

# Пиковый и стационарный фототоки в молекулярном диоде

В. А. Леонов<sup>1)</sup>, Э. Г. Петров

*Институт теоретической физики им. Боголюбова НАН, 03680 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 13 февраля 2013 г.

После переработки 10 апреля 2013 г.

Показано, что в условиях освещения фотохромной молекулы светом умеренной интенсивности развитие фототока во времени характеризуется быстрой и медленной стадиями кинетического процесса. Быстрая стадия отвечает росту тока и связана с зарядкой молекулы, оказавшейся вследствие фотоперехода в синглетном возбужденном состоянии. Медленная стадия включает межэлектродную трансмиссию электронов с участием как зарядовых, так и возбужденных (синглетных и триплетных) состояний молекулы. При слабом обменном взаимодействии неспаренных электронов, занимающих НОМО- и LUMO-уровни фотовозбужденной молекулы, стационарное значение фототока близко по величине к максимальному значению переходного тока, тогда как при сильном обменном взаимодействии происходит подавление стационарного тока. Причина этого обусловлена тем, что молекула в триплетном состоянии способна блокировать межэлектродный перенос электронов. Найдены условия, при которых такое блокирование выглядит как появление переходного пикового фототока, формирующегося сразу после включения освещения молекулы.

DOI: 10.7868/S0370274X13090117

**1. Введение.** Уменьшение размеров базовых элементов электроники (таких, как диоды, транзисторы, элементы памяти и т.д.) является одной из приоритетных задач нанотехнологии и нанофизики. В связи с этим отмечается, что одной из возможных альтернатив кремниевой электронике может стать так называемая молекулярная электроника, в которой роль базовых элементов способны выполнять отдельные молекулы и молекулярные структуры. Несмотря на то что идея использования молекул в электронике появилась более 30 лет назад [1, 2], первые экспериментальные и теоретические исследования проводимости молекул были развернуты только в последнее десятилетие прошлого века [3–11]. Одним из основных объектов изучения стал молекулярный диод, который представляет собой систему электрод 1–молекула–электрод 2 (1M2-система). В такой системе молекула выполняет роль транзмиттера электрического заряда. Было обнаружено, что вольт-амперные характеристики 1M2-систем существенно отличаются от линейных в широком диапазоне приложенных напряжений. Исследования показали, что формирование тока через молекулу происходит по двум путям: прыжковому и туннельному. При этом прыжковый механизм трансмиссии электронов является управляющим фактором для туннельного переноса электронов [12–15]. Причина заключается в том,

что при прыжковом режиме электронной трансмиссии происходит перезарядка молекулы, вследствие чего зарядовое состояние 1M2-системы меняется.

Помимо использования молекул в качестве базовых элементов электроники, возникла идея их применения в различного типа фотоустройствах, таких, как фотодиоды, фоторезисторы и т.д. В последнее время появился ряд экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению влияния оптического излучения на проводимость молекулярных систем [16–24]. Отметим, однако, что по сравнению с молекулярными диодами и молекулярными проводящими фотооптические молекулярные системы изучены в гораздо меньшей степени. Особенно это относится к исследованию переходных фототоков на стадии их формирования и последующей трансформации в стационарный ток. Недавние исследования показали [25], что генерация фототока в молекулярном диоде происходит наиболее эффективно, если энергия 1M2-системы с фотовозбужденной молекулой выше энергии той же системы, но с молекулой, находящейся в окисленном или восстановленном состоянии. Рассматривалась ситуация, когда синглетное и триплетное возбужденные состояния молекулы близки по энергии. Однако в фотохромных молекулах энергии триплетных возбужденных состояний могут находиться на десятки эВ ниже синглетных [26]. В настоящей работе показывается, что в этом случае возникают принципиально новые условия для форми-

<sup>1)</sup>e-mail: leogluck@gmail.com

рования фототока. В частности, становится возможным появление пиковых значений переходного фототока, а стационарный фототок оказывается на порядок ниже пикового при той же интенсивности света.

**2. Базовые выражения.** Для изучения процессов формирования токов в молекулярном фотодиоде нами используются методы квантовой кинетики, с помощью которых ранее удавалось провести унифицированное описание прыжкового и туннельного режимов электронной трансмиссии в молекулярных соединениях [13–15, 27]. Рассматривается процесс установления стационарного тока в 1M2-системе при нулевой разности потенциалов между электродами, когда появление тока целиком обусловлено фотовозбуждением молекулы. Переходы между молекулярными состояниями возможны благодаря взаимодействию молекулы как с электродами, так и с внешним переменным электромагнитным полем.

Модельный гамильтониан 1M2-системы имеет вид

$$H = H_e + H_m + H_{em}. \quad (1)$$

Здесь

$$H_e = \sum_{r=1,2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{r\mathbf{k}\sigma} \quad (2)$$

есть гамильтониан электродов, где  $E_{r\mathbf{k}\sigma}$  – энергия электрона, находящегося в зоне проводимости  $r$ -го электрода с проекцией спина  $\sigma$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ ,  $\hat{n}_{r\mathbf{k}\sigma} = a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{r\mathbf{k}\sigma}$  – оператор числа электронов в состоянии  $r\mathbf{k}\sigma$ . Операторы рождения и уничтожения электрона в том же состоянии обозначены через  $a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  и  $a_{r\mathbf{k}\sigma}$  соответственно. Второе слагаемое,

$$H_m = \sum_{\lambda} \left[ \sum_{\sigma} (\epsilon_{\lambda\sigma} + U_{\lambda} \hat{n}_{\lambda-\sigma}) \hat{n}_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda} (U_{\lambda\lambda'} \hat{n}_{\lambda} \hat{n}_{\lambda'} - J_{\lambda\lambda'} \hat{s}_{\lambda} \hat{s}_{\lambda'}) \right], \quad (3)$$

