

Національна академія наук України
Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова

На правах рукопису

ЛЕОНОВ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 538.935, 535.215

КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ СТРУМУ В МОЛЕКУЛЯРНОМУ ФОТОДІОДІ

01.04.02 – теоретична фізика

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Петров Ельмар Григорович,
член-кор. НАН України,
доктор фіз.-мат. наук,
професор

Київ – 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ЕТАПИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОВІДНОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАНОСТРУКТУР (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	12
РОЗДІЛ 2. БАЗОВІ КІНЕТИЧНІ РІВНЯННЯ ДЛЯ ОПИСУ ЕЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТУ У 1М2-СИСТЕМІ (НОМО-LUMO МОДЕЛЬ)	24
2.1 Гамільтоніан 1М2-системи	25
2.2 Стрибкові та тунельна компоненти електронного струму	26
2.3 Кінетичні рівняння для еволюції заселеностей молекулярних станів ...	30
2.4 Застосування НОМО-LUMO моделі.....	31
2.5 Контактні швидкості переходів.....	34
2.6 Швидкості непружних тунельних переходів.....	38
2.7 Еволюція заселеностей молекулярних рівнів у НОМО-LUMO моделі .	40
2.8 Висновки	42
РОЗДІЛ 3. ФОТОСТРУМ У МОЛЕКУЛЯРНОМУ ФОТОДІОДІ.....	44
3.1 Кінетика фотоструму.....	44
3.2 Нерезонансний режим зарядової трансмісії	51
3.2.1 Випадок сильного нерезонансу	52
3.2.2 Одноканальний нерезонансний режим	54
3.3 Резонансний режим зарядової трансмісії.....	57
3.3.1 Одноканальний резонансний режим	57
3.3.2 Двоканальний резонансний режим	60
3.4 Висновки	62
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ФОРМУВАННЯ ФОТОСТРУМУ У МОЛЕКУЛЯРНОМУ ФОТОДІОДІ.....	64
4.1 Врахування обмінної взаємодії у НОМО-LUMO моделі	65
4.2 Вплив обмінної взаємодії на формування фотоструму	73

4.2.1 Швидка кінетична фаза.....	75
4.2.2 Випадок слабкої обмінної взаємодії.....	77
4.2.3 Випадок сильної обмінної взаємодії	80
4.3 Висновки.....	87
РОЗДІЛ 5. ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В 1М2-СИСТЕМІ ПРИ УМОВІ	
РАПТОВОГО ВВІМКНЕННЯ РІЗНИЦІ ПОТЕНЦІАЛІВ	91
5.1 Явище електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді	91
5.2 Формування пікових перехідних струмів ввімкнення і вимкнення	99
5.3 Висновки.....	105
ВИСНОВКИ	106
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	107

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МО – молекулярна орбіталь

ЕМП – електромагнітне поле

НМГ – нелінійна матриця густини

ВАХ – вольт-амперна характеристика

НОМО – найвища заповнена молекулярна орбіталь

LUMO – найнижча незаповнена молекулярна орбіталь

1M2-система – молекулярна система «електрод–молекула–електрод»

ВСТУП

Актуальність теми. Протягом XX сторіччя кремнієва електроніка зайняла провідні позиції у різноманітних видах людської діяльності. Впродовж останніх десятиріч подвійне зменшення розмірів функціональних елементів електронних схем відбувається, в середньому, за два роки. На даний час широко розповсюджені комп'ютери, центральні процесори яких виготовляються з використанням 22 нм техпроцесу. Очікується, що у найближчі 10-15 років кремнієва електроніка досягне своєї фізичної межі, коли у електричних платах суттєву роль будуть відігравати неконтрольовані квантові процеси. Це призведе до необхідності переходу електроніки на нову елементну базу.

Альтернативою кремнієвій електроніці може стати так звана молекулярна електроніка, у якій роль базових елементів електричних кіл таких, як діоди, транзистори, елементи пам'яті та ін., будуть виконувати окремі молекули. Безперечними перевагами молекулярної електроніки є малі розміри базових елементів (всього порядку декількох нанометрів), дешевий та добре контрольований процес синтезу молекул певної конфігурації. Також під час досліджень було виявлено, що вольт-амперні характеристики (ВАХ) деяких молекул мають специфічні властивості, які нехарактерні для класичних напівпровідникових пристроїв. Виходячи з вищенаведеного, теоретичне дослідження фундаментальних процесів, що мають місце у молекулярних наносистемах, можна виділити як окрему задачу фізики конденсованого стану.

