)(k_r/\gamma_1)$. Поэтому, например, при значениях $\hbar\gamma_1 = 10^{-3}$ эВ, $\hbar\gamma_2 = 10^{-5}$ эВ и $k_r = 2.4 \cdot 10^9$ с $^{-1}$ эффективность ЭФ ничтожна ($\mathcal{R} \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$), хотя квантовый выход имеет умеренную величину ($Q \approx 0.75 \cdot 10^{-2}$). При

этом $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.2 \cdot 10^{-13}$ Вт. Иная ситуация наблюдается в области $V < V_L^{(-)}$. Здесь $\mathcal{R} = 3\gamma_2/(12\gamma_2 + 2k_r)$, $Q = k_r/(6\gamma_2 + k_r)$ и, следовательно, при тех же значениях γ_2 и k_r имеем $\mathcal{R} \approx 0.21$, $Q \approx 0.14$, что указывает на достаточно высокую эффективность ЭФ при большом квантовом выходе (один фотон создается при прохождении через 1M2-систему менее 10 электронов). Гораздо значительнее и мощность излучения, которая теперь равна $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.7 \cdot 10^{-10}$ Вт. Ситуация, однако, существенно зависит от соотношения между γ_2 и k_r , что видно из сравнения результатов, представленных на рис. 5а и рис. 5б. Так, если $\hbar\gamma_2 = 10^{-7}$ эВ, то при том же значении k_r имеет место неравенство $k_r \gg \gamma_2$. Поэтому вероятность найти молекулу в возбужденном синглетном состоянии низка ($p_s \approx 0.015$), но зато высок квантовый выход фотона ($Q \approx 0.67$). За счет такого квантового выхода мощность ЭФ довольно высока, $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.2 \cdot 10^{-9}$ Вт.

3.4. Электрофлуоресценция молекулы политеофена

В качестве примера рассмотрим формирование ЭФ в 1M2-системе, где электроды 1 и 2 относятся соответственно к игле сканирующего туннельного микроскопа и субстрату (золотому электроду), а молекулой служит наноразмерная политеофеновая цепь. Как показано в работе [48], ЭФ в такой 1M2-системе наблюдается только при $V > 0$. Авторы объяснили наличие униполярности ЭФ неидентичным штарковским сдвигом HOMO и LUMO уровней молекулы политеофена. Как следствие, в исследованном интервале $[-1.5, 2.5]$ В образование возбужденного состояния молекулы, обусловленное попаданием HOMO- и LUMO-уровней в окно разности потенциалов, происходит только при $V \geq V_{cr} (= 2$ В). Ниже покажем, что предложенная в настоящей работе кинетическая теория позволяет выявить еще один механизм, приводящий к поляриности ЭФ.

Энергия излучаемого фотона $\hbar\omega_0 = \epsilon_L - \epsilon_H$ и критическая разность потенциалов V_{cr} зависят от длины цепи. Следуя работе [48], полагаем, что центры тяжести электронных плотностей на делокализованных HOMO и LUMO отстоят от иглы на одинаковую величину $0.6z$ (z — расстояние между иглой и поверхностью субстрата). Это означает, что штарковское смещение HOMO- и LUMO-уровней характеризуется совпадающими по величине факторами η_H и η_L , а делокализация сохраняется при всех экспериментально используемых значениях V .