есть молекулярный гамильтониан, где  $\epsilon_{\lambda\sigma}$  – энергия электрона, находящегося на  $\lambda$ -й молекулярной орбитали (МО). Параметры  $U_{\lambda}$  и  $U_{\lambda\lambda'}$  определяют кулоновское взаимодействие между электронами, занимающими одну и ту же и разные МО соответственно. Величины  $J_{\lambda\lambda'}$  характеризуют обменное взаимодействие электронов, принадлежащих различным МО. Оператор  $\hat{n}_{\lambda\sigma} = c_{\lambda\sigma}^\dagger c_{\lambda\sigma}$  есть оператор чисел заполнения  $\lambda$ -й МО электронами с проекцией спина  $\sigma$ ,  $\hat{n}_{\lambda} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{\lambda\sigma}$  – оператор полного числа электронов на той же МО. Оператор спина электрона, находящегося на  $\lambda$ -й МО, записан как  $\hat{s}_{\lambda}$ . Гамильтониан вза-

имодействия молекулы с электродами представлен в виде

$$H_{em} = \sum_{\lambda} \sum_{r\mathbf{k}\sigma} (\beta_{\lambda,r\mathbf{k}} c_{\lambda\sigma}^\dagger a_{r\mathbf{k}\sigma} + \beta_{\lambda,r\mathbf{k}}^* a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\lambda\sigma}). \quad (4)$$

Здесь  $\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}$  – матричный элемент перескока электрона между  $\lambda$ -й МО и  $\mathbf{k}$ -м уровнем зоны проводимости  $r$ -го электрода.

Пусть  $M(N)$  и  $E_{M(N)}$  есть собственные состояния и собственные энергии молекулярного гамильтониана. В таком случае ток через  $r$ -й электрод можно вычислить, пользуясь следующим выражением (подробнее см. [13, 27]):

$$I_r(t) = I_{\text{seq}}^{(r)}(t) + I_{\text{dir}}(t). \quad (5)$$

Первая компонента тока имеет вид

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) = |e| (-1)^{r+1} \sum_{NMM'} [\chi_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)} - \chi_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)}] P[M(N); t]. \quad (6)$$

Она связана с прыжковым путем межэлектродного переноса электрона ( $|e|$  – элементарный заряд). Соответствующие “контактные” скорости  $\chi_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)}$  и  $\chi_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)}$  характеризуют перескок электрона между молекулой и  $r$ -м электродом. При этом число  $N$  электронов на молекуле меняется на  $N \pm 1$ . Вторая компонента тока,

$$I_{\text{dir}}(t) = |e| \sum_{NMM'} [Q_{1M(N) \rightarrow 2M'(N)} - Q_{2M(N) \rightarrow 1M'(N)}] P[M(N); t], \quad (7)$$

формируется в результате прямого (туннельного) переноса электрона (в мезофизике такой путь называют ко-туннелированием [28]). При туннелировании электрона через молекулу заряд молекулы не меняется, а состояние молекулы при неизменном числе электронов  $N$  может либо меняться (неупругое туннелирование,  $M'(N) \neq M(N)$ ), либо оставаться неизменным (упругое туннелирование,  $M'(N) = M(N)$ ). Скорости туннельного переноса электрона с  $r$ -го на  $r'$ -й электрод характеризуются величинами  $Q_{rM(N) \rightarrow r'M'(N)}$ .

Существенно, что как прыжковая, так и прямая (туннельная) компоненты тока включают суммы парциальных токов, взятых с весами, равными вероятностям  $P[M(N); t]$  найти молекулу в состоянии  $M(N)$ . Эти веса совпадают с населенностями молекулярных состояний и удовлетворяют условиям нормировки:

$$\sum_{NM} P[M(N); t] = 1. \quad (8)$$

Изменение населенностей со временем описывается системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{P}[M(N); t] = & - \sum_{N'M'} \left( \left\{ \delta_{N,N'} \left[ K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(i)} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \sum_{rr'} (1 - \delta_{r,r'}) Q_{rM(N) \rightarrow r'M'(N)} \right] + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_r (\delta_{N',N+1} + \delta_{N',N-1}) \chi_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)} \right\} P[M(N); t] - \right. \\ & \left. - \left\{ \delta_{N,N'} \left[ K_{M'(N) \rightarrow M(N)}^{(i)} + \sum_{rr'} (1 - \delta_{r,r'}) Q_{r'M'(N) \rightarrow rM(N)} \right] \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_r (\delta_{N',N+1} + \delta_{N',N-1}) \chi_{M'(N') \rightarrow M(N)}^{(r)} \right\} P[M'(N'); t] \right). \end{aligned} \quad (9)$$

В (9) присутствуют те же скорости переходов, которые определяют и компоненты тока (6) и (7). Что касается скоростей  $K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(i)}$ , то они входят только в кинетические уравнения (9) и характеризуют переходы, обусловленные как внутримолекулярными взаимодействиями, так и взаимодействиями молекулы с внешними полями. Общие выражения для скоростей, представленных в (6), (7) и (9), приведены в [13, 25, 27]. Их конкретизация зависит от вида гамильтониана 1M2-системы.