На сьогоднішній день молекулярна електроніка перебуває на початковому етапі свого розвитку, оскільки деякі механізми формування струму через окрему молекулу ще не досить добре досліджені. Тому, наразі, головною задачею молекулярної електроніки є пошук фундаментальних механізмів, які забезпечують зарядову трансмісію через молекули.

Основними факторами, які обумовлюють відмінність молекулярних наносистем від твердотільних напівпровідникових систем, є наявність у молекул певної електронної структури, а також взаємодія молекули з зовнішніми контактами (мікроелектродами). Така взаємодія призводить до появи уширення дискретних молекулярних рівнів, тому металеві мікроелектроди розглядаються як невід'ємна складова молекулярного приладу. Саме завдяки цим факторам, у молекулярних структурах виникає таке суттєво квантово-механічне явище, як тунелювання заряду через молекулу, при якому електричний заряд не затримується на молекулі, використовуючи її електронні рівні віртуальним чином. На сьогоднішній день теоретичне дослідження тунельних процесів у молекулярних системах становить значний інтерес. Окрім тунельного механізму формування струму через молекулу існує ще й стрибковий механізм, під час якого відбувається електрична перезарядка молекули внаслідок приходу або уходу додаткового електрона з/на молекулу. Стрибковий струм має значний вплив на формування тунельного струму, оскільки при перезарядці молекули змінюється її електронна структура. Також останнім часом з'явилась ідея створення на базі окремих молекул фотоелектричних пристроїв, таких як фотодіоди, фоторезистори, оптичні перемикачі та фотопідсилювачі. З іншого боку струм, який йде через молекулу, що містить фотохромну групу, може викликати у ній явище електролюмінесценції. Проте, на відміну від процесів формування темного стаціонарного струму, формування фотоструму та електролюмінесценції у молекулярному діоді знаходиться на початковому етапі досліджень.

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена необхідністю теоретичного дослідження механізмів формування електричного фотоструму у наносистемах типу «електрод 1–молекула–електрод 2», зумовленого їх опроміненням, а також дослідження механізмів виникнення явища електролюмінесценції у таких системах при проходженні струму через них.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.

Матеріали, узагальнені у дисертації, були отримані при виконанні планових завдань відділу квантової теорії молекул та кристалів Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України в рамках проекту Національної академії наук України (тема “Електронний транспорт через поодинокі молекули” 2006-2010 рр., № д. р. в УкрІНТЕІ 0105U008400; тема “Електронні, магнітні та кінетичні властивості молекулярних наносистем та неорганічних нанокластерів” 2011-2015рр., № д.р. в УкрІНТЕІ 0110U007542).

Мета роботи полягає у побудові кінетичної теорії процесів формування фотоструму та електролюмінесценції у молекулярних системах типу «електрод–молекула–електрод», у яких молекула містить фотохромну групу. Така теорія дозволить проводити одночасний опис конкуруючих механізмів електронного переносу в рамках одного набору параметрів.

Для досягнення поставленої мети основна увага в роботі приділялась вирішенню наступних завдань:

1. Розробити кінетичну модель та отримати систему кінетичних рівнянь, що описують часову еволюцію заселеностей молекулярних станів у молекулярному фотодіоді.
2. Порівняти ефективний вклад тунельного та стрибкового електронного переносу у формування пікових та стаціонарних струмів.
3. Дослідити процеси електронного переносу при формуванні фотоструму у молекулярному фотодіоді в залежності від вихідних параметрів системи (асиметрії зв'язку молекули з електродами, величин трансмісійних щілин, температури), а також з'ясувати вплив обмінної взаємодії між неспареними електронами, які знаходяться на різних МО.

4. Дослідити процес формування електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді в залежності від величини прикладеної до електродів різниці потенціалів.

