

Биполярная и униполярная электрофлуоресценции в молекулярном диоде

Э. Г. Петров, В. А. Леонов¹⁾, Е. В. Шевченко

Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова, Национальная Академия Наук Украины, 03680 Киев, Украина

Поступила в редакцию 18 октября 2016 г.

После переработки 24 декабря 2016 г.

Показано, что в молекулярном диоде, где связь хромофорной группы молекулы с одним из электродов намного превышает ее связь с другим электродом, возможно наблюдение униполярной электрофлуоресценции (ЭФ), отличной от той, которая обусловлена неидентичным штарковским сдвигом уровней молекулярных орбиталей, участвующих в электронном транспорте. Найдены критические разности потенциалов и сформулированы условия, при которых наблюдается биполярность или униполярность. На основании проведенных оценок мощности излучения сделан вывод, что ЭФ гораздо эффективнее в 1М2-системах, проявляющих униполярность, не связанную со штарковским сдвигом уровней. Для таких систем следует ожидать также явление электрохромизма и в них значительно возрастает вероятность проявления электрофосфоресценции.

DOI: 10.7868/S0370274X17020059

1. Введение. Миниатюризация оптоэлектронных систем потребовала изучения режимов формирования фототока и электрофлуоресценции (ЭФ) в молекулярном диоде (МД). Последний представляет собой систему электрод1–молекула–электрод2 (1М2), в которой связь молекулы с каждым из прилегающих к ней электродов различна, а падение электрического потенциала в приэлектродных областях не идентично. Здесь следует отметить детальный анализ влияния оптического излучения на формирование стационарного [1–7] и переходного [8–11] фототоков. Что касается ЭФ, то для ее наблюдения потребовалось создать особые условия, при которых взаимодействие фотохромной молекулы (флуорофора) с электродами становится настолько слабым, чтобы обусловленные этим взаимодействием внутримолекулярные безызлучательные переходы не полностью тушили ЭФ. Желаемый результат достигается изоляцией фотохромной группы флуорофора от металлического электрода как с помощью оксидного слоя, так и путем нанесения на электрод нескольких слоев молекул. Используются также молекулярные спейсеры, отделяющие фотохромную группу от металлической поверхности [12–19].

Электрофлуоресценция представляет собой процесс, при котором энергия $|eV|$, приобретенная электроном в результате межэлектродного переноса, трансформируется в энергию $\hbar\omega$ излучения моле-

кулы. Поэтому для возникновения ЭФ необходимо соблюдение условия

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

где $e = -|e|$ – заряд электрона, V – межэлектродная разность потенциалов, ω – частота оптического перехода. Условие (1) является универсальным и справедливо как для МД, так и для органических светоизлучающих диодов [20]. В то же время механизм формирования ЭФ в МД имеет свою специфику. Это обусловлено тем, что поверхностные плазмоны, образующиеся в 1М2-системе в результате дистанционного (межэлектродного) неупругого туннелирования электронов, могут заметно усиливать интенсивность ЭФ [7, 15–18, 21–25]. Фотоэмиссия чаще всего биполярна [16, 24, 26]. Однако существуют примеры, когда при изменении полярности V даже плазмонное усиление фотоэмиссии не приводит к появлению ЭФ [27].

В настоящей работе предложен механизм формирования полярности ЭФ, основанный на зависимости кинетики перезарядки молекулы от значения и знака V . При этом для возникновения униполярности необходимо, чтобы связь молекулярных орбиталей (МО) с одним из электродов 1М2-системы заметно отличалась от аналогичной связи с другим электродом. Такая ситуация реализуется при различной локализации электронной плотности на МО, задействованных в межэлектродном переносе электронов.

¹⁾e-mail: leogluck@gmail.com

2. Модель. Исследование полярных свойств ЭФ проводим, анализируя зависимость мощности излучения молекулы

$$\mathcal{P}(t) = -tr \left(\rho(t) \mathbf{d} \dot{\mathbf{E}} \right) \quad (2)$$

от значения и знака V . В (2) $\rho(t)$ – неравновесная матрица плотности 1M2-системы, удовлетворяющая уравнению Лиувилля, $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ – оператор дипольного момента молекулы ($|e|$ – заряд электрона, \mathbf{r} – суммарный радиус-вектор электронов молекулы), $\dot{\mathbf{E}}$ – производная по времени t оператора электрической компоненты электромагнитного поля.

2.1. Гамильтониан системы. Для нахождения (2) примем во внимание, что 1M2-система состоит из трех частей: молекулы, примыкающих к молекуле электродов $r = 1$ и $r = 2$ и фотонного поля. Молекулу моделируем структурой, которая содержит оптически активную флуорофорную 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 $V_{\text{mol-el}}$ молекулы (ее флуорофорной группы) с электродами рассматривается как возмущение. Возмущением будем считать и взаимодействие $V_{\text{mol-ph}}$ молекулы с фотонным полем. Таким образом, модельный гамильтониан 1M2-системы можно представить как $H = H_0 + H'$, где

$$H_0 = H_{\text{mol}} + H_{\text{el}} + H_{\text{ph}}, \quad (3)$$

$$H' = V_{\text{mol-ph}} + V_{\text{mol-el}}. \quad (4)$$

В (3) первый член представляет собой молекулярный гамильтониан $H_{\text{mol}} = \sum_M E_M |M\rangle\langle M|$. Его собственные энергии и собственные состояния есть E_M и $|M\rangle$ соответственно (символом $M = M(N)$ обозначен набор электронных, спиновых и колебательных квантовых чисел молекулы при фиксированном числе электронов N на активных МО флуорофорной группы). Второй член соответствует гамильтониану электродов $H_{\text{el}} = \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}} a_{r\mathbf{k}\sigma}^+ a_{r\mathbf{k}\sigma}$, где $E_{r\mathbf{k}}$ – энергия электрона с волновым вектором \mathbf{k} , принадлежащим зоне проводимости r -го электрода. Рассматриваются немагнитные электроды в отсутствие магнитного поля и потому энергия электрона не зависит от проекции его спина $\sigma = \pm 1/2(\uparrow, \downarrow)$. Ферми-операторы рождения и уничтожения электрона обозначены через $a_{r\mathbf{k}\sigma}^+$ и $a_{r\mathbf{k}\sigma}$. Собственные энергии $E(\{N_{r\mathbf{k}\sigma}\}) = \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}\sigma} N_{r\mathbf{k}\sigma}$ 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 (3) – гамильтониан $H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}\xi}^+ b_{\mathbf{q}\xi}$ фотонного поля (без учета энергии нулевых колебаний поля). Частота фотона имеет вид $\omega_{\mathbf{q}} = cq$, где c – скорость света и $q = |\mathbf{q}|$ – модуль волнового вектора фотона. Бозе-операторы рождения и уничтожения фотона обозначены через $b_{\mathbf{q}\xi}^+$ и $b_{\mathbf{q}\xi}$ соответственно. Собственные энергии $E(\{n_{\mathbf{q}\xi}\}) = \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}\xi}$ 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} -ой моды поляризации $\xi = 1, 2$. Для конкретизации первого члена в (4) заметим, что в гайзенберговском представлении оператор поперечного векторного потенциала фотонного поля имеет вид (в кулоновской калибровке) $\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{q}\xi} A_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi} (b_{\mathbf{q}\xi} + b_{\mathbf{q}\xi}^+)$, 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: $V_{\text{mol-ph}} = \sum_{MM'} \sum_{\mathbf{q}\xi} G_{\mathbf{q}\xi}(M, M') (b_{\mathbf{q}\xi} \delta_{M',S} \delta_{M,0} + b_{\mathbf{q}\xi}^+ \delta_{M',0} \delta_{M,S}) |M'\rangle\langle M|$. Здесь $G_{\mathbf{q}\xi}(M, M') = -i(\omega_{M'M}/c) A_{\mathbf{q}} (\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi} \mathbf{d}_{MM'})$, $\omega_{M'M} = (1/\hbar)(E_{M'} - E_M)$ и $\mathbf{d}_{MM'} = \langle M' | \mathbf{d} | M \rangle$ – частота и дипольный момент $M'(N) \rightleftharpoons M(N)$ перехода соответственно. Второй член в (4) найдем в рамках модели, где электрон, находящийся в зоне проводимости r -го электрода, может перескакивать на λ -ую МО молекулы. Такой процесс характеризуется одноэлектронным матричным элементом $\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}$. Учитывая этот и обратный процесс, имеем $V_{\text{mol-el}} = \sum_{N,MM'} \sum_{r\mathbf{k}\sigma} (V_{M';r\mathbf{k}\sigma M} |M'\rangle\langle M| a_{r\mathbf{k}\sigma} + \text{h.c.})$, где $V_{M';r\mathbf{k}\sigma M} = \sum_{\lambda} \beta_{\lambda,r\mathbf{k}} \langle M'(N+1) | c_{\lambda\sigma}^+ | M(N) \rangle$ – матричный элемент, характеризующий перезарядку молекулы.