**3. НОМО–LUMO-модель.** Как правило, в фотохромных органических молекулах, не содержащих металлические ионы, основное состояние молекулы имеет нулевой спин, причем при поглощении света электрон с наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) переходит на наименее заполненную молекулярную орбиталь (LUMO). В таком случае возбужденные ( $M'(N)$ ) и заряженные ( $M'(N \pm 1)$ ) состояния молекулы формируются за счет двух неспаренных электронов, находящихся на НОМО ( $H$ ) и LUMO ( $L$ ), с соответствующими проекциями спинов  $\sigma_H = \pm 1/2$  и  $\sigma_L = \pm 1/2$ . Ниже НОМО–LUMO-модель используется для описания физики формирования фототока в 1M2-системе с нулевой разницей потенциалов между электродами. В соответствии с НОМО–LUMO-моделью в общих выражениях (6)–(9) под состояниями молекулы следует понимать ее основное ( $M(N) = M(S_0)$ ), возбужденное синглетное ( $M'(N) = M_*(S)$ ), возбужденное триплетное ( $M'(N) = M_*(Tm)$ ) и зарядовые ( $M'(N + 1) = M_-(\sigma_L)$ ,  $M'(N - 1) = M_+(\sigma_H)$ ) состояния. В отсутствие магнитного поля возбужденное триплетное состояние трижды вырождено по проекции спина ( $m = 0, \pm 1$ ). Вырождены (дважды) и заряженные состояния молекулы. Поэтому целесообразно

рассматривать эволюцию интегральных молекулярных населенностей  $P(0; t) \equiv P[M(S_0); t]$ ,  $P(S; t) \equiv P[M_*(S); t]$ ,  $P(T; t) \equiv \sum_m P_*[M(Tm); t]$  и  $P(-; t) \equiv \sum_{\sigma_L} P[M_-(\sigma_L); t]$ ,  $P(+; t) \equiv \sum_{\sigma_H} P[M_+(\sigma_H); t]$ , которые определяют вероятности нахождения молекулы в состояниях с энергиями  $E_0, E_S, E_T$  и  $E_-, E_+$ .

Для конкретности рассмотрим физику формирования фототока, связанного с движением электронов. Это означает, что энергия 1M2-системы с молекулой, находящейся в зарядовом состоянии  $M_+$ , выше энергий 1M2-системы с молекулой, находящейся в зарядово нейтральных ( $M(S_0), M_*(S), M_*(T)$ ), и восстановленном ( $M_-$ ) состояниях. (Если ток связан с движением дырок, то в процессе его формирования роль зарядового состояния  $M_-$  выполняет  $M_+$ .) Энергия 1M2-системы с синглетно возбужденной молекулой считается расположенной ниже энергии системы с окисленной молекулой, но выше энергии системы с восстановленной молекулой. В случае энергии 1M2-системы с триплетно возбужденной молекулой рассматривается развитие фототока во времени в условиях, когда указанная энергия либо близка к энергии молекулы в возбужденном синглетном состоянии, либо ниже энергии 1M2-системы с восстановленной молекулой.

В случае электронной трансмиссии система кинетических уравнений (9) для изменяющихся во времени молекулярных населенностей выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{P}(0; t) = & -k_f P(0; t) + (k_f + Q_{S0})P(S; t) + \\ & + Q_{T0}P(T; t) + K_{-0}P(-; t), \\ \dot{P}(S; t) = & -(k_f + Q_{S0} + 3Q_{ST} + K_{S-})P(S; t) + \\ & + k_f P(0; t) + Q_{TS}P(T; t) + (1/2)K_{-S}P(-; t), \\ \dot{P}(T; t) = & -(Q_{T0} + Q_{TS} + K_{T-})P(T; t) + \\ & + 3Q_{ST}P(S; t) + (3/2)K_{-T}P(-; t), \\ \dot{P}(-; t) = & -[K_{-0} + (1/2)K_{-S} + (3/2)K_{-T}]P(-; t) + \\ & + K_{S-}P(S; t) + K_{T-}P(T; t), \end{aligned} \quad (10)$$

а условие нормировки (8) записывается как  $P(0; t) + P(S; t) + P(T; t) + P(-; t) \simeq 1$ . (При этом  $P(+; t) \simeq 0$  во всем временном интервале.) В уравнениях (10) величины  $K_{-0}$ ,  $K_{S(T)-}$  и  $K_{-S(T)}$  суть скорости одноэлектронных перескоков, приводящих к перезарядке молекулы. Они выражаются через контактные скорости переходов, ответственные за формирование прыжковой компоненты тока (6). Например,  $K_{T-} = \sum_r K_{T-}^{(r)}$ , где  $K_{T-}^{(r)} = \sum_{\sigma_L} \sum_m \chi_{M(Tm) \rightarrow M_-(\sigma_L)}^{(r)}$ .

Внутримолекулярные переходы бывают двух типов. Первый связан со взаимодействием молекулы с полем световой волны. Он характеризуется скоростью  $k_f = K_{M(S_0) \rightleftharpoons M(S)}^{(i)}$  электродипольного перехода между основным и возбужденным синглетными состояниями молекулы. (Аналогичного типа синглет-триплетный переход слаб по интенсивности и здесь не рассматривается). Второй тип ассоциируется со взаимодействием между молекулой и электродами. Это взаимодействие не только ответственно за трансмиссию электронов в 1M2-системе, но и вызывает переходы как между возбужденными синглетным и триплетным состояниями молекулы (скорости  $Q_{ST}$  и  $Q_{TS}$ ), так и между возбужденным синглетным (триплетным) состоянием и основным синглетным состоянием (скорость  $Q_{S_0}$  ( $Q_{T_0}$ )). Внутримолекулярное спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие электронных и ядерных спинов также могут приводить к синглет-триплетным переходам. Однако в отсутствие ионов металлов указанные взаимодействия, как правило, являются слабыми и здесь не учитываются.