Делокализация в пределах нанометровой области приводит к существенному уменьшению взаимодействия НОМО- и LUMO-электронов. Поэтому при нахождении критических разностей потенциалов будем учитывать только кулоновскую часть взаимодействия. Исходное (при $V = 0$) положение НОМО- и LUMO-уровней зависит от длины цепи. Для определенности ограничимся случаем, когда $z = 5$ нм и, соответственно, $\eta_H = \eta_L = 0.6$, а $\epsilon_H = -0.6$ эВ, $\epsilon_L = 1.2$ эВ [48]. Подставляя эти значения в выражения (72) и выбирая (при $J_{HL} = 0$) параметр кулоновского взаимодействия $U_{HL} (= 0.12$ эВ) из условия сохранения положения пика ЭФ при $V > 2.2$ В (см. рис. 2b и 3d в [48]), находим возможные критические разности потенциалов $V_{\alpha j}^{(r)}$, характерные для НОМО–LUMO-модели. При положительной полярности это $V_{-*}^{(2)} \equiv V_{-S}^{(2)} = V_{-T}^{(2)} = 1.2$ В, $V_{+0}^{(2)} = 1.5$ В, $V_{+*}^{(1)} \equiv V_{+S}^{(1)} = V_{+T}^{(1)} = 2.0$ В, $V_{-0}^{(1)} = 2.2$ В, а при отрицательной ими являются $V_{-*}^{(1)} \equiv V_{-S}^{(1)} = V_{-T}^{(1)} = -0.8$ В, $V_{+0}^{(1)} = -1$ В, $V_{+*}^{(2)} \equiv V_{+S}^{(2)} = V_{+T}^{(2)} = -3$ В, $V_{-0}^{(2)} = -3.3$ В. В области $V > 0$ эксперимент показывает резонансное поведение проводимости в интервале $[1.2, 1.5]$ В. В этот интервал попадают критические разности потенциалов $V = V_{\alpha j}^{(2)}$, при которых включается резонансный (безактивационный) перескок электрона на субстрат из дважды заполненного НОМО-уровня. При этом LUMO-уровень заполнен однократно (если $V \geq V_{cr} = V_{-*}^{(2)} = 1.2$ В) или является свободным (если $V \geq V_{cr} = V_{+0}^{(2)} = 1.5$ В).

Условия для формирования ЭФ возникают при более высоких значениях V . Если $V \geq V_{+*}^{(1)} (= 2$ В), то электрон от иглы способен резонансно (безактивационно) попасть на свободный LUMO-уровень молекулы, у которой на НОМО-уровне находится только один электрон. В итоге молекула политеофена оказывается в возбужденном состоянии и способна испускать фотон. При этом положение максимума полосы испускания не меняется с увеличением V , что, как уже отмечалось в [48], и подтверждает резонансную природу перескока электрона от иглы на LUMO-уровень.

Теория указывает на еще один (дополнительный) резонанс, который включается в формирование интенсивности ЭФ при $V = 2.2$ В и также не приводит к сдвигу максимума полосы испускания света. При $V \geq V_{cr} = V_{-0}^{(1)} (= 2.2$ В) становится возможным безактивационный перескок электрона от иглы на свободный LUMO-уровень молекулы при условии, что НОМО-уровень молекулы уже дву-

кратно заполнен. Тогда при последующем перескоке электрона из дважды заполненного НОМО-уровня на субстрат молекула оказывается в возбужденном состоянии и становится источником ЭФ. Таким образом, в 1M2-системе с молекулой политеофена, выполняющей роль как медиатора межэлектродного переноса электронов, так и эмиттера световых квантов, возникают два пути формирования ЭФ. В случае положительной полярности первый путь начинает проявляться при $V \geq V_{+*}^{(1)} (= 2$ В), причем возбужденное состояние молекулы формируется по схеме $|0\rangle \rightarrow |+\rangle \rightarrow |S\rangle$. Второй путь включается при $V \geq V_{-0}^{(1)} (= 2.2$ В), а образование возбужденного состояния молекулы следует схеме $|0\rangle \rightarrow |-\rangle \rightarrow |S\rangle$.