2.2. Мощность излучения. Используя базис собственных состояний гамильтониана (3), представим величину (2) в виде

$$\mathcal{P}(t) = - \sum_{a,b} \langle b | \rho(t) | a \rangle \langle a | \mathbf{d} \dot{\mathbf{E}} | b \rangle. \quad (5)$$

Как следует из (5), зависимость мощности излучения от времени целиком определяется матричным элементом $\rho_{ba}(t) = \langle b | \rho(t) | a \rangle$. Для его нахождения заметим, что помимо указанных в (4) взаимодействий имеются более сильные взаимодействия, приводящие к процессам внутризонной (для электродов) и внутритермовой (для молекулы) релаксаций за характерные времена τ_{el} и τ_{mol} соответственно. Последние имеют порядок величины 10^{-12} с, что в нашем случае считается намного короче времени τ_{tr} , характеризующего переходы, обусловленные вза-

имодействиями (4). Поэтому при описании эволюции $\rho(t)$ на временах $t \gg \tau_{el}, \tau_{mol}$ более сильные взаимодействия проявляют себя в том, что функция распределения электронов в зоне проводимости совпадает с функцией распределения Ферми, а колебательные уровни молекулярного терма заселены в соответствии с больцмановским распределением. Кроме того, уровни с энергией E_a становятся уширенными на величину $\hbar\gamma_a = \hbar/\tau_a$, где $\tau_a \sim \tau_{el}, \tau_{mol}$. Поэтому недиагональные элементы матрицы плотности эволюционируют согласно уравнению $\dot{\rho}_{ba}(t) = -i\tilde{\omega}_{ba}\rho_{ba}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_c (H'_{bc}\rho_{ca}(t) - H'_{ca}\rho_{bc}(t))$, где $\tilde{\omega}_{ba} = \omega_{ba} - i\gamma_{ba}$. Отсюда следует, что $\rho_{ba}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_c \int_0^t dt' \exp(-i\tilde{\omega}_{ba}t') (H'_{bc}\rho_{ca}(t-t') - H'_{ca}\rho_{bc}(t-t'))$. Основное изменение подинтегрального выражения происходит на коротких временах $\tau \sim \gamma_{ba}^{-1} \sim \tau_{el}, \tau_{mol}$. Поэтому в рассматриваемой нами области $t \gg \gamma_{ba}^{-1}$ зависимостью $\rho_{ca}(t-\tau)$ и $\rho_{bc}(t-\tau)$ от τ можно пренебречь, а верхний предел интегрирования заменить на ∞ . В итоге получаем

$$\rho_{ba}(t) \simeq \frac{1}{\hbar\tilde{\omega}_{ba}} [H'_{ba}(\rho_{aa}(t) - \rho_{bb}(t)) + \sum_{c(\neq a,b)} (H'_{ca}\rho_{bc}(t) - H'_{bc}\rho_{ca}(t))] \quad (b \neq a). \quad (6)$$

Данное выражение вместе с уравнением

$$\dot{\rho}_{aa}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_c (H'_{ac}\rho_{ca}(t) - H'_{ca}\rho_{ac}(t)) \quad (7)$$

удобно для проведения итераций. Применительно к рассматриваемой 1M2-системе следует отметить, что собственные энергии и собственные состояния гамильтониана (3) определяются выражениями $E_a = E_M + \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}} N_{r\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}\xi}$ и $|a\rangle = |M\rangle \times |\{N_{r\mathbf{k}\sigma}\}\rangle \times |\{n_{\mathbf{q}\xi}\}\rangle$ соответственно, причем для состояний выполняется 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. Кроме того, в соответствии со структурой состояния $|a\rangle$ полагаем $P(a;t) \equiv \rho_{aa}(t) = P(M;t) \prod_{r\mathbf{k}\sigma} P(N_{r\mathbf{k}\sigma};t) \prod_{\mathbf{q}\xi} P(n_{\mathbf{q}\xi};t)$, где вероятности $P(M;t)$, $P(N_{r\mathbf{k}\sigma};t)$ и $P(n_{\mathbf{q}\xi};t)$ реализации соответствующих молекулярного, одноэлектронного и фотонного состояний удовлетворяют условиям нормировки $\sum_M P(M;t) = 1$, $\sum_{N_{r\mathbf{k}\sigma}} P(N_{r\mathbf{k}\sigma};t) = 1$ и $\sum_{n_{\mathbf{q}\xi}} P(n_{\mathbf{q}\xi};t) = 1$.

Для вычисления величины (5) используем борновское приближение по взаимодействию H' , для чего в правой части (6) достаточно оставить только первый член и учесть, что для состояний a и b , задействованных в оптическом переходе, имеем

$H'_{ba} = \langle b|V_{mol-ph}|a\rangle$. Поэтому с учетом того, что $\mathbf{E} = (i/\hbar c)[\mathbf{A}, H_{ph}]$ и $\dot{\mathbf{E}} = (-i/\hbar)[\mathbf{E}, H_{ph}]$, получаем:

$$\mathcal{P}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}\xi} (\omega_{\mathbf{q}}/c)^2 A_{\mathbf{q}}^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi} \mathbf{d}_{0S})^2 \delta(\omega_{S0} - \omega_{\mathbf{q}}) \times \\ \times [(\bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) + 1)P(S;t) - \bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t)P(0;t)]. \quad (8)$$

Здесь $\bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) = \sum_{n_{\mathbf{q}\xi}}^{\infty} n_{\mathbf{q}\xi} P(n_{\mathbf{q}\xi};t)$ – среднее число фотонов в полости.