Расчеты с помощью гамильтонианов (2)–(4) показывают, что в рамках НОМО–ЛУМО-модели как контактные, так и дистанционные скорости переходов выражаются только через параметры  $\Gamma_{H(L)}^{(r)} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{H(L)r\mathbf{k}}|^2 \delta(E - E_{r\mathbf{k}})$ , характеризующие связь  $\lambda$ -й ( $\lambda = H, L$ ) МО с  $r$ -м электродом (см. рис. 1), а также через трансмис-

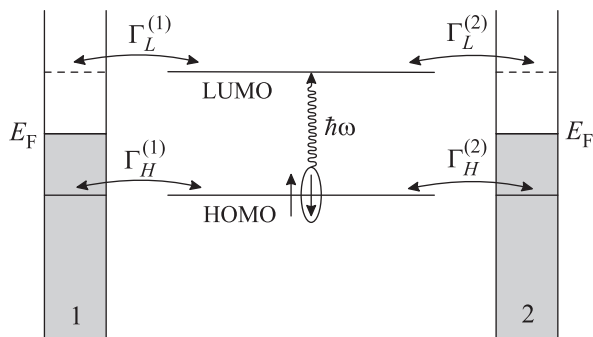


Рис. 1. Схематическое изображение перескоков электрона в 1M2-системе. В рамках НОМО–ЛУМО-модели электронная трансмиссия характеризуется параметрами  $\Gamma_{H(L)}^{(1)}$  и  $\Gamma_{H(L)}^{(2)}$

сионные щели  $\Delta E_{-j} = E_- - (E_j + E_F)$ , где  $E_j$  и  $E_F$  есть энергия молекулы в  $j$ -м ( $j = S, T$ ) состоянии и энергия Ферми соответственно. При этом  $\Delta E_{-S} = (\epsilon_H + U_H + U_{LH} + (3/4)J_{HL}) - E_F$  и  $\Delta E_{-T} = \Delta E_{-S} + J_{HL}$ . В качестве примера приведем выражения для скорости прыжка

электрона от  $r$ -го электрода на триплетно возбужденную молекулу и для скорости синглет-триплетного перехода:  $K_{T-}^{(r)} = (1/\hbar)\Gamma_H^{(r)}N(\Delta E_{-T})$  и  $Q_{ST} = (1/\pi\hbar)(\Gamma_H^2/\Gamma_-)(\varphi_{-T} - \varphi_{-S})$  соответственно. Здесь  $N(\Delta E_{-T}) = [\exp(\Delta E_{-T}/k_B T) + 1]^{-1}$  есть функция, определяющая зависимость прыжковой скорости от температуры  $T$ ,  $\Gamma_{H(L)} = \sum_r \Gamma_{H(L)}^{(r)}$ ,  $\Gamma_- = 2\Gamma_H + \Gamma_L$ ,  $\varphi_{-j} = \arctan(\Delta E_{-j}/2\Gamma_-)$ .

**4. Обсуждение результатов.** Выражение для скорости оптического перехода  $k_f$  можно найти в [25, 29]. Вместе с тем в данной работе изучается формирование фототока в 1M2-системе при фиксированной интенсивности падающего света. Поэтому  $k_f$  рассматривается как внешний параметр. Для определенности положим  $k_f \simeq 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует умеренной интенсивности освещения молекулы. Взаимодействие молекулы с электродами считается достаточно слабым ( $\Gamma_\lambda^{(r)} \leq 10^{-5} \text{ эВ}$ ). При таких условиях кинетика развития фототока проявляется в быстрой и медленной фазах.

**4.1. Быстрая кинетическая фаза.** Данная фаза осуществляется на масштабах времени  $\Delta t \sim k_f^{-1}$ . Вследствие условия  $k_f \gg (\Gamma_H/\hbar), (\Gamma_L/\hbar)$  эта фаза отображает процесс установления квазиравновесных населенностей  $P(0, t)$  и  $P(S, t)$ , вызванный быстрыми (по сравнению с зарядовой трансмиссией) электродипольными переходами  $M(S_0) \rightleftharpoons M_*(S)$  между основным и возбужденным синглетными состояниями. Из решения системы уравнений (10) следует, что во время быстрой фазы молекулярные населенности эволюционируют в соответствии с выражениями

$$\begin{aligned} P(0, t) &\simeq (1/2) (1 + e^{-t/\tau_f}) P(f, t), \\ P(S, t) &\simeq (1/2) (1 - e^{-t/\tau_f}) P(f, t), \\ P(T, t) &\simeq 0, \quad P(-; t) \simeq 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь величина  $\tau_f \simeq (2k_f)^{-1}$  характеризует время развития быстрой фазы. Отметим, что несмотря на быстрое изменение во времени населенностей отдельных синглетных состояний, их интегральная величина  $P(f, t) = P(0, t) + P(S, t)$  меняется незначительно. Изменение  $P(f, t)$  становится заметным лишь на масштабах времени  $\Delta t \sim \tau_s (\gg \tau_f)$ , где под величиной  $\tau_s$  понимается характерное время установления стационарного фототока. Тогда же становится заметной эволюция молекулярных населенностей  $P(T, t)$  и  $P(-; t)$ .

**4.2. Медленная кинетическая фаза.** При постоянном освещении молекулы быстрая фаза эволюции начинает переходить в медленную при  $t \geq 4\tau_f$  и заканчивается при  $t \gg \tau_f$ , когда молекулярные населенности и, как следствие, компоненты фототока

ка достигают не зависящих от времени значений. В процессе установления стационарных населенностей, помимо синглетных, участвуют также триплетное и восстановленное состояния молекулы. Поэтому ситуация существенно зависит от взаимного расположения энергий 1M2-системы, когда молекула находится в возбужденных зарядово-нейтральных состояниях  $M_*(S)$  и  $M_*(T)$  или отрицательно заряжена, т.е. находится в состоянии  $M_-$ .