При отрицательной полярности пути формирования возбужденного состояния молекулы те же, что при $V > 0$. Но теперь роль ключевых критических разностей потенциалов V_{cr} принадлежит $V_{+*}^{(2)} (= -3$ В) для пути $|0\rangle \rightarrow |+\rangle \rightarrow |S\rangle$ и $V_{-0}^{(2)} (= -3.3$ В) для пути $|0\rangle \rightarrow |-\rangle \rightarrow |S\rangle$. Поскольку НОМО- и LUMO-уровни попадают в окно разности потенциалов как при $V < 0$, так и при $V > 0$, различие в интенсивностях ЭФ при различных полярностях определяется полностью кинетикой перескока электрона в 1M2-системе. Учитывая, что часть звеньев политеофеновой цепи осуществляет прямой контакт с поверхностью золота, можно полагать, что связь молекулы с субстратом намного сильнее ее связи с иглой. Поэтому обоснованным может служить предположение о выполнении строгого неравенства $\Gamma_{H(L)}^{(2)} \gg \Gamma_{H(L)}^{(1)}$. Тогда согласно изложенной выше кинетической теории вероятность образования синглетного состояния молекулы политеофена при $V < 0$ будет намного выше, чем при $V > 0$. Соответственно, намного мощнее будет и ЭФ.

Итак, в экспериментально исследованном интервале $[-1.5, 2.5]$ В формирование ЭФ происходит только при положительной полярности. Обнаруженная в работе [48] униполярность полностью обусловлена попаданием или непопаданием НОМО- и LUMO-уровней в окно разности потенциалов. Если же оба указанных уровня входят в окно разности потенциалов как при $V > 0$, так и при $V < 0$, то различие в интенсивности ЭФ обусловлено кинетикой трансмиссионных процессов в 1M2-системе. Так, в 1M2-системе с молекулой политеофена следует ожидать появления интенсивной ЭФ при $V < -3$ В, причем интенсивность должна намного превышать ту, которая обнаружена при $V > 2$ В.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя определения (74)–(76) и аналитические выражения (78)–(82) можно сделать ряд выводов об эффективности формирования ЭФ. В симметричной 1M2-системе наблюдается полная биполярность ЭФ. Она проявляется в том, что при одной и той же скорости спонтанного излучения k_r фактор эффективности $\mathcal{R} = p_s$ и, следовательно, мощность излучения \mathcal{P}_{EF} одинаковы для $V = \tilde{V}$ и $V = -\tilde{V}$. Под \tilde{V} понимается любое значение разности потенциалов, принадлежащее тем областям, в которых возможно наблюдение ЭФ, т. е. где $p_s \neq 0$. На рис. 3 это области $\tilde{V} > V_{+S}^{(1)}$ и $\tilde{V} < -V_{+S}^{(2)}$, причем $V_{+S}^{(2)} = -V_{+S}^{(1)}$. Иная ситуация в молекулярном соединении со смещенной хромофорной группой (рис. 4) и особенно в асимметричной 1M2-системе (молекулярном диоде), где различие связей молекулы с электродами способствует появлению униполярности (рис. 5). В рамках модели фотоактивного центра молекулы (флуорофорной группы), содержащего две рабочие молекулярные орбитали, НОМО и LUMO, получены аналитические выражения для стационарных значений мощности ЭФ и проведен анализ поведения ЭФ в широком интервале значений межэлектродной разности потенциалов V . Показано, что в молекулярном диоде формирование ЭФ осуществляется с помощью прыжкового и неупругого туннельного механизмов межэлектродного переноса электронов. При этом в переносе электронов задействованы трансмиссионные каналы, эффективность работы которых определяется вероятностями нахождения молекулы в нейтральных и зарядовых состояниях. В результате анализа мощности спонтанного излучения молекулы в условиях асимметричного контакта молекулы с электродами выявлены два типа униполярности ЭФ. Наблюдение первого типа возможно в тех случаях, когда выполняется условие (1), однако дополнительные условия (2), задающие окно разности потенциалов, выполняются не при всех значениях \tilde{V} . Рисунок 5а иллюстрирует подобную ситуацию. Именно, так как $V_L^{(+)} = 2.15$ В, а $V_L^{(-)} = -4$ В, то, например, при $V = \tilde{V} = 3$ В НОМО-уровень расположен выше ферми-уровня электрода 2, а LUMO-уровень ниже ферми-уровня электрода 1, т. е. $\varepsilon_H > \mu_2$, $\varepsilon_L < \mu_1$. Оба уровня попадают в окно разности потенциалов (2). Как результат, возникает ненулевая вероятность образования возбужденного состояния ($p_s \neq 0$), что указывает на возможность наблюдения ЭФ. Однако при $V = -\tilde{V} = -3$ В имеем $\varepsilon_H > \mu_1$, $\varepsilon_L > \mu_2$ и поэтому только НОМО-уровень попадает в указан-