В настоящей работе анализируется мощность спонтанного излучения молекулы. Для нахождения соответствующего выражения примем во внимание, что под $|M\rangle$ подразумевается электрон-колебательное состояние молекулы $|m\rangle|v_m\rangle$, в котором $|m\rangle$ и $|v_m\rangle$ есть его электронная и колебательная части соответственно. Это означает, что $\mathbf{d}_{0S} = \mathbf{d}_s \langle v_0|v_s\rangle$, где \mathbf{d}_s – чисто электронный дипольный момент $S \rightarrow 0$ перехода, а $\langle v_0|v_s\rangle$ – интеграл перекрытия v_s -ой и v_0 -ой колебательных волновых функций. Что касается частоты ω_{S0} , то она раскрывается как $\omega_{sv_s,0v_0} = (1/\hbar)(E_{sv_s} - E_{0v_0})$. Отметим еще, что на временах $t \gg \tau_{mol}$ имеем $P(M;t) \equiv P(mv_m;t) = W_{mv_m} p_m(t)$, где $W_{mv_m} = \exp(-E_{mv_m}/k_B T) / \sum_{v_m} \exp(-E_{mv_m}/k_B T)$ – больцмановское распределение для населенностей колебательных уровней m -го терма (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Таким образом, полагая в (8) $\bar{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) = 0$ и проводя суммирование по колебательным состояниям термов S и 0 , приходим к следующему выражению для интегральной мощности спонтанного излучения молекулы в 1M2-системе:

$$\mathcal{P}(t) = \sum_{v_s, v_0} W_{sv_s} \mathcal{P}_{sv_s \rightarrow 0v_0} p_s(t), \quad (9)$$

где $\mathcal{P}_{sv_s \rightarrow 0v_0} = (4|\mathbf{d}_s|^2/3c^3) \langle v_0|v_s\rangle^2 \omega_{sv_s,0v_0}^4$ – парциальная мощность излучения на частоте $\omega = \omega_{sv_s,0v_0}$.

Для молекул, у которых равновесные положения ядер мало зависят от электронных состояний молекулы, имеем $\langle v_{m'}|v_m\rangle \approx \delta_{v_{m'}, v_m}$. Тогда, если частоты колебаний в различных термах близки, излучение проявляется только на тех электрон-колебательных переходах, для которых $v_s = v_0$, т.е. на отдельной, хорошо выделенной частоте $\omega = \omega_S = (1/\hbar)(E_S - E_0) = (1/\hbar)(E_{sv_s} - E_{0v_0})$. При этом выражение (9) приобретает вид

$$\mathcal{P}(t) = (4\omega^4/c^3) |\mathbf{d}_s|^2 p_s(t). \quad (10)$$

Именно (10) будем использовать для анализа эффективности ЭФ.

2.3. Скорости переходов между молекулярными состояниями. Как видно из формул (9) и (10) влияние взаимодействия электродов на эффективность

ЭФ сконцентрировано в интегральной населенности возбужденного состояния молекулы $p_s(t)$.

Эволюция $p_s(t)$ и других интегральных населенностей $p_m(t)$ описывается системой кинетических уравнений. Для их нахождения исходим из того, что $P(M; t) = \sum_{\{N_{r\kappa\sigma}\}} \sum_{\{n_{q\zeta}\}} P(a; t)$ и поэтому кинетические уравнения для парциальных населенностей $P(M; t) = P(mv_m; t)$ следуют из кинетических уравнений для $P(a; t)$. Последние получаются подстановкой правой части выражения (6) в (7). Таким образом, используя тот факт, что $p_m(t) = \sum_v P(mv; t)$, находим:

$$\dot{p}_m(t) = - \sum_{m'} [q_{mm'} p_m(t) - q_{m'm} p_{m'}(t)]. \quad (11)$$

Здесь через $q_{mm'}$ обозначена интегральная скорость перехода между термами. При этом переходы происходят под влиянием взаимодействия $V_{\text{mol-el}}^{(\text{eff})} = V_{\text{mol-el}} + V_{\text{mol-el}} G(E) V_{\text{mol-el}}$, где $G(E) = [E - (H_{\text{el}} + H_{\text{mol}}^{(\text{eff})})]^{-1}$ – гриновский оператор, E – суммарная энергия молекулы и электродов в тех состояниях, которые задействованы в конкретном переходе. Отличие гамильтониана молекулы $H_{\text{mol}}^{(\text{eff})}$ от исходного H_{mol} заключается в том, что в $H_{\text{mol}}^{(\text{eff})}$ учтено уширение уровней энергии молекулы, вызванное взаимодействием с электродами.

Полученные ниже аналитические выражения для скоростей описывают переходы в молекуле, для которых справедливы условия, приведшие к выражению (10). Конкретизируя электронные состояния будем считать, как это делается во многих работах [3, 7, 8, 12, 18, 25, 28, 29], что активными МО являются наивысшая заполненная МО (НОМО) и наинизшая пустая МО (ЛУМО). Тогда наряду с зарядово нейтральными синглетным основным, $|0\rangle = |c_{H\uparrow}^+ c_{H\downarrow}^+\rangle$, синглетным возбужденным, $|S\rangle = (1/\sqrt{2})|(c_{H\uparrow}^+ c_{L\downarrow}^+ - c_{H\downarrow}^+ c_{L\uparrow}^+)\rangle$, и триплетно возбужденными, $|T, +1(-1)\rangle = |c_{H\uparrow(\downarrow)}^+ c_{L\uparrow(\downarrow)}^+\rangle$, $|T, 0\rangle = 1/\sqrt{2} |(c_{H\uparrow}^+ c_{L\downarrow}^+ + c_{H\downarrow}^+ c_{L\uparrow}^+)\rangle$, электронными состояниями в транспортном процессе принимают участие также электронные состояния $|+, \sigma\rangle = |c_{H\sigma}^+\rangle$ и $|-, \sigma\rangle = |c_{H\uparrow}^+ c_{H\downarrow}^+ c_{L\sigma}^+\rangle$, относящиеся к заряженной молекуле с уменьшенным $(N-1)$ и увеличенным $(N+1)$ числом электронов на хромофорной группе соответственно. Расчеты с использованием выше указанных состояний приводят к трем типам скоростей переходов в молекуле. Обозначая через j и α состояния с $m = 0, S, T$ и $m = +, -$, для первого типа скоростей получаем

$$q_{\alpha j} = (\delta_{j,0} + (1/2)\delta_{j,S} + (3/2)\delta_{j,T}) K_{\alpha j},$$

$$q_{j\alpha} = (2\delta_{j,0} + \delta_{j,S} + \delta_{j,T}) K_{j\alpha}. \quad (12)$$

В (12) скорости $K_{\alpha(j)j(\alpha)} = \sum_{r=1,2} K_{\alpha(j)j(\alpha)}^{(r)}$ ответственны за одноэлектронную перезарядку молекулы. Они получаются в борновском приближении по взаимодействию $V_{\text{mol-el}}$ и состоят из суммы скоростей, характеризующих перескок электрона между молекулой и r -ым электродом, причем

$$K_{\alpha j}^{(r)} = \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\lambda}^{(r)} [1 - N(\Delta E_{\alpha j}^{(r)})] [\delta_{j,0}(\delta_{\alpha,+} \delta_{\lambda,H} + \delta_{\alpha,-} \delta_{\lambda,L}) + \delta_{j,S(T)}(\delta_{\alpha,+} \delta_{\lambda,L} + \delta_{\alpha,-} \delta_{\lambda,H})] \quad (13)$$