Об'єктом дослідження є молекулярні системи типу «електрод–молекула–електрод», у яких молекула містить фотохромну групу (молекулярний фотодіод).

Предметом дослідження є формування фотоструму та електролюмінесценції у системах «електрод–молекула–електрод».

У роботі були застосовані наступні теоретичні **методи досліджень**: методи математичної фізики, метод нерівноважної матриці густини, елементи теорії функцій Гріна, комп'ютерна алгебра.

Наукова новизна:

1. Запропоновано кінетичну модель для опису процесів електронного переносу у молекулярній системі «електрод–молекула–електрод» за умов опромінення системи світлом помірної інтенсивності. Ця модель дозволяє проводити одночасний опис тунельного та стрибкового електронного переносу у молекулярній системі при заданих умовах. За допомогою побудованої моделі часову еволюцію струмів у досліджуваній молекулярній системі вдається описати за допомогою двох наборів параметрів, а саме: уширеннями молекулярних орбіталей та трансмісійними щілинами.
2. Виявлено вклад стрибкового та тунельного електронного переносу у формування загального фотоструму. Показано наявність пікових струмів ввімкнення та знайдено параметри системи, від яких залежить величина піків.
3. Досліджено вплив обмінної взаємодії між неспареними електронами, що містяться на різних МО, на формування фотоструму у молекулярному діоді. Показано, що за умови сильної обмінної взаємодії, триpletний збуджений молекулярний стан

поводить себе як кінетична пастка для зарядів, що переносяться. Це, у свою чергу, призводить до суттєвого зменшення величини стаціонарного фотоструму у системі по відношенню до величин пікових значень струмів.

4. Знайдено двоєкспоненційну картину часової еволюції фотоструму. Показано, що швидка кінетична фаза формується за рахунок швидких синглет-синглетних внутрішньомолекулярних переходів. Повільна кінетична фаза пов'язана безпосередньо з транспортом зарядів у молекулярній системі.
5. Побудована кінетична модель для опису електролюмінесценції у молекулярній системі «електрод–молекула–електрод», яка знаходиться під дією прикладеної різниці потенціалів. Показано наявність скачків величини електролюмінесценції при резонансних значеннях прикладених різниць потенціалів

Практичне значення отриманих результатів:

1. Практичне значення побудованої теорії полягає у можливості використання отриманих у дисертаційній роботі результатів для експериментального дослідження процесів формування фотоструму та електролюмінесценції у молекулярних діодах
2. Результати, отримані у дисертаційній роботі, можуть бути використані при проектуванні елементів електричних кіл з певними вихідними властивостями, наприклад, фотодіодів, фотопідсилювачів, фотогенераторів коротких електричних імпульсів, та ін.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у побудові кінетичної моделі та розв'язанні системи кінетичних рівнянь, які описують часову еволюцію заселеностей молекулярних станів у

молекулярному діоді, а також проведенні певного обсягу аналітичних розрахунків [1-2,9]. Були обчислені ефективні матричні елементи для стрибкових та дистанційних швидкостей електронного переносу. Розроблено та опрацьовано відповідний комплекс комп'ютерних програм, який дозволяє моделювати часову еволюцію формування фотоструму у молекулярній системі із заданими параметрами взаємодії молекули з електродами та заданими енергіями одноелектронних станів.

У роботах, присвячених дослідженню впливу обмінної взаємодії неспарених електронів, які знаходяться на різних МО, на формування фотоструму у молекулярному діоді [3-4,11], дисертантом було розроблено комплекс комп'ютерних програм для моделювання часової еволюції фотоструму, який враховує вплив обмінної взаємодії. Було проведено аналіз факторів, які впливають на співвідношення між піковими та стаціонарними значеннями фотоструму у молекулярному діоді, та на базі цього були сформульовані вихідні електронні властивості молекулярної системи, необхідні для досягнення найбільш ефективної роботи молекулярного пристрою. Було проведено порівняння результатів чисельної та наближеної аналітичної моделі.

У роботі [5-8] було проведено комп'ютерний розрахунок часової еволюції струмів ввімкнення, які виникають при раптовій зміні прикладеної до електродів різниці електричних потенціалів. Було показано, що пікові значення струмів можуть сильно переважати стаціонарні значення струмів, що є дуже важливим при подальшому конструюванні молекулярних приладів.