ное окно. Как следствие, возбужденное синглетное состояние не реализуется ($p_s = 0$), и поэтому физические условия для формирования ЭФ отсутствуют. Таким образом, первый тип униполярности обусловлен неидентичным штарковским сдвигом НОМО- и LUMO-уровней молекулы, что происходит при различии в факторах сдвига η_H и η_L , а также вследствие несовпадения абсолютных значений щелей ε_H и ε_L . Униполярность при этом абсолютная, т. е. если, например, при $V = \tilde{V} > 0$ ЭФ может наблюдаться, то при $V = -\tilde{V} < 0$ ЭФ полностью отсутствует. В представленном на рис. 5а случае это происходит при всех значениях $V = \tilde{V}$, где $|V_L^{(-)}| > |\tilde{V}| > V_L^{(+)}$. Можно предположить, что такой тип униполярности наблюдался в работе [48] (см. разд. 3.4).

Второй тип униполярности реализуется в условиях, когда НОМО- и LUMO-уровни молекулы попадают в окно разности потенциалов и поэтому условия для формирования ЭФ выполняются. Это происходит при $V = \pm\tilde{V}$, где $|\tilde{V}| > V_L^{(+)}$, $|V_L^{(-)}|$. Теперь униполярность ЭФ определяется соотношениями между скоростями перескока между молекулой и электродами, т. е. различием в параметрах уширения $\Gamma_\lambda^{(r)}$ уровней $\lambda = H, L$ (см. рис. 1). Так, если в приведенной на рис. 6 схеме трансмиссионных переходов (справедливой в области $V < V_L^{(-)}$) параметры $\Gamma_H^{(1)} = \Gamma_L^{(2)} \equiv \hbar\gamma_1$ и $\Gamma_H^{(2)} = \Gamma_L^{(1)} \equiv \hbar\gamma_2$ таковы, что $\gamma_1 \gg \gamma_2$, то уход электрона из LUMO на электрод 1 осуществляется много медленнее прихода электрона из электрода 2. В противоположность этому, уход электрона из НОМО на электрод 1 является быстрым процессом, а приход электрона из электрода 2 на НОМО происходит медленно. Как результат, вероятность формирования синглетного и триплетного состояний оказывается высокой. При $V > 0$ и в условиях, когда $V > V_L^{(+)}$, кинетика электронного переноса приводит к малой вероятности реализации возбужденных состояний молекулы и, таким образом, к существенно более слабой ЭФ. Этим и определяется механизм формирования второго типа униполярности. Численные оценки, проведенные с реалистичными параметрами, показали, что мощность ЭФ при $V > V_L^{(+)}$ может на три порядка превосходить мощность ЭФ при $V < V_L^{(-)}$. Отсюда следует важное заключение: в условиях, когда $\eta_L > \eta_H$ и $\gamma_1 \gg \gamma_2$, первый и второй типы униполярности ЭФ проявляются при $V > 0$ и $V < 0$, причем увеличение $|V|$ приводит к переключению первого типа униполярности на второй. Такое свойство ЭФ может служить проверкой применимости НОМО–LUMO-модели для описания ЭФ в молекулярных диодах.

Из сравнения интенсивностей ЭФ в 1M2-системах с различным расположением молекулы по отношению к примыкающим электродам можно сделать вывод, что наибольшая эффективность ЭФ достигается тогда, когда «центры тяжести» электронных плотностей НОМО и LUMO пространственно разделены (см. разд. 3.3). В этом случае при сравнительно малом токе через молекулу (порядка 0.01 нА) можно достичь значительной интенсивности ЭФ (для одной из полярностей).