и $K_{j\alpha}^{(r)} = \exp[-\Delta E_{\alpha j}^{(r)}/k_B T] K_{\alpha j}^{(r)}$. В (13) $\Gamma_{\lambda}^{(r)} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}| \delta(E_{r\mathbf{k}} - \varepsilon_{\lambda})$ – параметр уширения уровня энергии ε_{λ} для $\lambda (= H, L)$ -ой МО (см. рис. 1). Функция

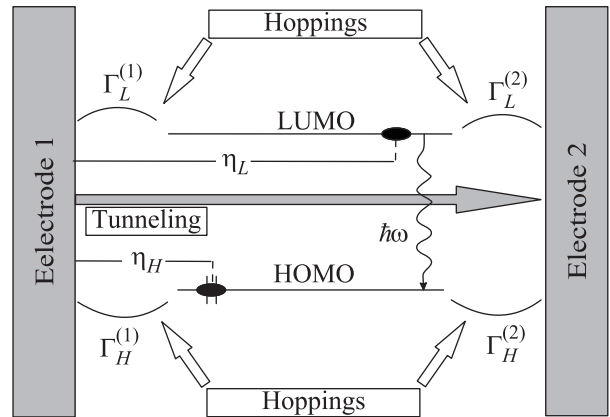


Рис. 1. Туннельный (электрод 1 ↔ молекула ↔ электрод 2) пути трансмиссии электрона в 1M2-системе. Параметры уширения $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ ($\lambda = H, L$, $r = 1, 2$) характеризуют связь рабочих МО НОМО и ЛУМО с примыкающими электродами и определяют механизм формирования ЭМ. Параметры η_{λ} показывают положение “центра тяжести” электронной плотности на λ -ой МО и задают штарковское смещение уровней НОМО и ЛУМО

$$N(\Delta E_{\alpha j}^{(r)}) = \{\exp[\Delta E_{\alpha j}^{(r)}/k_B T] + 1\}^{-1} \quad (14)$$

определяет режим трансмиссии электронов через величину и знак трансмиссионных щелей

$$\Delta E_{+j}^{(r)} = (E_+ + \mu_r) - E_j,$$

$$\Delta E_{-j}^{(r)} = E_- - (E_j + \mu_r). \quad (15)$$

В (15) $\mu = \mu_r(V)$ – химический потенциал r -го электрода, а $E_m = E_m(V)$ – энергия молекулы в соответствующем электронном состоянии.

Второй тип скоростей

$$q_{\alpha\alpha'} = \frac{2}{\pi\hbar} \sum_{r,r'} \mathcal{F}_{\alpha\alpha'}^{(rr')} \quad (16)$$

отвечает двухэлектронной перезарядке молекулы, вызванной синхронизованными прыжками двух электронов между электродами и молекулой. Такие прыжки осуществляются под действием второго слагаемого в возмущении $V_{\text{mol-el}}^{(\text{eff})}$. Синхронизация отражается в факторе

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\alpha\alpha'}^{(rr')} &= (1 - \delta_{\alpha,\alpha'}) \{ [\Gamma_H^{(r)} \Gamma_L^{(r')} \delta_{\alpha,+} + \Gamma_L^{(r)} \Gamma_H^{(r')} \delta_{\alpha,-}] \times \\ &\times \frac{1}{\Gamma_0} (\phi_{\alpha 0}^{(r)} - \phi_{\alpha' 0}^{(r')}) + [\Gamma_H^{(r)} \Gamma_L^{(r')} \delta_{\alpha,-} + \Gamma_L^{(r)} \Gamma_H^{(r')} \delta_{\alpha,+}] \times \\ &\times \left[\frac{1}{4\Gamma_S} (\phi_{\alpha S}^{(r)} - \phi_{\alpha' S}^{(r')}) + \frac{3}{4\Gamma_T} (\phi_{\alpha T}^{(r)} - \phi_{\alpha' T}^{(r')}) \right] \} \times \\ &\times [\Theta(E_+ + \mu_r + \mu_{r'} - E_-) \delta_{\alpha,+} + \\ &+ \Theta(E_- - \mu_r - \mu_{r'} - E_+) \delta_{\alpha,-}] \end{aligned} \quad (17)$$

присутствием произведений $\Gamma_\lambda^{(r)} \Gamma_{\lambda'}^{(r')}$. В (17) введена величина

$$\phi_{\alpha j}^{(r)} = \arctan(2\Delta E_{\alpha j}^{(r)} / \Gamma_j), \quad (18)$$

а через

$$\begin{aligned} \Gamma_j &= \sum_r \{ [2\delta_{j,0} \Gamma_H^{(r)} + \delta_{j,S(T)} \Gamma_L^{(r)}] \Theta(-\Delta E_{+j}^{(r)}) + \\ &+ [2\delta_{j,0} \Gamma_L^{(r)} + \delta_{j,S(T)} \Gamma_H^{(r)}] \Theta(-\Delta E_{-j}^{(r)}) \} \end{aligned} \quad (19)$$

обозначено уширение уровня энергии E_j зарядово нейтральной молекулы. Ступенчатая функция $\Theta(x)$ (равная единице при $x \geq 0$ и нулю при $x < 0$) указывает на необходимое условие, при котором двухэлектронная перезарядка молекулы энергетически допустима.

Третий тип скоростей

$$\begin{aligned} q_{jj'} &= [\delta_{j,0}(\delta_{j',S} + 3\delta_{j',T}) + \delta_{j,S}(\delta_{j',0} + 3\delta_{j',T}) + \\ &+ \delta_{j,T}(\delta_{j',0} + \delta_{j',S})] K_{jj'} \end{aligned} \quad (20)$$

характеризует переходы между зарядово нейтральными состояниями молекулы. Величина

$$K_{jj'} = k_{jj'}^{(i)} + Q_{jj'} \quad (21)$$

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

$$Q_{jj'} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{rr'=(1,2)} \mathcal{F}_{jj'}^{(rr')}, \quad (22)$$

где

$$\mathcal{F}_{jj'}^{(rr')} = \left\{ (\delta_{j,S} \delta_{j',T} + \delta_{j,T} \delta_{j',S}) \times \right.$$

$$\begin{aligned} &\times \left[\frac{\Gamma_L^{(r)} \Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_+} (\varphi_{+j'}^{(r)} - \varphi_{+j}^{(r')}) + \frac{\Gamma_H^{(r)} \Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_-} (\varphi_{-j'}^{(r)} - \varphi_{-j}^{(r')}) \right] + \\ &+ 2 \left[\delta_{j,0} \delta_{j',S(T)} \Gamma_L^{(r)} \Gamma_H^{(r')} + \delta_{j,S(T)} \delta_{j',0} \Gamma_H^{(r)} \Gamma_L^{(r')} \right] \times \\ &\times \left[\frac{1}{\Gamma_+} (\varphi_{+j'}^{(r)} - \varphi_{+j}^{(r')}) + \frac{1}{\Gamma_-} (\varphi_{-j'}^{(r)} - \varphi_{-j}^{(r')}) \right] \} \times \\ &\times \Theta(E_j + \mu_r - E_{j'} - \mu_{r'}), \end{aligned} \quad (23)$$

