Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 2, с. 77 – 86 

# Биполярная и униполярная электрофлуоресценции в молекулярном диоде

Э. Г. Петров, В. А. Леонов[1)], 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 электрофлюоресценции (ЭФ) в молекулярном диоде (МД). Последний представляет собой систему электрод 1–молекула–электрод 2 (1М2), в которой связь молекулы с каждым из примыкающих 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].

Электрофлюоресценция представляет собой процесс, при котором энергия $|eV|$, приобретенная электроном в результате межэлектродного переноса, трансформируется в энергию $\hbar\omega$ излучения молекулы. Поэтому для возникновения ЭФ необходимо соблюдение условия

$$|eV| \geq \hbar\omega, \tag{1}$$

где $e = -|e|$ – заряд электрона, $V$ – межэлектродная разность потенциалов, $\omega$ – 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

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

от значения и знака $V$. В (2) $\rho(t)$ – неравновесная матрица плотности 1М2-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 1М2-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 1М2-системы можно представить как $H = H_0 + H'$, где

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

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

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 $H_{\text{el}}$ характеризуются наборами чисел заполнения $\{N_{r\mathbf{k}\sigma}\}$, где $N_{r\mathbf{k}\sigma} = 0, 1$. Третий член в (3) – гамильтониан $H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\omega_q b^+_{\mathbf{q}\xi} b_{\mathbf{q}\xi}$ фотонного поля (без учета энергии нулевых колебаний поля). Частота фотона имеет вид $\omega_q = cq$, где $c$ – скорость света и $q = |\mathbf{q}|$ – модуль волнового вектора фотона $\mathbf{q}$. Бозе-операторы рождения и уничтожения фотона обозначены через $b^+_{\mathbf{q}\xi}$ и $b_{\mathbf{q}\xi}$ соответственно. Собственные энергии $E(\{n_{\mathbf{q}\xi}\}) = \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\,\omega_q\, n_{\mathbf{q}\xi}$ и собственные значения $|\{n_{\mathbf{q}\xi}\}\rangle$ гамильтониана $H_{\text{ph}}$ определяются числами заполнения $n_{\mathbf{q}\xi} = 0, 1, 2, ...$ 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) $\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{q}\xi} A_q \mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi}(b_{\mathbf{q}\xi} + b^+_{\mathbf{q}\ \xi})$, где $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi}$ – единичный вектор поляризации поля и $A_q = c(2\pi\hbar/V_0\omega_q)^{1/2}$ ($V_0$ – объем полости, в которой формируется фотонное поле). Тогда, ограничиваясь только членами, ответственными за дипольные переходы в молекуле, находим: $V_{\text{mol-ph}} = \sum_{MM'}\sum_{\mathbf{q}\xi} G_{\mathbf{q}\xi}(M,M')\big(b_{\mathbf{q}\xi}\delta_{M',S}\delta_{M,0} + b^+_{\mathbf{q}\xi}\delta_{M',0}\delta_{M,S}\big)|M'\rangle\langle M|$. Здесь $G_{\mathbf{q}\xi}(M,M') = -i(\omega_{M'M}/c)A_q(\mathbf{e}_{\mathbf{q}\xi}\mathbf{d}_{MM'})$, $\omega_{M'M} = (1/\hbar)(E_{M'} - E_M)$ и $\mathbf{d}_{MM'} = \langle M'|\mathbf{d}|M\rangle$ – частота и дипольный момент $M'(N) \rightleftarrows M(N)$ перехода соответственно. Второй член в (4) найдем в рамках модели, где электрон, находящийся в зоне проводимости $r$-го электрода, может перескакивать на $\lambda$-ую МО молекулы. Такой процесс характеризуется одноэлектронным матричным элементом $\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}$. Учитывая этот и обратный процесс, имеем $V_{\text{mol-el}} = \sum_{N,MM'}\sum_{r\mathbf{k}\sigma}\big(V_{M';r\mathbf{k}\sigma M}|M'\rangle\langle M|a_{r\mathbf{k}\sigma} + \text{h.c.}\big)$, 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