Среди дополнительных следствий отметим высокую реализацию населенности p_+ заряженного состояния молекулы. В интервале $V_L^{(-)} < V < V_H^{(-)}$ вероятность p_+ тем больше, чем больше отношение k_T/γ_2 . Так, из рис. 5б следует, что $p_+ \approx 1$. Это открывает возможность изучения электроиндуцированных оптических внутримолекулярных переходов между стабильными термами положительно заряженной молекулы. Второе следствие связано с образованием триплетного состояния молекулы в области $V < V_L^{(-)}$. Как видно из рис. 5б, вероятность p_T найти молекулу в триплетном состоянии близка к единице, что способствует появлению электрофосфоресценции. Укажем еще на то обстоятельство, что в соответствии с выражением (71) ЭФ должна сопровождаться изменением частоты излучения (электрофотохромный эффект).

Работа выполнена в рамках проекта № 0116U002067 Национальной академии наук Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ratner, *Nature Nanotech.* **8**, 377 (2013).
2. S. V. Aradhya and L. Venkataraman, *Nature Nanotech.* **8**, 399 (2013).
3. N. A. Zimbovskaya and M. R. Perderson, *Phys. Rep.* **509**, 1 (2014).
4. D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X. Guo, *Chem. Rev.* **116**, 4318 (2016).
5. M. Kiguchi (ed.), *Single Molecule Electronics: An Introduction to Synthesis, Measurement and Theory*, Springer Sci. Business Media Singapore (2016).
6. P. Hänggi, M. Ratner, and S. Yaliraki (eds.), *Special Issue*, *Chem. Phys.* **281**, 111 (2002).
7. R. M. Metzger, *Lect. Notes Phys.* **680**, 313 (2005).
8. G. Cuniberti, G. F. Fagas, and K. Richter (eds.), *Lect. Notes Phys.* **680**, 1 (2005).
9. M. Galperin, M. A. Nitzan, and A. Ratner, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 103201 (2007).
10. F. Chen and N. J. Tao, *Acc. Chem. Res.* **42**, 429 (2009).
11. S. Datta, *Electron Transfer in Mesoscopic Systems*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995).
12. E. G. Petrov, *Chem. Phys.* **326**, 151 (2006).
13. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Phys. Rev. B* **73**, 045408 (2006).
14. M. Galperin and M. A. Nitzan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9421 (2012).
15. E. G. Petrov, V. O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **407**, 53 (2012).
16. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and V. Snitsarev, *J. Chem. Phys.* **138**, 184709 (2013).
17. V. A. Leonov and E. G. Petrov, *JETP Lett.* **97**, 549 (2013).
18. Y. Zhang and V. May, *Phys. Rev. B* **89**, 245441 (2014).
19. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and Ye. V. Shevchenko, *Ukrain. J. Phys.* **59**, 628 (2014).
20. J. Kalinowski, *Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics, and Processes*, Marcel Dekker, New York (2005).
21. N. Koch, *Chem. Phys. Chem.* **8**, 1438 (2007).
22. C. Jia, A. Migliore, N. Xin, S. Huang, J. Wang, Q. Yang, S. Wang, H. Chen, D. Wang, B. Feng, Z. Liu, G. Zhang, D. H. Qu, H. Tian, M. A. Ratner, H. Q. Xu, A. Nitzan, and X. Guo, *Science* **352**, 1443 (2016).
23. Y. Honmou, S. Hirata, H. Komiyama, J. Hiyoshi, S. Kawauchi, T. Iyoda, and M. Vacha, *Nature Commun.* **5**, 4666 (2014).
24. Zh. Wang, Q. Liu, T. Chen, Ya. Wang, Ji. Yuan, Ch. Zheng, Ru. Chen, and W. Huang, *Dyes and Pigments* **113**, 529 (2015).
25. M. S. Subeesh, K. Shanmugasundaram, C. D. Sunesh, R. K. Chitumalla, J. Jang, and Y. Choe, *J. Phys. Chem. C* **120**, 12207 (2016).
26. B. Doppagne, M. C. Chong, E. Lorchat, S. Berciaud, M. Romeo, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 127401 (2017).