Слабое обменное взаимодействие,  $J_{HL} \approx 0$ . При слабом обменном взаимодействии между неспаренными электронами, находящимися на НОМО и LUMO, энергии возбужденных синглетного и триплетного состояний молекулы практически совпадают, так что  $J_{HL} \ll |\Delta E_{-S}| \approx |\Delta E_{-T}|$ . В этих условиях  $Q_{ST} \approx Q_{TS} \approx (1/8\pi\hbar)(\Gamma_H^2/|\Delta E_{-S}|) \ll (\Gamma_H/\hbar), (\Gamma_L/\hbar)$ , а решение системы уравнений (10) на временах развития медленной кинетической фазы имеет вид

$$P[0(S), t] \approx P_{0(S)} + (1 - P_{0(S)}) e^{-t/\tau_s},$$

$$P(j, t) \approx P_j (1 - e^{-t/\tau'_s}), \quad j = T, -. \quad (12)$$

Выражения (12) описывают эволюцию молекулярных населенностей к их равновесным значениям:

$$P_{0(S)} \approx \Gamma_L / (2\Gamma_L + \Gamma_H), \quad P_- \approx \Gamma_H / (2\Gamma_L + \Gamma_H),$$

$$P_T \approx (2\hbar Q_{ST} / 3\Gamma_H) \ll 1. \quad (13)$$

Из (12) видно, что развитие медленной фазы характеризуется величинами  $\tau_s \approx (\Gamma_L/\hbar)^{-1}$  и  $\tau'_s \approx (\Gamma_H/\hbar)^{-1}$ . Поскольку  $P(T, t) \ll 1$  на всем интервале времени  $t$ , триплетное состояние фактически не принимает участия в формировании тока. Поэтому компоненты тока зависят от величины населенности  $P(S, t)$  и в гораздо меньшей степени от  $P(-, t)$ . Используя уравнения (6) и (7), получаем следующие выражения для компонент тока:

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) \approx (-1)^{r+1} I_0 \pi [\Gamma_H^{(r)} P(S, t) - \Gamma_L^{(r)} P(-, t)], \quad (14)$$

$$I_{\text{dir}}(t) \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL} / \Gamma_-) P(S, t). \quad (15)$$

Здесь и ниже величина  $I_0 = (|e|/\pi\hbar) \cdot 1 \text{ эВ} \approx 77.6 \text{ мкА}$  определена как единица тока [7, 14, 15]. Максимальные значения компонент тока даются выражениями

$$I_{\text{seq}}^{(1 \max)} \approx (I_0 \pi / 2) \Gamma_H^{(1)}, \quad (16)$$

$$I_{\text{dir}}^{(\max)} \approx (I_0 \pi / 2) (\Lambda_{HL} / \Gamma_-). \quad (17)$$

Выражения для стационарных компонент имеют вид

$$I_{\text{seq}}^{(\text{st})} \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL} / \Gamma_+), \quad (18)$$

$$I_{\text{dir}}^{(\text{st})} \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL} \Gamma_L / \Gamma_- \Gamma_+), \quad (19)$$

причем

$$\Lambda_{HL} = \Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}. \quad (20)$$

Заметим, что при выбранных значениях параметров имеет место неравенство  $\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} \gg \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}$ . Поэтому фактор (20) положителен. Следовательно, установившийся поток электронов направлен от электрода 1 к электроду 2.

На рис. 2 показана временная эволюция населенностей молекулярных уровней, а также

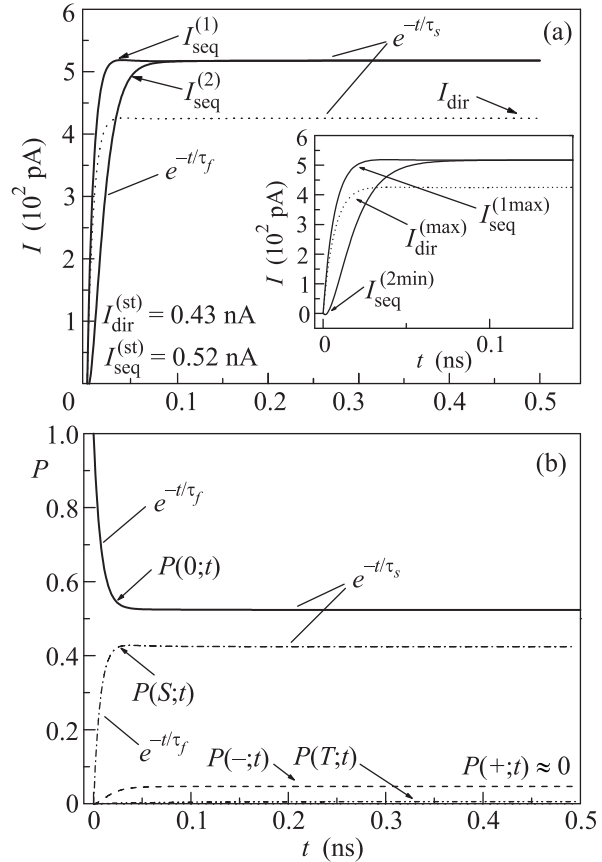


Рис. 2. (а) – Переходные прыжковый и стационарный токи (сплошная и пунктирная линия соответственно). (б) – Населенности молекулярных уровней. На вставке показано формирование пиковых значений токов на временах развития быстрой кинетической фазы. Обменное взаимодействие пренебрежимо мало. Расчет проводился при значениях параметров  $\Delta E_{-S} = -0.2 \text{ эВ}$ ,  $J_{HL} = 10^{-8} \text{ эВ}$ ,  $k_f = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_H^{(1)} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ эВ}$ ,  $\Gamma_H^{(2)} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ эВ}$ ,  $\Gamma_L^{(1)} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ эВ}$ ,  $\Gamma_L^{(2)} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$ ,  $T = 300 \text{ К}$