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

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 $\tau_{\text{el}}$ и $\tau_{\text{mol}}$ соответственно. Последние имеют порядок величины $10^{-12}$ с, что в нашем случае считается намного короче времени $\tau_{\text{tr}}$, характеризующего переходы, обусловленные взаимодействиями (4). Поэтому при описании эволюции $\rho(t)$ на временах $t \gg \tau_{\rm el}, \tau_{\rm mol}$ 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 $\tau_a \sim \sim \tau_{\rm el}, \tau_{\rm mol}$. 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 $\rho_{ba}(t) = = \frac{-i}{\hbar}\sum_c \int_0^t d\tau \exp(-i\tilde{\omega}_{ba}\tau)(H'_{bc}\rho_{ca}(t-\tau) - H'_{ca}\rho_{bc}(t- - \tau))$. Основное изменение подинтегрального выражения происходит на коротких временах $\tau \sim \gamma_{ba}^{-1} \sim \sim \tau_{\rm el}, \tau_{\rm mol}$. Поэтому в рассматриваемой нами области $t \gg \gamma_{ba}^{-1}$ зависимостью $\rho_{ca}(t-\tau)$ и $\rho_{bc}(t-\tau)$ от $\tau$ можно пренебречь, а верхний предел интегрирования заменить на $\infty$. В итоге получаем

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

Данное выражение вместе с уравнением

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

удобно для проведения итераций. Применительно к рассматриваемой 1M2-системе следует отметить, что собственные энергии и собственные состояния гамильтониана (3) определяются выражениями $E_a = E_M + \sum_{r\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}}\, N_{r\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}\xi} \hbar\,\omega_q\, n_{\mathbf{q}\xi}$ 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 $H'_{ba} = \langle b|V_{\text{mol-ph}}|a\rangle$. Поэтому с учетом того, что $\mathbf{E} = = (i/\hbar c)[\mathbf{A}, H_{\rm ph}]$ и $\dot{\mathbf{E}} = (-i/\hbar)[\mathbf{E}, H_{\rm ph}]$, получаем:

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

Здесь $\overline{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) = \sum_{n_{\mathbf{q}\xi}}^{\infty} n_{\mathbf{q}\xi}P(n_{\mathbf{q}\xi};t)$ – 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 $S \to 0$ перехода, а $\langle v_0|v_s\rangle$ – интеграл перекрытия $v_s$-ой и $v_0$-ой колебательных волновых функций. Что касается частоты $\omega_{S0}$, то она раскрывается как $\omega_{sv_s,0v_0} = (1/\hbar)(E_{sv_s} - E_{0v_0})$. Отметим еще, что на временах $t \gg \tau_{\rm mol}$ имеем $P(M;t) \equiv P(mv_m;t) = W_{mv_m}p_m(t)$, где $W_{mv_m} = = \exp(-E_{mv_m}/k_{\rm B}T)/\sum_{v_m}\exp(-E_{mv_m}/k_{\rm B}T)$ – больцмановское распределение для населенностей колебательных уровней $m$-го терма ($k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, $T$ – абсолютная температура). Таким образом, полагая в (8) $\overline{n}_{\mathbf{q}\xi}(t) = 0$ и проводя суммирование по колебательным состояниям термов $S$ и 0, приходим к следующему выражению для интегральной мощности спонтанного излучения молекулы в 1M2-системе:

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

где $\mathcal{P}_{sv_s\to 0v_0} = (4|\mathbf{d}_s|^2/3c^3)\langle v_0|v_s\rangle^2\omega^4_{sv_s,0v_0}$ – 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

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

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

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

Здесь через $q_{mm'}$ обозначена интегральная скорость перехода между термами. При этом переходы происходят под влиянием взаимодействия $V^{(\mathrm{eff})}_{\text{mol-el}} = V_{\text{mol-el}} + V_{\text{mol-el}}G(E)V_{\text{mol-el}}$, где $G(E) = \left[E - \left(H_{\mathrm{el}} + H^{(\mathrm{eff})}_{\mathrm{mol}}\right)\right]^{-1}$ – гриновский оператор, $E$ – суммарная энергия молекулы и электродов в тех состояниях, которые задействованы в конкретном переходе. Отличие гамильтониана молекулы $H^{(\mathrm{eff})}_{\mathrm{mol}}$ от исходного $H_{\mathrm{mol}}$ заключается в том, что в $H^{(\mathrm{eff})}_{\mathrm{mol}}$ 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 (HOMO) и наинизшая пустая МО (LUMO). 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 $\alpha$ состояния с $m = 0, S, T$ и $m = +, -$, для первого типа скоростей получаем

$$q_{\alpha j} = \left(\delta_{j,0} + (1/2)\delta_{j,S} + (3/2)\delta_{j,T}\right) K_{\alpha\, j},$$
$$q_{j\alpha} = \left(2\delta_{j,0} + \delta_{j,S} + \delta_{j,T}\right) K_{j\alpha}. \qquad (12)$$