27. Q. Meng, Ch. Zhang, Ya. Zhanga, Ya. Zhang, Yu. Liao, and Zh. Dong, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 043103 (2015).
28. F. Geng, Ya. Kuang, Y. Yu, Y. Liao, Yao Zhang, Yang Zhang, and Zh. Dong, *J. Luminescence* **157**, 39 (2015).
29. M. C. Chong, L. Sosa-Vargas, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull, *Nano Lett.* **16**, 6480 (2016).
30. T.-H. Lee, J. I. Gonzalez, J. Cheng, and R. M. Dickson, *Acc. Chem. Phys.* **36**, 534 (2005).
31. S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, and S. Kimura, *Science* **304**, 5679 (2004).
32. S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac et al., *Nano Lett.* **9**, 76 (2009).
33. M. Galperin and A. Nitzan, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 206802 (2005).
34. B. D. Fainberg, M. Jouravlev, and A. Nitzan, *Phys. Rev. B* **76**, 245329 (2007).
35. J. Buker and G. Kirchenow, *Phys. Rev. B* **78**, 125107 (2008).
36. R. Volkovich and U. Peskin, *Phys. Rev. B* **83**, 033403 (2011).
37. Ya. Zelinsky and V. May, *Nano Lett.* **12**, 446 (2012).
38. J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, and R. R. Schlittler, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **72**, 497 (1988).
39. X. H. Qui, G. V. Nitzan, and W. Ho, *Science* **299**, 542 (2003).
40. Z.-C. Dong, X.-L. Guo, A. S. Trifonov et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086801 (2004).
41. E. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey, and W. D. Sneider, *Opt. Express* **17**, 2714 (2009).
42. J. S. Seldenthuis, H. S. J. van der Zant, and J. M. Thijssen, *Phys. Rev. B* **81**, 205430 (2010).
43. Z. C. Dong, X. L. Chang, H. Y. Gao et al., *Nat. Photonics* **4**, 50 (2010).
44. G. Tian and Y. Luo, *Phys. Rev. B* **84**, 205419 (2011).
45. S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Nomura, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 093306 (2012).
46. M. Vadai, N. Nachman, M. Ben-Zion, M. Bürkle et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2811 (2013).
47. Y. Chang, Y. Zelinsky, and V. May, *Phys. Rev. B* **88**, 155426 (2013).
48. G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y. J. Dappe et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 047403 (2014).
49. G. Chen, X.-G. Li, Z.-Y. Zhang, and Z.-C. Dong, *Nanoscale* **7**, 2442 (2015).
50. E. Cavar, M.-C. Blüm, M. Pivetta, F. Patthey et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196102 (2005).
51. S.-E. Zhu, Y.-M. Kuang, F. Geng, and J.-Z. Zhu, *J. Amer. Chem. Soc.* **135**, 15794 (2013).
52. Э. Г. Петров, В. А. Леонов, Е. В. Шевченко, Письма в ЖЭТФ **105**, 77 (2017) [E. G. Petrov, V. O. Leonov, Ye. V. Shevchenko, *JETP Lett.* **105**, 89 (2017)].
53. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика*, т. VIII, Наука, Москва (1982) [L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of Continuous Media, Course of Theoretical Physics*, Vol. 8, Pergamon Press (1960)].
54. Р. Лоудон, *Квантовая теория света*, Мир, Москва (1976) [R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, Oxford (1973)].
55. E. G. Petrov, Ye. Shevchenko, V. I. Teslenko, and V. May, *J. Chem. Phys.* **115**, 7107 (2001).
56. E. G. Petrov and M. V. Koval, *Phys. Lett. A* **372**, 5651 (2008).
57. E. G. Petrov, Ye. V. Shevchenko, V. May, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **134**, 204701 (2011).
58. S. W. Wu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. B* **77**, 205430 (2008).
59. G. Rumbles, L. D. W. Samuel, L. Magnani et al., *Synth. Met.* **76**, 47 (1966).
60. M. R. Gartia, J. P. Eichorst, R. M. Clegg, and G. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 023118 (2012).