прыжковой и туннельной компонент тока. Стационарные значения токовых компонент близки друг к другу и мало отличаются от максимальных

значений, сформировавшихся во время быстрой кинетической фазы. Причина этого состоит в особом режиме трансмиссии, когда вследствие условия  $E_T \approx E_S$  переходы между возбужденными состояниями  $M_*(S)$  и  $M_*(Tm)$  не меняют характера электронной трансмиссии.

Сильное обменное взаимодействие,  $J_{HL} \neq 0$ . При отличном от нуля обменном взаимодействии энергия возбужденного триплетного состояния молекулы может заметно отстоять от энергии возбужденного синглетного состояния. Ниже рассматривается ситуация, когда  $E_S > E_- - E_F > E_T$ . В отличие от (12) решение системы уравнений (10) на временах  $t \geq 4\tau_f$  имеет вид

$$\begin{aligned} P[0(S), t] &\approx P_{0(S)} + (1/2 - P_{0(S)}) e^{-t/\tau_s} + \\ &+ (\Gamma_H/4\Gamma_L) (e^{-t/\tau'_s} - e^{-t/\tau_s}), \\ P(-, t) &\approx P_- (1 - e^{-t/\tau_s}) + \\ &+ (\Gamma_H/2\Gamma_L) (e^{-t/\tau'_s} - e^{-t/\tau_s}), \quad P(+, t) \approx 0, \\ P(T, t) &\approx P_T (1 - e^{-t/\tau_s}). \end{aligned} \quad (21)$$

Молекулярные населенности эволюционируют к своим стационарным значениям:

$$\begin{aligned} P_{0(S)} &\approx (8/3) N(\Delta E_{-T}), \\ P_+ &\approx 0, \quad P_- \approx (7\Gamma_H/3\Gamma_L) N(\Delta E_{-T}), \\ P_T &\approx 1 - (1/3) N(\Delta E_{-T}) [8 + 7(\Gamma_H/\Gamma_L)], \end{aligned} \quad (22)$$

с характеристическими временами  $\tau_s \approx (2\Gamma_H/3\hbar)^{-1}$  и  $\tau'_s \approx (\Gamma_L/\hbar)^{-1}$ . При этом выражения (6) и (7) для компонент тока имеют вид

$$\begin{aligned} I_{\text{seq}}^{(r)}(t) &\approx (-1)^{r+1} I_0 \pi \{ \Gamma_H^{(r)} P(S, t) - \\ &- [\Gamma_L^{(r)} + (3/2)\Gamma_H^{(r)}] P(-, t) \}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} I_{\text{dir}}(t) &\approx I_0 \pi (\Lambda_{HL}/\Gamma_-) [P(S, t) + \\ &+ (\Gamma_-/2\pi\Delta E_{-T}) P(T, t)], \end{aligned} \quad (24)$$

а их стационарные значения определяются выражениями

$$I_{\text{seq}}^{(\text{st})} \approx (I_0 \pi/2) (\Lambda_{HL}/\Gamma_-) N(\Delta E_{-T}), \quad (25)$$

$$I_{\text{dir}}^{(\text{st})} \approx I_0 (\Lambda_{HL}/2\Delta E_{-T}). \quad (26)$$

Видно, что в отличие от случая  $E_T \approx E_S$ , триплетное молекулярное состояние играет ключевую роль в формировании фототока. На рис. 3 представлено