В (12) скорости $K_{\alpha(j)j(\alpha)} = \sum_{r=1,2} K^{(r)}_{\alpha(j)j(\alpha)}$ 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

$$K^{(r)}_{\alpha j} = \frac{1}{\hbar}\Gamma^{(r)}_{\lambda}\left[1 - N(\Delta E^{(r)}_{\alpha j})\right]\left[\delta_{j,0}(\delta_{\alpha,+}\delta_{\lambda,H} + \delta_{\alpha,-}\delta_{\lambda,L}) + \right.$$
$$\left. + \delta_{j,S(T)}(\delta_{\alpha,+}\delta_{\lambda,L} + \delta_{\alpha,-}\delta_{\lambda,H})\right] \qquad (13)$$

и $K^{(r)}_{j\alpha} = \exp\left[-\Delta E^{(r)}_{\alpha j}/k_BT\right] K^{(r)}_{\alpha j}$. В (13) $\Gamma^{(r)}_{\lambda} = 2\pi\sum_{\mathbf{k}} |\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}|\delta(E_{r\mathbf{k}} - \varepsilon_\lambda)$ – параметр уширения уровня энергии $\varepsilon_\lambda$ для $\lambda(= H, L)$-ой МО (см. рис. 1). Функция

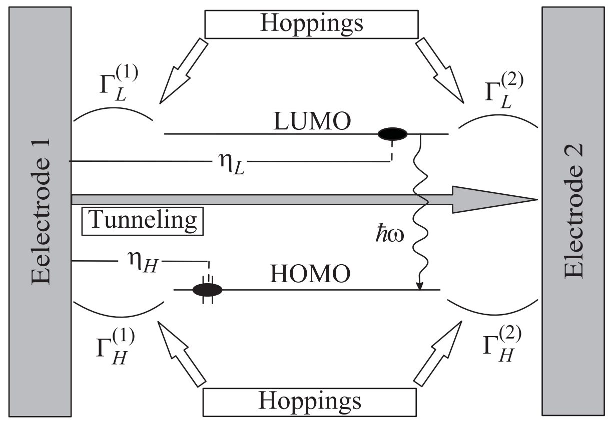


Рис. 1. Туннельный (электрод 1⇄молекула⇄электрод 2) пути трансмиссии электрона в 1M2-системе. Параметры уширения $\Gamma^{(r)}_{\lambda}$ ($\lambda = H, L$, $r = 1, 2$) характеризуют связь рабочих МО HOMO и LUMO с примыкающими электродами и определяют механизм формирования ЭМ. Параметры $\eta_\lambda$ показывают положение "центра тяжести" электронной плотности на $\lambda$-ой МО и задают штарковское смещение уровней HOMO и LUMO

$$N\left(\Delta E^{(r)}_{\alpha j}\right) = \{\exp[\Delta E^{(r)}_{\alpha j}/k_BT] + 1\}^{-1} \qquad (14)$$

определяет режим трансмиссии электронов через величину и знак трансмиссионных щелей

$$\Delta E^{(r)}_{+j} = (E_+ + \mu_r) - E_j,$$
$$\Delta E^{(r)}_{-j} = E_- - (E_j + \mu_r). \qquad (15)$$