У роботах [2,10] дисертантом були аналітично розраховані резонансні значення прикладених до електродів різниць потенціалів, за яких спостерігалися стрибкоподібні зміни у інтенсивності електролюмінесценції. Виконані комп'ютерні розрахунки мали гарну відповідність з аналітично розрахованими даними.

Загальна постановка задач та обговорення результатів були виконані спільно з науковим керівником. В роботах, виконаних у співавторстві, здобувачу належить значна роль у проведенні досліджень, інтерпретації виявлених ефектів та закономірностей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і містяться у матеріалах наступних конференцій: II Міжнародна наукова конференція «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина», Київ (Україна), 19-22 жовтня, 2010; 8-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials», Івано-Франківськ (Україна), 17-22 травня, 2010; 10-та Міжнародна науково-практична конференція «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург (Росія), 09-11 грудня, 2010; III Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical Physics», Київ (Україна), 21-23 грудня, 2011; 9-th International Conference «Electronic Processes in Organic Materials», Львів (Україна), 20-24 травня, 2013; Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2013», Ужгород (Україна), 20-23 травня, 2013.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 робіт, в тому числі 5 робіт в реферованих наукових журналах, 6 – в тезах конференцій.

Структура та об'єм дисертації.

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури. Матеріал викладений на 127 стрінках, включаючи 27 рисунків та список джерел із 162 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ЕТАПИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОВІДНОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАНОСТРУКТУР (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Використання молекулярних нанорозмірних структур у якості таких електронних пристроїв як діоди, транзистори та перемикачі розглядається як один з можливих шляхів для подальшого зменшення розмірів базових елементів інтегральних мікросхем. Перші ідеї з приводу такого застосування молекул з'явилися біль ніж 30 років тому [12,13], проте можливість вимірювання вольт-амперних характеристик окремих молекул з'явилася лише у останні 15 років [14-21]. На сьогоднішній момент більшість робіт присвячена дослідженню механізмів формування струму у молекулярних наноструктурах типу «електрод 1–молекула–електрод 2» (1M2-система).

Провідні властивості молекул експериментально вивчаються, в основному, на самозбираючихся моношарах молекул та плівках Ленгемюр-Блоджет. Однак, в останні роки вдалося виміряти струми безпосередньо через окремі ізольовані молекули, що замикають контакт між металевими мікроелектродами [22,23].

Розглядаючи міжелектродну зарядову трансмісію через молекулу або молекулярний провід, виокремлюють два шляхи її здійснення: пружний та непружний. Під час пружного переносу електрона молекула не змінює свого електронного, коливального чи магнітного станів у процесі ізоенергетичної трансмісії електрону із зайнятого стану зони провідності одного електроду у вільний стан зони провідності іншого електроду. При цьому трансмісія здійснюється за участю одноелектронних молекулярних станів (молекулярних орбіталей), які реально не заповнюються електроном (приймають участь віртуальним чином).

Коли між енергетичними рівнями молекули та рівнем Фермі кожного з електродів є велика енергетична щілина, трансмісія має нерезонансний

характер. Вірогідність трансмісії у цьому випадку значно зменшується при збільшенні відстані між електродами. У випадку лінійної молекули з регулярно розташованими центрами струм I через молекулу має експоненційний закон затухання $I \sim \exp^{-\beta d}$, де β – параметр затухання, що залежить від перекриття одноелектронних хвильових функцій сусідніх центрів, а також від величини енергетичної щілини між МО та рівнем Фермі, d – довжина молекули. Така залежність струму від довжини молекули вказує на тунельний характер нерезонансної трансмісії електрона.

Однак, фізика тунелювання електрона через молекулу відрізняється від тунелювання електрона через вакуум. А отже і параметри затухання суттєвим чином відрізняються за своїми значеннями від аналогічних вакуумних параметрів.