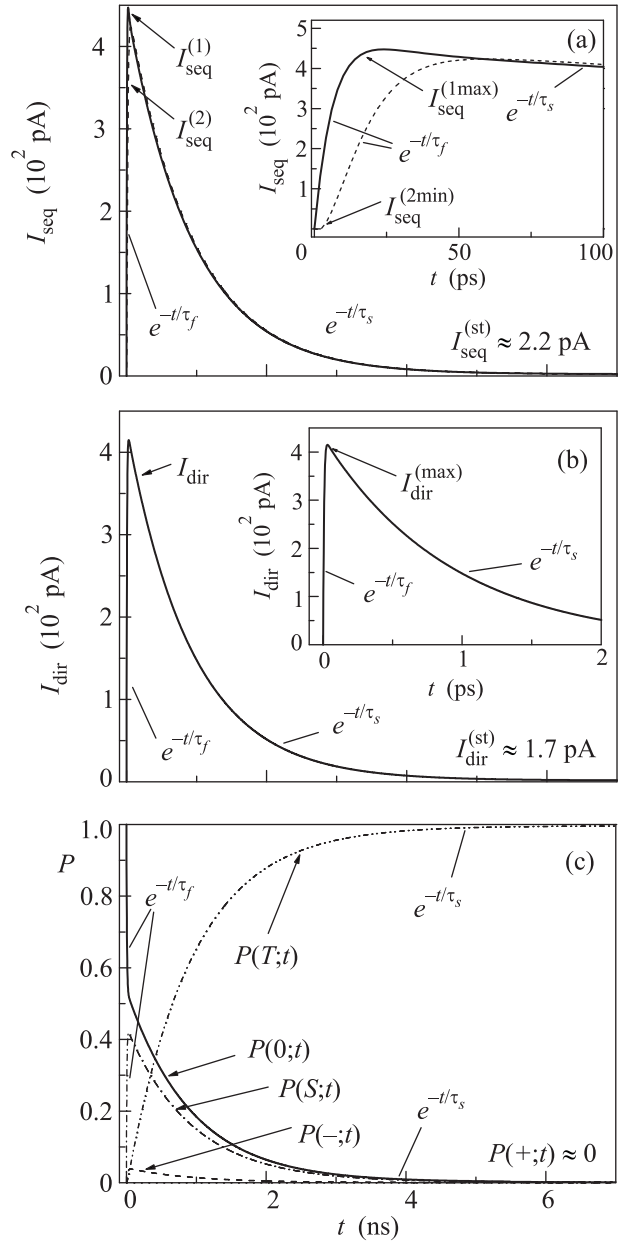


Рис. 3. Переходные прыжковый (а) и туннельный (б) токи. На вставках показано формирование пиковых значений токов на временах быстрой фазы. Прослеживается существенное уменьшение стационарных значений токов по сравнению с аналогичными значениями, представленными на рис. 2. (с) – Поведение во времени молекулярных населенностей. Расчетные параметры взяты такими же, как и на рис. 2, кроме величины  $J_{HL} = 0.4 \text{ эВ}$

временное поведение компонент фототока и населенностей молекулярных состояний. При выбранных параметрах имеем  $\tau_s \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$  и  $\tau'_s \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Поэтому эволюция указанных величин к своим стационарным значениям осуществляется на масштабе време-

ни  $\Delta t \sim \tau_s$ , а возрастание тока происходит только во время развития быстрой кинетической фазы. Это особенно хорошо просматривается на примере эволюции населенностей  $P(0, t)$  и  $P(S, t)$ . Их быстрое изменение связано с внутримолекулярными оптическими переходами между основным и возбужденным синглетными состояниями.

Отметим принципиальное отличие в поведении синглетных и триплетного состояний молекулы. При  $J_{HL} \neq 0$  на временах развития медленной кинетической фазы населенность триплетного состояния  $M_*(T)$  возрастает, приближаясь к 1, в то время как населенности остальных молекулярных состояний,  $M(S_0)$ ,  $M_*(S)$  и  $M_-$ , уменьшаются, становясь много меньше 1. Физически это объясняется тем, что вследствие условий  $E_S > E_T$  и  $\Delta E_{-T} > 0$  скорость синглет-триплетного перехода  $Q_{ST} \approx (1/2\hbar)(\Gamma_H^2/\Gamma_-)$  становится много больше скорости деградации триплетного состояния  $Q_{T0} \approx (1/2\pi\hbar)(\Gamma_H\Gamma_L/\Delta E_{-T})$ . Поскольку же  $Q_{TS} \approx 0$ , триплетное состояние молекулы начинает играть роль кинетической ловушки для трансмиссии электронов. Из рис. 3а и б следует, что максимальные значения токовых компонент незначительно отличаются от подобных компонент, сформировавшихся при слабом обменном взаимодействии (см. рис. 2а). Причина этого состоит в том, что максимальные значения достигаются в конце быстрой фазы, эволюция которой при умеренной интенсивности и условии  $k_f \gg (\Gamma_H/\hbar), (\Gamma_L/\hbar)$  не зависит от взаимного положения энергий  $E_S$  и  $E_T$ . Однако стационарные значения токовых компонент существенно отличаются. В случае  $J_{HL} \neq 0$  стационарный ток в  $10^2$  раз меньше аналогичного тока, формирующегося при  $J_{HL} \approx 0$  (ср. рис. 2 и рис. 3а, б).

**5. Заключение.** В работе исследован процесс формирования тока в молекулярном диоде под действием постоянного оптического облучения, приводящего к внутримолекулярным переходам между основным синглетным и возбужденным синглетным состояниями молекулы. Детально прослежена временная эволюция тока от момента его возникновения (при включении освещения) вплоть до выхода на стационарное значение. В рамках НОМО–LUMO-модели показано, что в условиях умеренного освещения и слабой связи молекулы с электродами эволюция системы к стационарному состоянию проходит две кинетические фазы, быструю и медленную. За время развития быстрой фазы, вызванной переходами  $M(S_0) \rightleftharpoons M_*(S)$ , устанавливается кинетическое равновесие между основным и возбужденным синглетными состояниями молекулы. В этой фазе переходные токи достигают своих пиковых значе-

ний. На временах развития медленной фазы эволюция токов определяется более слабыми переходами  $M_*(S) \rightleftharpoons M_*(T)$ ,  $M_*(S) \rightleftharpoons M_-$  и  $M_*(T) \rightarrow M(S_0)$ . Последние приводят к формированию стационарных значений токов. Исследование показывает, что в случае слабого обменного взаимодействия между неспаренными электронами, находящимися на НОМО и LUMO, стационарные значения токовых компонент мало отличаются от их максимальных значений (см. рис. 2). В присутствии обменного взаимодействия и при условии  $E_S > E_- - E_F > E_T$  триплетное состояние молекулы становится ловушкой для транспортируемых электронов. В результате трансмиссия электронов в молекулярном диоде существенно подавляется, а стационарное значение фототока становится на несколько порядков меньше его максимального значения. Если молекула в 1M2-системе будет содержать ионы металлов, то вероятность синглет-триплетных переходов может заметно возрасти. В таком случае скорость образования триплетной ловушки увеличится. В результате следует ожидать более острого пика, формирующегося на начальной стадии развития фототока, и, соответственно, очень малой величины стационарного фототока. Общий вывод таков: молекулярный диод способен эффективно генерировать стационарный ток, если энергии возбужденных синглетного и триплетного состояний молекулы отличаются незначительно и если энергия 1M2-системы с возбужденной зарядово-нейтральной молекулой оказывается выше энергии той же системы, но с заряженной молекулой. При заметном синглет-триплетном расщеплении и условии, что энергия 1M2-системы с триплетно возбужденной молекулой ниже энергии 1M2-системы с заряженной молекулой, переходное пиковое значение фототока может на порядки превосходить стационарный фототок.