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

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

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

$$\mathcal{F}^{(rr')}_{\alpha\alpha'} = (1-\delta_{\alpha,\alpha'})\big\{\big[\Gamma^{(r)}_H\Gamma^{(r')}_L\,\delta_{\alpha,+} + \Gamma^{(r)}_L\Gamma^{(r')}_H\,\delta_{\alpha,-}\big]\times \\ \times\frac{1}{\Gamma_0}(\phi^{(r)}_{\alpha 0} - \phi^{(r')}_{\alpha' 0}) + \big[\Gamma^{(r)}_H\Gamma^{(r')}_L\,\delta_{\alpha,-} + \Gamma^{(r)}_L\Gamma^{(r')}_H\,\delta_{\alpha,+}\big]\times \\ \times\big[\frac{1}{4\Gamma_S}(\phi^{(r)}_{\alpha S} - \phi^{(r')}_{\alpha' S}) + \frac{3}{4\Gamma_T}(\phi^{(r)}_{\alpha T} - \phi^{(r')}_{\alpha' T})\big]\big\}\times \\ \times\big[\Theta(E_+ + \mu_r + \mu_{r'} - E_-)\,\delta_{\alpha,+} + \\ + \Theta(E_- - \mu_r - \mu_{r'} - E_+)\,\delta_{\alpha,-}\big] \qquad (17)$$

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

$$\phi^{(r)}_{\alpha j} = \operatorname{arc\,tan}\big(2\Delta E^{(r)}_{\alpha j}/\Gamma_j\big), \qquad (18)$$

а через

$$\Gamma_j = \sum_r \big\{\big[2\delta_{j,0}\,\Gamma^{(r)}_H + \delta_{j,S(T)}\,\Gamma^{(r)}_L\big]\,\Theta(-\Delta E^{(r)}_{+j}) + \\ + \big[2\delta_{j,0}\,\Gamma^{(r)}_L + \delta_{j,S(T)}\,\Gamma^{(r)}_H\big]\,\Theta(-\Delta E^{(r)}_{-j}) \qquad (19)$$

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

$$q_{jj'} = \big[\delta_{j,0}(\delta_{j',S} + 3\delta_{j',T}) + \delta_{j,S}(\delta_{j',0} + 3\delta_{j',T}) + \\ + \delta_{j,T}(\delta_{j',0} + \delta_{j',S})\big]\,K_{jj'} \qquad (20)$$

характеризует переходы между зарядово нейтральными состояниями молекулы. Величина

$$K_{jj'} = k^{(i)}_{jj'} + Q_{jj'} \qquad (21)$$

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

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

где

$$\mathcal{F}^{(rr')}_{jj'} = \Big\{\big(\delta_{j,S}\delta_{j',T} + \delta_{j,T}\delta_{j',S}\big)\times \\ \times\Big[\frac{\Gamma^{(r)}_L\Gamma^{(r')}_L}{\Gamma_+}\,(\varphi^{(r)}_{+j'} - \varphi^{(r')}_{+j}) + \frac{\Gamma^{(r)}_H\Gamma^{(r')}_H}{\Gamma_-}\,(\varphi^{(r')}_{-j'} - \varphi^{(r)}_{-j})\Big] + \\ +2\left[\delta_{j,0}\delta_{j',S(T)}\,\Gamma^{(r)}_L\Gamma^{(r')}_H + \delta_{j,S(T)}\delta_{j',0}\,\Gamma^{(r)}_H\Gamma^{(r')}_L\right]\times \\ \times\Big[\frac{1}{\Gamma_+}\,(\varphi^{(r)}_{+j'} - \varphi^{(r')}_{+j}) + \frac{1}{\Gamma_-}\,(\varphi^{(r')}_{-j'} - \varphi^{(r)}_{-j})\Big]\Big\}\times \\ \times\Theta(E_j + \mu_r - E_{j'} - \mu_{r'})\,, \qquad (23)$$

то она представляет собой скорость внутримолекулярного $j \to j'$ 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 $V^{(\mathrm{eff})}_{\text{mol-el}}$. В (23) введена величина

$$\varphi^{(r)}_{\alpha j} = \operatorname{arc\,tan}\big(2\Delta E^{(r)}_{\alpha j}/\Gamma_\alpha\big), \qquad (24)$$

а через

$$\Gamma_\alpha = \sum_r \Big\{\big[\Gamma^{(r)}_H\,\delta_{\alpha,+} + \Gamma^{(r)}_L\,\delta_{\alpha,-}\big]\,\Theta(\Delta E^{(r)}_{\alpha 0}) + \\ + \big[\Gamma^{(r)}_L\,\delta_{\alpha,+} + \Gamma^{(r)}_H\,\delta_{\alpha,-}\big]\sum_j\Big(\frac{1}{2}\delta_{j,S} + \frac{3}{2}\delta_{j,T}\Big)\Theta(\Delta E^{(r)}_{\alpha j})\Big\} \qquad (25)$$