то она представляет собой скорость внутримолекулярного $j \rightarrow j'$ перехода, вызванного неупругим дистанционным (межэлектродным) туннелированием электрона. Такое туннелирование возникает, как и выше отмеченный синхронизованный перенос двух электронов, за счет второго члена в выражении для $V_{\text{mol-el}}^{(\text{eff})}$. В (23) введена величина

$$\phi_{\alpha j}^{(r)} = \arctan(2\Delta E_{\alpha j}^{(r)} / \Gamma_\alpha), \quad (24)$$

а через

$$\begin{aligned} \Gamma_\alpha &= \sum_r \left\{ [\Gamma_H^{(r)} \delta_{\alpha,+} + \Gamma_L^{(r)} \delta_{\alpha,-}] \Theta(\Delta E_{\alpha 0}^{(r)}) + \right. \\ &+ [\Gamma_L^{(r)} \delta_{\alpha,+} + \Gamma_H^{(r)} \delta_{\alpha,-}] \sum_j \left(\frac{1}{2} \delta_{j,S} + \frac{3}{2} \delta_{j,T} \right) \Theta(\Delta E_{\alpha j}^{(r)}) \left. \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

обозначено уширение уровня энергии E_α заряженной молекулы.

2.4. Критические разности потенциалов. Зависимость найденных выше скоростей переходов от V заключена в трансмиссионных щелях (15). Мы рассматриваем часто встречающуюся ситуацию, когда кулоновское отталкивание и обменное взаимодействие электронов, занимающих НОМО и ЛУМО, не вносят существенных изменений в формирование энергий E_m фотохромной группы, и потому эти энергии определяются лишь числом электронов, заполняющих НОМО и ЛУМО. Как результат, для трансмиссионных щелей получаем следующие выражения (при $V = 0$):

$$\begin{aligned} \Delta E_{-0} &= -\Delta E_{+S} = -\Delta E_{+T} = \epsilon_L, \\ \Delta E_{+0} &= -\Delta E_{-S} = -\Delta E_{-T} = -\epsilon_H. \end{aligned} \quad (26)$$

В (26) введены величины

$$\epsilon_{L(H)} = \varepsilon_{L(H)}^{(0)} - E_F, \quad (27)$$

которые представляют собой энергетические щели между ЛУМО(НОМО)-уровнем и уровнем Ферми. $[\varepsilon_\lambda^{(0)} -$ энергия электрона на λ -ой МО при $V = 0$.]

При этом оптическая частота $S \rightarrow 0$ перехода совпадает с разностью щелей,

$$\omega_0 = (1/\hbar)(\epsilon_L - \epsilon_H). \quad (28)$$

Зависимость трансмиссионных щелей (15) от V заключена в сдвиге энергии электрона ϵ_λ на λ -ой МО. Вводя факторы смещения энергий η_H и η_L НОМО и LUMO уровней соответственно [12, 13, 29–31] и полагая для определенности электрод 1 заземленным, так что $\mu_1 = E_F$ и $\mu_2 = E_F - |e|V$, имеем $\epsilon_\lambda = \epsilon_\lambda^{(0)} - |e|V\eta_\lambda$. Поэтому, например, $\Delta E_{+0}^{(1)} = \Delta E_{+0} + |e|\eta_H V$, а $\Delta E_{+0}^{(2)} = \Delta E_{+0} - |e|(1 - \eta_H)V$, где щель ΔE_{+0} определена в (26). Кроме трансмиссионных щелей $\Delta E_{\alpha_j}^{(r)}$ зависимость от V может наблюдаться у оптической частоты ω_S (электрофотохромный эффект). Это следует из выражения

$$\omega_S = \omega_0 - |e|(\eta_L - \eta_H)V, \quad (29)$$

где положительный или отрицательный сдвиг относительно ω_0 обусловлен различием факторов смещения η_H и η_L .

Формирование режима трансмиссии электронов определяется не столько размерами трансмиссионных щелей (15), сколько их знаками. На это указывают выражения для скоростей, содержащие функции распределения $N(\Delta E_{\alpha_j}^{(r)})$, ступенчатые функции $\Theta(\Delta E_{\alpha_j}^{(r)})$ или же разности $\phi_{\alpha_j}^{(r)} - \phi_{\alpha_j'}^{(r)}$ и $\varphi_{\alpha_j}^{(r)} - \varphi_{\alpha_j'}^{(r)}$. Смена знака щели происходит при достижении критических разностей потенциалов, $V = V_{\alpha_j}^{(r)}$. Последние находятся из условия $\Delta E_{\alpha_j}^{(r)} = 0$ и даются выражениями

$$\begin{aligned} V_L^{(+)} &= V_{+S}^{(1)} = V_{+T}^{(1)} = V_{-0}^{(1)} = \epsilon_L/|e|\eta_L, \\ V_H^{(+)} &= V_{-S}^{(2)} = V_{-T}^{(2)} = V_{+0}^{(2)} = -\epsilon_H/|e|(1 - \eta_H), \\ V_H^{(-)} &= V_{+S}^{(2)} = V_{+T}^{(2)} = V_{-0}^{(2)} = -\epsilon_L/|e|(1 - \eta_L), \\ V_H^{(-)} &= V_{-S}^{(1)} = V_{-T}^{(1)} = V_{+0}^{(1)} = \epsilon_H/|e|\eta_H. \end{aligned} \quad (30)$$

Так как ϵ_L и $-\epsilon_H$ положительны, то значения $V_{L(H)}^{(+)}$ и $V_{L(H)}^{(-)}$ проявляют себя при $V > 0$ и $V < 0$ соответственно.

3. Результаты и дискуссия. В настоящей работе анализируется эффективность ЭФ в стационарных условиях, т.е. на временах $t \gg \tau_{tr}$. Вводя обозначения $\mathcal{P}_{EF} \equiv \mathcal{P}(t \gg \tau_{tr})$ и $p_s = p_s(t \gg \tau_{tr})$, перепишем выражение (10) в виде

$$\mathcal{P}_{EF} = \mathcal{P}_{rad} p_s, \quad (31)$$

где $\mathcal{P}_{rad} = \hbar\omega k_r$ – максимально теоретически возможная мощность излучения, представляющая собой энергию кванта света, испускаемого со скоростью $k_r = (4\omega^3/\hbar c^3)|\mathbf{d}_s|^2$. Поскольку величина \mathcal{P}_{rad} не зависит от взаимодействия молекулы с электродами, то влияние электрон-транспортных процессов на ЭФ можно характеризовать фактором

$$\mathcal{R} = \mathcal{P}_{EF}/\mathcal{P}_{rad}, \quad (32)$$

который в соответствии с (31) совпадает с p_s . Величина p_s находится из решения системы кинетических уравнений (11) при $\dot{p}_m(t) = 0$. Независимо от конкретного режима электронной трансмиссии (контролируемого значением и знаком V), искомая населенность может быть представлена в форме

$$p_s = \frac{k_s}{k_{nr} + k_r}, \quad (33)$$

где k_s – результирующая скорость образования синглетного возбужденного состояния молекулы в 1М2-системе, а k_{nr} – результирующая скорость нерадиационных переходов, обусловленных взаимодействием хромофора с электродами.