В работе рассматривалась 1M2-система, в которой взаимодействие молекулы с электродами предполагалось слабым, так что индивидуальные свойства молекулы (ее структура, электронное распределение, положение уровней энергии и т.д.) в значительной степени сохранились. При таком взаимодействии происходит так называемый физический контакт молекулы с электродами, в отличие от химического контакта, когда между молекулой и металлическим электродом возникает сильная ковалентная связь. В качестве примера физического контакта назовем молекулу фулерена, которая может взаимодействовать с поверхностью электрода либо прямо [30], либо осуществляя связь через определенные группы атомов [31]. Последние играют роль тун-

нельных барьеров, изолируя активные группы молекул от электродов и в значительной мере способствуя появлению выпрямляющих свойств у молекул и молекулярных слоев [32]. В использованной нами НОМО–LUMO-модели предполагается, что именно такого типа барьеры отделяют хромофорную группу молекулы от электродов, делая связь зонных состояний электродов с НОМО и LUMO слабой. В гамильтониане (4) указанная связь представлена величинами  $\beta_{\lambda k}$ . При химическом контакте в качестве трансмиссионного участка 1M2-системы рассматривают не отдельную молекулу, а молекулу вместе с контактной частью поверхности каждого из электродов [10, 11, 14]. Если такая “расширенная молекула” оптически активна, то, как и в случае физического контакта молекулы с электродами, 1M2-система способна либо эффективно генерировать стационарный фототок, либо формировать пиковый переходной фототок, заметно превышающий стационарный фототок.

Работа выполнена в рамках проекта 0110U007542 НАН Украины.

1. *Molecular Electronic Devices* (ed. by F.L. Carter), Marcel Dekker, N.Y., 1982.
2. A. J. Aviram, Am. Chem. Soc. **110**, 5687 (1988).
3. V. Mujica, M. Kemp, and M. Ratner, J. Chem. Phys. **101**, 6849 (1994).
4. E. G. Petrov, I. S. Tolokh, A. A. Demidenko, and V. V. Gorbach, Chem. Phys. **193**, 237 (1995).
5. S. Datta, *Electron Transfer in Mesoscopic Systems*, University Press, Cambridge (1995).
6. E. G. Petrov, Ukr. J. Phys. **43**, 1630 (1998).
7. A. Nitzan, Annu. Rev. Phys. Chem. **52**, 681 (2001).
8. M. Galperin, M. A. Nitzan, and A. Ratner, J. Phys. Cond. Matter **19**, 103201 (2007).
9. F. Chen and N. J. Tao, Acc. Chem. Res. **42**, 429 (2009).
10. P. Hänggi, M. Ratner, and S. Yaliraki, Chem. Phys. **281**, 111 (2002).
11. G. Cuniberti, G. F. Fagas, and K. Richter, Lecture Notes in Physics **680**, 1 (2005).
12. E. G. Petrov and M. V. Koval, Phys. Lett. A **372**, 5651 (2008).
13. E. G. Petrov, Ukr. J. Phys. **56**, 721 (2011).
14. E. G. Petrov, Chem. Phys. **326**, 151 (2006).
15. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, Phys. Rev. B **73**, 045408 (2006).
16. S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, and S. Kimura, Science **304**, 5679 (2004).
17. B. Leea, S. Takedaa, K. Nakajimab, et al., Biosensors and Bioelectronics **19**, 10 (2004).
18. C. B. Winkelmann, I. Ionica, X. Chevalier et al., Nano Lett. **7**, 1454 (2007).
19. A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami et al., Nano Lett. **8**, 1644 (2008).
20. S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac et al., Nano Lett. **9**, 76 (2009).
21. J. Lehmann, S. Kohler, V. May, and P. Hänggi, J. Chem. Phys. **121**, 2278 (2004).
22. M. Galperin and A. Nitzan, Phys. Rev. Lett. **95**, 206802 (2005).
23. B. D. Fainberg, M. Jouravlev, and A. Nitzan, Phys. Rev. B **76**, 245329 (2007).
24. J. Buker and G. Kirchenow, Phys. Rev. B **78**, 125107 (2008).
25. E. G. Petrov, V. O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, Chem. Phys. **407**, 53 (2012).
26. V. M. Yashchuk, V. G. Syromyatnikov, T. Yu. Ogul'chansky et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **353**, 287 (2000).
27. E. G. Petrov, Ye. V. Shevchenko, V. May, and P. Hänggi, J. Chem. Phys. **134**, 204701 (2011).
28. L. I. Glazman and M. Pustilnik, in *Nanophysics: Coherence and Transport* (ed. by H. Bouchiat, Y. Gefen, S. Gueron et al.), Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 427.
29. L. Wang and V. May, Chem. Phys. **375**, 252 (2010).
30. H. Park, J. Park, A. Lim et al., Nature **407**, 57 (2000).
31. A. Honciuc, A. Jaiswal, A. Gong et al., J. Phys. Chem. B **109**, 857 (2005).
32. R. M. Metzger, Lect. Notes Phys. **680**, 313 (2005).