обозначено уширение уровня энергии $E_\alpha$ 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 HOMO и LUMO, не вносят существенных изменений в формирование энергий $E_m$ фотохромной группы, и потому эти энергии определяются лишь числом электронов, заполняющих HOMO и LUMO. Как результат, для трансмиссионных щелей получаем следующие выражения (при $V = 0$):

$$\Delta E_{-0} = -\Delta E_{+S} = -\Delta E_{+T} = \epsilon_L, \\ \Delta E_{+0} = -\Delta E_{-S} = -\Delta E_{-T} = -\epsilon_H. \qquad (26)$$

В (26) введены величины

$$\epsilon_{L(H)} = \varepsilon^{(0)}_{L(H)} - E_F, \qquad (27)$$

которые представляют собой энергетические щели между LUMO(HOMO)-уровнем и уровнем Ферми. [$\varepsilon^{(0)}_\lambda$ – энергия электрона на $\lambda$-ой МО при $V = 0$.]

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

$$\omega_0 = (1/\hbar)\,(\epsilon_L - \epsilon_H). \tag{28}$$

Зависимость трансмиссионных щелей (15) от $V$ заключена в сдвиге энергии электрона $\varepsilon_\lambda$ на $\lambda$-ой МО. Вводя факторы смещения энергий $\eta_H$ и $\eta_L$ HOMO 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 $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_\lambda^{(0)} - |e|V\eta_\lambda$. 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 $\Delta E_{+0}$ определена в (26). Кроме трансмиссионных щелей $\Delta E_{\alpha j}^{(r)}$ зависимость от $V$ может наблюдаться у оптической частоты $\omega_S$ (электрофотохромный эффект). Это следует из выражения

$$\omega_S = \omega_0 - |e|(\eta_L - \eta_H)\,V, \tag{29}$$

где положительный или отрицательный сдвиг относительно $\omega_0$ обусловлен различием факторов смещения $\eta_H$ и $\eta_L$.

Формирование режима трансмиссии электронов определяется не столько размерами трансмиссионных щелей (15), сколько их знаками, На это указывают выражения для скоростей, содержащие функции распределения $N\big(\Delta E_{\alpha j}^{(r)}\big)$, 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

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

Так как $\epsilon_L$ 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 $\mathcal{P}_{\rm EF} \equiv \mathcal{P}(t \gg \tau_{tr})$ и $p_s = p_s(t \gg \tau_{tr})$, перепишем выражение (10) в виде

$$\mathcal{P}_{\rm EF} = \mathcal{P}_{\rm rad}\,p_s, \tag{31}$$

где $\mathcal{P}_{\rm rad} = \hbar\omega\,k_r$ – 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 $\mathcal{P}_{\rm rad}$ не зависит от взаимодействия молекулы с электродами, то влияние электрон-транспортных процессов на ЭФ можно характеризовать фактором

$$\mathcal{R} = \mathcal{P}_{\rm EF}/\mathcal{P}_{\rm rad}, \tag{32}$$

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

$$p_s = \frac{k_s}{k_{nr} + k_r}, \tag{33}$$

где $k_s$ – результирующая скорость образования синглетного возбужденного состояния молекулы в 1M2-системе, а $k_{nr}$ – результирующая скорость нерадиационных переходов, обусловленных взаимодействием хромофора с электродами.

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

$$Q = \frac{k_r}{k_{nr} + k_r}, \tag{34}$$

который ассоциируется с числом квантов света, генерируемых трансмиссией электронов через 1M2-систему (см. примеры в [24, 32]).