Помимо фактора (32) для характеристики излучения используют квантовый выход фотонов,

$$Q = \frac{k_r}{k_{nr} + k_r}, \quad (34)$$

который ассоциируется с числом квантов света, генерируемых трансмиссией электронов через 1М2-систему (см. примеры в [24, 32]).

Параметрами, которые определяют все три типа скоростей молекулярных переходов, являются ширины уровней МО $\Gamma_\lambda^{(r)}$, энергетические НОМО (ϵ_H) и LUMO (ϵ_L) щели, а также факторы η_H и η_L , характеризующие смещение соответствующих НОМО и LUMO уровней под действием разности потенциалов V . Далее проведем оценки, используя тот факт, что наблюдаемым в экспериментах токам соответствуют значения $\Gamma_\lambda^{(r)} \sim (10^{-3} - 10^{-7})$ эВ, а энергия световых квантов $\hbar\omega_0$, которая согласно (28) соответствует НОМО-LUMO щели, находится в диапазоне 1.3–3.2 эВ. Скорость $k_{ST}^{(i)}$ внутримолекулярного $S \rightarrow T$ перехода предполагается намного меньше скорости излучения $k_{S0}^{(i)} = k_r$. В отсутствие плазмонного усиления $k_r \sim 10^8$ с⁻¹. При совпадении частоты плазмона ω_{pl} с ω_0 скорость k_r может составить величину порядка $10^9 - 10^{10}$ с⁻¹. (В [24] и [32] было отмечено усиление в 10 и 300 раз соответственно.) Причина заключается в том, что при $\omega_{pl} = \omega_0$ большой плазмонный дипольный момент перехода объединяется с молекулярным и это приводит к значительному увеличению \mathbf{d}_s [10]. Что касается скорости

оптического возбуждения, то во время спонтанного излучения молекулы число плазмонов, формирующих фотонное поле, невелико. Так при $\Gamma_\lambda^{(r)} < 10^{-3}$ эВ менее одного плазмона образуется на более чем 1000 молекул. Поэтому полагаем $k_{S0}^{(i)} = 0$.

Зависимость величин (33) и (34) от V заключена в скоростях k_s и k_{nr} . Так как ЭФ формируется в отсутствие постоянного освещения, то при $0 \leq V < V_H^{(+)}$ и $V_H^{(-)} < V \leq 0$ молекула остается в своем основном состоянии 0. При $V > V_H^{(+)}$ и $V < V_H^{(-)}$ происходит первое изменение режима электронной трансмиссии, вследствие чего появляется возможность зарядки молекулы. Вторая смена трансмиссионного режима осуществляется при $V > V_L^{(+)}$ и $V < V_L^{(-)}$, когда молекулярные вероятности p_m перестают зависеть от V , а ток через 1M2-систему достигает насыщения. На рис. 2 и 3 показано поведение молекуляр-

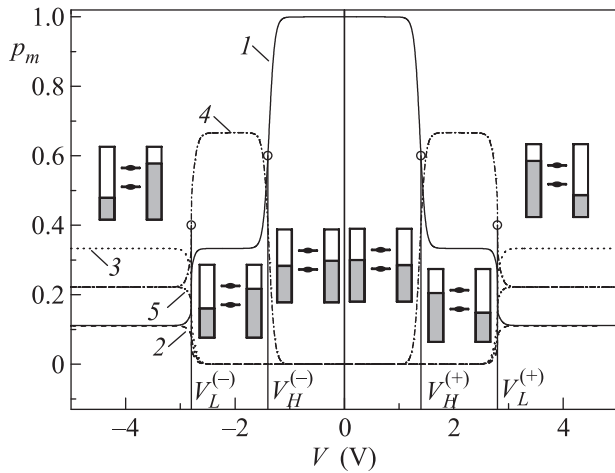


Рис. 2. Поведение стационарных вероятностей p_m нахождения молекулы в нейтральных ($n = 0, S, T$) и зарядовых ($n = +, -$) состояниях в зависимости от величины и знака V в полностью симметричной 1M2-системе (обозначение кривых: 1 – p_0 , 2 – p_s , 3 – p_T , 4 – p_+ , 5 – p_-). На вставках показано положение НОМО и LUMO уровней (верхняя и нижняя горизонтальные линии соответственно) по отношению к ферми-уровням электродов. Заполненные электронами участки зон проводимости электродов 1 и 2 (левая и правая колонки соответственно) затемнены. Точки на линиях указывают положение “центров тяжести” электронной плотности на НОМО и LUMO ($\eta_H = \eta_L = 0.5$). Параметры расчета: $T = 300$ К, $\epsilon_L = 1.4$ 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 $^{-1}$, $k_{T0}^{(i)} = 2.4 \times 10^3$ с $^{-1}$, $k_{ST}^{(i)} = k_{TS}^{(i)} = 2.4 \cdot 10^6$ с $^{-1}$

ных вероятностей p_m в широкой области значений V в случае симметричного – $\eta_H = \eta_L = 1/2$ (см. рис. 2) и асимметричного – $\eta_H < 1/2, \eta_L > 1/2$ (см. рис. 3)

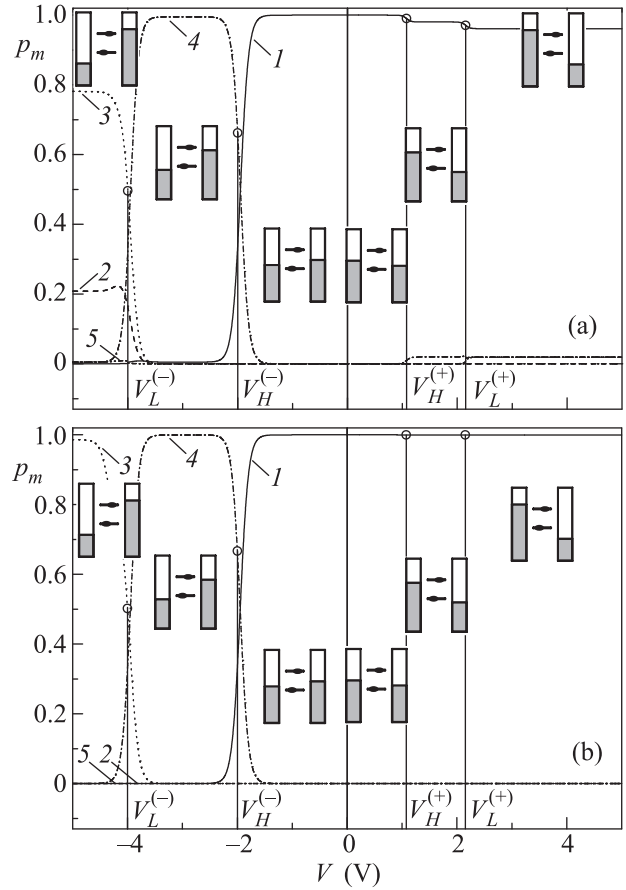


Рис. 3. Поведение стационарных вероятностей p_m в зависимости от величины и знака V в молекулярном диоде (асимметричной 1M2-системе). Расчеты с теми же параметрами, что и на рис. 2, исключая $\eta_H = 0.35, \eta_L = 0.65, \Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma_2 = 10^{-5}$ эВ (а) или 10^{-7} эВ (б)