Параметрами, которые определяют все три типа скоростей молекулярных переходов, являются ширины уровней МО $\Gamma_\lambda^{(r)}$, энергетические HOMO ($\epsilon_H$) и LUMO ($\epsilon_L$) щели, а также факторы $\eta_H$ и $\eta_L$, характеризующие смещение соответствующих HOMO 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 HOMO-LUMO щели, находится в диапазоне 1.3–3.2 эВ. Скорость $k_{ST}^{(i)}$ внутримолекулярного $S \to T$ перехода предполагается намного меньше скорости излучения $k_{S0}^{(i)} = k_r$. В отсутствии плазмонного усиления $k_r \sim 10^8$ с$^{-1}$. При совпадении частоты плазмона $\omega_{pl}$ с $\omega_0$ 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 $0 \le V < V_H^{(+)}$ и $V_H^{(-)} < V \le 0$ 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 молекулярных 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) 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 $V_H^{(-)} > V > V^{(-)}$ открывается возможность зарядки молекулы путем ухода электрона из дважды заполненной HOMO 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 HOMO на электрод 2 происходит медленнее прихода электрона от электрода 1 к HOMO.

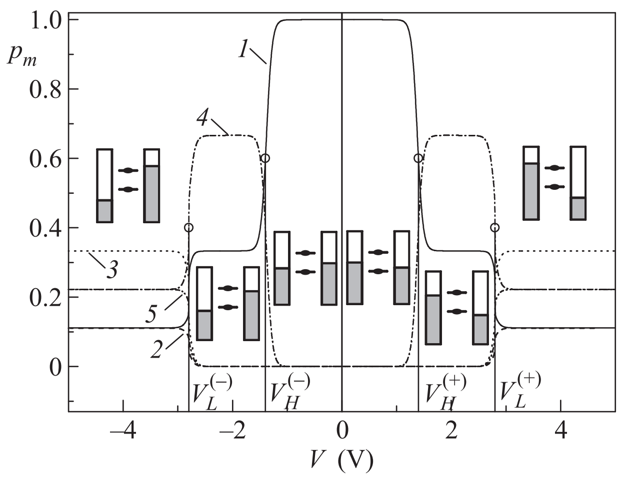


Рис. 2. Поведение стационарных вероятностей $p_m$ нахождения молекулы в нейтральных ($n = 0, S, T$) и зарядовых ($n = +, -$) состояниях в зависимости от величины и знака $V$ в полностью симметричной 1M2-системе (обозначение кривых: *1* – $p_0$, *2* – $p_s$, *3* – $p_T$, *4* – $p_+$, *5* – $p_-$). На вставках показано положение HOMO 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 HOMO и LUMO ($\eta_H = \eta_L = 0.5$). Параметры расчета: $T = 300\,$K, $\epsilon_L = 1.4\,$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$^{-1}$

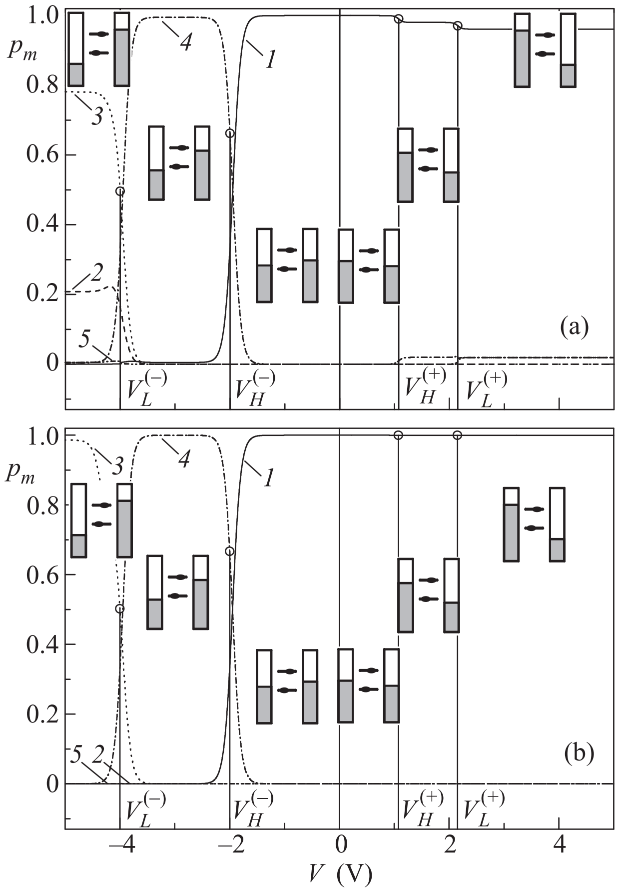


Рис. 3. Поведение стационарных вероятностей $p_m$ в зависимости от величины и знака $V$ в молекулярном диоде (асимметричной 1M2-системе). Расчеты с теми же параметрами, что и на рис. 2, исключая $\eta_H = 0.35, \eta_L = 0.65$, $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma_2 = 10^{-5}$ эВ (a) или $10^{-7}$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