расположения хромофорной группы молекулы по отношению к электродам. На обоих рисунках отчетливо проявляется изменение трансмиссионного режима при $V = V_H^{(+)}, V_L^{(+)}$ и $V = V_H^{(-)}, V_L^{(-)}$. Нулевая вероятность реализации молекулярных возбужденных состояний S и T в области $V_H^{(-)} < V < V_H^{(+)}$ отражает тот факт, что условие (1) не выполняется. В интервалах $V_H^{(+)} < V < V_L^{(+)}$ и $V_H^{(-)} > V > V_L^{(-)}$ открывается возможность зарядки молекулы путем ухода электрона из дважды заполненной НОМО на 2-ой (при $V > 0$) или 1-ый (при $V < 0$) электроды. При этом вероятность p_+ образования положительно заряженной молекулы зависит от соотношения параметров $\Gamma_\lambda^{(r)}$. В симметричной 1M2-системе, где $\Gamma_\lambda^{(1)} = \Gamma_\lambda^{(2)}$, вероятность p_+ одинакова для $V > 0$ и $V < 0$ (см. рис. 2). Однако 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_+ больше, чем при $V > 0$. Отличие тем значительнее, чем больше отношение $\Gamma_H^{(1)}/\Gamma_H^{(2)}$ (ср. значение p_+ на рис. 3а и 3б). По этой же причине в интервале $V_H^{(-)} > V > V_L^{(-)}$ величина p_+ значительно превосходит p_0 .

Особый интерес представляют области $V > V_L^{(+)}$ и $V < V_L^{(-)}$, где условие (1), необходимое для формирования ЭФ, выполняется. Здесь в соответствии с решением системы кинетических уравнений (11) получаем выражения (33) и (34), в которых для симметричной 1М2-системы

$$k_{nr} = (72/17)\gamma, \quad k_s = (8/17)\gamma. \quad (35)$$

Здесь $\gamma = \Gamma_\lambda^{(1)}/\hbar = \Gamma_\lambda^{(2)}/\hbar$. Аналогичные выражения для асимметричной 1М2-системы, т.е. для МД, в которой $\Gamma_H^{(1)} \gg \Gamma_H^{(2)}$, $\Gamma_L^{(1)} \ll \Gamma_L^{(2)}$, следующие: если $V > V_L^{(+)}$,

$$k_{nr} = (4/3)\gamma_1 + 8\gamma_2 + (8/3)(\gamma_2^2/\gamma_1), \quad k_s = 2(\gamma_2^2/\gamma_1), \quad (36)$$

если $V < V_L^{(-)}$,

$$k_{nr} = 6\gamma_2, \quad k_s = (3/2)\gamma_2. \quad (37)$$

В (36) и (37) $\gamma_1 = \Gamma_H^{(1)}/\hbar = \Gamma_L^{(2)}/\hbar$, $\gamma_2 = \Gamma_H^{(2)}/\hbar = \Gamma_L^{(1)}/\hbar$.

Используя определения (32)–(34) и аналитические выражения (35)–(37) можно сделать ряд важных выводов об эффективности формирования ЭФ. В симметричной 1М2-системе, где $\gamma \gg k_r$, имеем $p_s \simeq 1/9$, $Q \simeq 0.22(k_r/\gamma)$. Поэтому, например, при $\gamma \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ($\hbar\gamma \sim 10^{-3} \text{ эВ}$) фактор эффективности $R \sim 0.1$. Согласно (32) это означает, что мощность ЭФ составляет около 0.1 от теоретически возможного значения, а квантовый выход фотонов Q при $k_r \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ соответствует примерно одному фотону на 10^3 электронов, прошедших через 1М2-систему. При слабой связи фотохромной группы с электродами, например, при $\gamma \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ ($\hbar\gamma \sim 10^{-7} \text{ эВ}$) квантовый выход фотонов близок к 1, но эффективность ЭФ мала (фактор $R = (8/17)(\gamma/k_r)$ составляет всего около 0.02 теоретически возможной величины. Причина заключается в том, что при $k_r \gg \gamma$ процесс формирования ЭФ лимитируется не скоростью высвечивания молекулы, а скоростью неупругого туннелирования электронов.

Если в симметричной 1М2-системе наблюдается строгая биполярность ЭФ, то в МД различие связей молекулы с электродами может приводить к заметной униполярности. Так, при $V > V_L^{(+)}$ в рассматриваемом нами МД (где $\gamma_1 \gg \gamma_2, k_r$) имеем

$R \simeq (3/2)(\gamma_2/\gamma_1)^2$, $Q \simeq (3/4)(k_r/\gamma_1)$. Поэтому если, например, $\gamma_1 \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_2 \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $k_r \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$, то эффективность ЭФ ничтожна ($R \simeq 10^{-4}$), хотя квантовый выход и имеет умеренную величину ($Q \simeq 10^{-2}$). Иная ситуация наблюдается при $V < V_L^{(-)}$. Здесь $R = 3\gamma_2/(12\gamma_2 + 2k_r)$, $Q = k_r/(6\gamma_2 + k_r)$ и, следовательно, для тех же значений γ_2 и k_r получаем $R = 1/5$, $Q = 1/7$, что указывает на достаточно высокую эффективность ЭФ при большом квантовом выходе (один фотон создается при неупругом туннелировании около 10 электронов). Ситуация, однако, существенно зависит от соотношения между γ_2 и k_r , что видно из сравнения результатов, представленных на рис. 3а и 3б. Именно при $k_r \gg \gamma_2$ (см. рис. 3б) вероятность найти молекулу в возбужденном синглетном состоянии становится низкой ($p_s \approx 0.02$) и потому мощность ЭФ составляет около 0.02 своей теоретически возможной величины, хотя квантовый выход фотона соответствует примерно одному фотону на один прошедший через молекулу электрон ($Q \approx 0.67$).

Оценим мощность ЭФ при параметрах, которые использовались для построения рис. 2 и 3. Основываясь на выражениях (9) и (33), имеем

$$\mathcal{P}_{EF} = \hbar\omega \frac{k_r k_s}{k_{nr} + k_r}. \quad (38)$$

Согласно (35) в симметричной 1М2-системе имеем $\mathcal{P}_{EF} = \hbar\omega (k_r/9)$ и поэтому $\mathcal{P}_{EF} \approx 2.7 \cdot 10^8 \mathcal{P}_\omega$, где $\mathcal{P}_\omega = \hbar\omega 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Вт}$ есть мощность излучения одного кванта с энергией $\hbar\omega$ (берется в эВ). В нашем случае $\hbar\omega = 2.1 \text{ эВ}$, поэтому $\mathcal{P}_\omega = 3.36 \cdot 10^{-19} \text{ Вт}$ и, следовательно, $\mathcal{P}_{EF} \approx 9 \cdot 10^{-11} \text{ Вт}$.