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. 3a и 3b). 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 1M2-системы

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

Здесь $\gamma = \Gamma_\lambda^{(1)}/\hbar = \Gamma_\lambda^{(2)}/\hbar$. Аналогичные выражения для асимметричной 1M2-системы, т.е. для МД, в которой $\Gamma_H^{(1)} \gg \Gamma_H^{(2)}$, $\Gamma_L^{(1)} \ll \Gamma_L^{(2)}$, следующие:
если $V > V_L^{(+)}$,

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

если $V < V_L^{(-)}$,

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

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 1M2-системе, где $\gamma \gg k_r$, имеем $p_s \simeq 1/9$, $Q \simeq 0.22(k_r/\gamma)$. Поэтому, например, при $\gamma \sim 10^{11}$ с$^{-1}$ ($\hbar\gamma \sim 10^{-3}$ 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 $k_r \sim 10^9$ с$^{-1}$ соответствует примерно одному фотону на $10^3$ электронов, прошедших через 1M2-систему. При слабой связи фотохромной группы с электродами, например, при $\gamma \sim 10^8$ с$^{-1}$ ($\hbar\gamma \sim 10^{-7}$ 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 1M2-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, $\gamma_1 \sim 10^{12}$ с$^{-1}$, $\gamma_2 \sim 10^{10}$ с$^{-1}$, $k_r \sim 10^{10}$ 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 $\gamma_2$ 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 $\gamma_2$ и $k_r$, что видно из сравнения результатов, представленных на рис. 3a и 3b. Именно при $k_r \gg \gamma_2$ (см. рис. 3b) 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

$$\mathcal{P}_{EF} = \hbar\omega\,\frac{k_r\,k_s}{k_{nr} + k_r}. \tag{38}$$

Согласно (35) в симметричной 1M2-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 $\mathcal{P}_\omega = \hbar\omega\,1.6 \cdot 10^{-19}$ Вт есть мощность излучения одного кванта с энергией $\hbar\omega$ (берется в эВ). В нашем случае $\hbar\omega = 2.1$ эВ, поэтому $\mathcal{P}_\omega = 3.36 \cdot 10^{-19}$ Вт и, следовательно, $\mathcal{P}_{EF} \approx 9 \cdot 10^{-11}$ 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, $\mathcal{P}_{EF} \approx 3.6 \times 10^5\,\mathcal{P}_\omega \approx 1.2 \cdot 10^{-13}$ Вт (параметры рис. 3a) или $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.2 \cdot 10^{-17}$ Вт (параметры рис. 3b). 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, $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.7 \cdot 10^{-10}$ Вт (параметры рис. 3a) или $\mathcal{P}_{EF} \approx 1.2 \cdot 10^{-9}$ Вт (параметры рис. 3b). Как видно, при униполярности, обусловленной неодинаковой связью HOMO 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 (1M2), где активный центр молекулы-флуорофора связан с электродами посредством неактивных структурных групп молекулы (спейсоров). В рамках модели, где энергетические состояния активного центра (флуорофорной группы) задаются двумя молекулярными орбиталями, HOMO 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 HOMO и LUMO уровней в электрическом поле, что обусловлено различием в факторах смещения $\eta_H$ и $\eta_L$. Так, при одном знаке $V$ HOMO 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 HOMO 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 HOMO 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 $k_r/\gamma_2$. Так, из рис. 3b следует, что $p_+ \approx 1$. Это открывает возможность изучения электроиндуцированных оптических внутримолекулярных $M_+ \to M_+^*$ переходов, имея стабильные $M^+$ ионы. Второе следствие связано с образованием триплетного состояния молекулы в области $V < V_L^{(-)}$. Как видно из рис. 3b, вероятность $p_T$ найти молекулу в триплетном 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. Zelinskyy 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. Zelinskyy, 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).