Для МД в области $V > V_L^{(+)}$ получаем $\mathcal{P}_{EF} = (3/2)\hbar\omega k_r (\gamma_2/\gamma_1)^2$ и, следовательно, $\mathcal{P}_{EF} \approx 3.6 \times 10^5 \mathcal{P}_\omega \approx 1.2 \cdot 10^{-13} \text{ Вт}$ (параметры рис. 3а) или $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.2 \cdot 10^{-17} \text{ Вт}$ (параметры рис. 3б). В области $V < V_L^{(-)}$ мощность ЭФ определяется выражением $\mathcal{P}_{EF} = (3/2)\hbar\omega [k_r\gamma_2/(6\gamma_2 + k_r)]$ и, следовательно, $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ Вт}$ (параметры рис. 3а) или $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ Вт}$ (параметры рис. 3б). Как видно, при униполярности, обусловленной неодинаковой связью НОМО и LUMO с электродами, мощность ЭФ при $V > V_L^{(+)}$ и $V < V_L^{(-)}$ может отличаться на несколько порядков.

4. Заключение. В работе исследованы излучательные свойства системы электрод1–молекула–электрод2 (1М2), где активный центр молекулы–флуорофора связан с электродами посредством неактивных структурных групп молекулы (спейсоров). В рамках модели, где энергетические состояния активного центра (флуорофорной группы) зада-

ются двумя молекулярными орбиталями, НОМО и LUMO, получены аналитические выражения для стационарных значений мощности ЭФ, справедливые в широком интервале значений межэлектродной разности потенциалов V . В результате анализа мощности излучения молекулы в условиях полностью симметричного и асимметричного контактов каждой МО с электродами выявлены два физических механизма, ответственных за формирование зависимости мощности ЭФ от знака разности потенциалов V при одном и том же абсолютном значении V (эффект полярности ЭФ).

Первый механизм связан с неодинаковым штарковским смещением НОМО и LUMO уровней в электрическом поле, что обусловлено различием в факторах смещения η_H и η_L . Так, при одном знаке V НОМО и LUMO уровни попадают в энергетическое окно разности потенциалов, определяемое условием $\varepsilon_H > \mu_r, \varepsilon_L < \mu_{r'}$ ($r' \neq r$), а при другом знаке V не попадает. Рис. 3 иллюстрирует подобную ситуацию при $|V| = 2.5$ эВ. Если $V = +2.5$ эВ, то имеется ненулевая вероятность образования возбужденного состояния p_s и потому ЭФ может наблюдаться. Если же $V = -2.5$ эВ, то LUMO уровень находится вне энергетического окна. Следовательно, $p_s = 0$, и условия для формирования ЭФ отсутствуют. Налицо строгая униполярность. Иная причина униполярности может реализоваться в условиях, когда НОМО и LUMO уровни молекулы попадают в окно разности потенциалов как при $V > 0$, так и при $V < 0$. Такое осуществляется при $|V| > V_L^{(+)}, |V_L^{(-)}|$. Теперь появление полярности ЭФ определяется различием в кинетике формирования населенностей молекулярных состояний. При большом различии в параметрах уширения уровней НОМО и LUMO это сказывается в появлении униполярности. Приведенные нами оценки показывают, что при втором механизме униполярности наблюдаемая ЭФ имеет гораздо большую интенсивность. Важно подчеркнуть, что указанные механизмы приводят к различному знаку полярности ЭФ, что позволяет отличать их экспериментально.

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_r/γ_2 . Так, из рис. 3б следует, что $p_+ \approx 1$. Это открывает возможность изучения электроиндуцированных оптических внутримолекулярных $M_+ \rightarrow M_+^*$ переходов, имея стабильные M^+ ионы. Второе следствие связано с образованием триплетного состояния молекулы в области $V < V_L^{(-)}$. Как видно из рис. 3б, вероятность p_T найти молекулу в триплет-

ном состоянии близка к 1. Этим открывается возможность для наблюдения электрофосфоресценции при $E_T \neq E_S$. Укажем еще на то обстоятельство, что в соответствии с выражением (29) ЭФ должна сопровождаться изменением частоты излучения (электрофотохромный эффект).

Работа выполнена в рамках проекта # 0116U002067 Национальной Академии наук Украины.

1. S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, and S. Kimura, *Science* **304**, 5679 (2004).
2. S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J. S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B. J. van Wees, B. L. Feringa, and C. Schönenberger, *Nano Lett.* **9**, 76 (2009).
3. M. Galperin and A. Nitzan, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 206802 (2005).
4. B. D. Fainberg, M. Jouravlev, and A. Nitzan, *Phys. Rev. B* **76**, 245329 (2007).
5. J. Buker and G. Kirchenow, *Phys. Rev. B* **78**, 125107 (2008).
6. R. Volkovich and U. Peskin, *Phys. Rev. B* **83**, 033403 (2011).
7. Ya. Zelinsky and V. May, *Nano Lett.* **12**, 446 (2012).
8. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and V. Snitsarev, *J. Chem. Phys.* **138**, 184709 (2013).
9. V. A. Leonov and E. G. Petrov, *JETP Lett.* **97**, 549 (2013).
10. Y. Zhang and V. May, *Phys. Rev. B* **89**, 245441 (2014).
11. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and Ye. V. Shevchenko, *Ukr. J. Phys.* **59**, 628 (2014).
12. M. Galperin and M. A. Nitzan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9421 (2012).
13. E. G. Petrov, *Chem. Phys.* **326**, 151 (2006).
14. J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, and R. R. Schlittler, *Z. Phys. B: Condens Matter* **72**, 497 (1988).
15. X. H. Qui, G. V. Nitzan, and W. Ho, *Science* **299**, 542 (2003).
16. Z.-C. Dong, X.-L. Guo, A. S. Trifonov, P. S. Dorozhkin, K. Miki, K. Kimura, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086801 (2004).
17. J. S. Seldenthuis, H. S. J. van der Zant, and J. M. Thijssen, *Phys. Rev. B* **81**, 205430 (2010).
18. Z. C. Dong, X. L. Chang, H. Y. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. G. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J. L. Yang, and J. G. Hou, *Nat. Photonics* **4**, 50 (2010).
19. G. Tian and Y. Luo, *Phys. Rev. B* **84**, 205419 (2011).
20. J. Kalinowski, *Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics, and Processes*, Marcel Dekker, N.Y. (2005).

21. E. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey, and W.D. Sneider, *Optics Express* **17**, 2714 (2009).
22. M. Vadai, N. Nachman, M. Ben-Zion, M. Bürkle, F. Pauly, J.C. Cuevas, and Y. Selzer, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2811 (2013).
23. Y. Zhang, Y. Zelinsky, and V. May, *Phys. Rev. B* **88**, 155426 (2013).
24. G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y.J. Dappe, F. Mathevet, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 047403 (2014).
25. G. Chen, X.-G. Li, Z.-Y. Zhang, and Z.-C. Dong, *Nanoscale* **7**, 2442 (2015).
26. E. Cavar, M.-C. Blüm, M. Pivetta, F. Patthey, M. Chergui, and W.-D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196102 (2005).
27. S.-E. Zhu, Y.-M. Kuang, F. Geng, and J.-Z. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15794 (2013).
28. E. G. Petrov, V. O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **407**, 53 (2012).
29. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Phys. Rev. B* **73**, 045408 (2006).
30. E. G. Petrov and M. V. Koval, *Phys. Lett. A* **372**, 5651 (2008).
31. M. Galperin, M. A. Nitzan, and A. Ratner, *J. Phys. Cond. Matter* **19**, 103201 (2007).
32. S. W. Wu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. B* **77**, 205430 (2008).