Процес пружного дистанційного переносу електрона через молекулу із залученням її віртуальних одноелектронних станів називають суперобміном (або тунелювання через хімічні зв'язки). Вперше такого роду суперобмінну взаємодію між віддаленими донорним та акцепторним центрами молекули описав МакКоннел [24]. Експериментально суперобмінне міжелектродне тунелювання електрона вперше спостерігали Манн та Кунь [25], вивчаючи вольт-амперні характеристики моношарів жирних кислот.

У випадку коли МО, навіть за прикладеної до електродів різниці потенціалів, залишаються далеко розташованими від рівнів Фермі металевих електродів, формування струму через молекулу відбувається лише по тунельному шляху. У роботі [25] було показано, що під час міжелектродного переносу електронів, молекула виступає у якості тунельного бар'єру. Було виявлено, що струм через молекули, які складаються з $-(CH_2)-$ ланок, зменшується із довжиною молекули d по закону $I = I_c \cdot e^{-\beta d}$, де величина I_c залежить від властивостей контакту молекул з електродами, β – параметр дистанційного затухання. При тунелюванні електрона через шар жирних

кислот спостерігалось значення параметра $\beta \approx 1.5 \text{ A}^{-1}$ [25,26] і навіть нижче в залежності від особливостей контакту між електродами і молекулою [27,28], у той час, як для тунелювання через вакуум, його значення приблизно рівне 2.3 A^{-1} . Експериментально було показано, що величина β більша для молекул з насиченими зв'язками між ланками і зменшується при збільшенні кількості ненасичених зв'язків у молекулі [22,29,30].

У роботах [31-34] були запропоновані методи розрахунку параметра затухання для випадку відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів. Значення β , що не залежить від прикладеної різниці потенціалів V , вдається застосовувати для знаходження ВАХ при малих значеннях V [27-29,34], проте експеримент показує, що при збільшенні значення V необхідно враховувати залежність фактору затухання β від прикладеної різниці потенціалів. Однією з часто застосовуваних є модель Сіммонса [35], у якій залежність параметру затухання дана в такому вигляді: $\beta = \beta(0)(1 - |eV|/\Phi_B)$, тут Φ_B – робота виходу, $\beta(0) = \alpha \cdot (2/\hbar)(2m\Phi_B)^{1/2}$ – незалежний від V параметр. Цей вираз використали у роботі [36] для вивчення механізму тунельної провідності через лінійні молекули $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{N-1}\text{SH}]$, які були приєднані до золотого електроду за допомогою атому сірки. Проте, як виявилось, для застосування моделі Сіммонса до молекулярних наноструктур необхідно було, щоб параметри Φ_B і α залежали від кількості ланок $-\text{CH}_2-$ у молекулі, а також робота виходу повинна бути малою ($\Phi_B \approx 1.4 \text{ eV}$). У роботі [37] було отримано формулу

$$\beta = \frac{2}{a} \cdot \frac{|e|\Phi_B - |eV|/2}{|L|}, \quad \text{для випадку однозонного міжелектродного}$$

тунелювання (a – відстань між центрами, L – матричний елемент перескоку між ними), яку було використано для пояснення ослаблення струму із збільшенням довжини молекул в роботі [38]. У цій роботі вдалося

застосувати достатньо реальні значення параметру роботи виходу, проте параметр L потрібно було підбирати для кожного значення a окремо. Теорія тунелювання частинки через «скошений» бар'єр, викладена в роботі [39], теж не вирішила проблеми, оскільки не враховувала специфіки молекул.

Нарешті у роботах [40,41] був даний детальний теоретичний опис тунелювання через молекулярний ланцюг. У наближенні однієї простої незаповненої зони були отримані аналітичні вирази для тунельної трансмісійної функції для випадків слабого і сильного електричних полів.

Роботи [42,43] були присвячені дослідженню впливу прикінцевих термінальних груп молекул на формування електронного переносу через молекулу. Було розглянуто молекулу, регулярну частину якої складали групи $-(CH_2)-$ з одинарними σ -зв'язками, а термінальні групи хімічно зв'язані з регулярною частиною. Енергії одноелектронних станів для регулярної частини молекули лежать на декілька електрон-вольт вище ніж рівні Фермі електродів. Локалізовані рівні термінальних груп теж можуть знаходитися на значних відстанях від рівнів Фермі електродів (наприклад, якщо вони містять лише σ -зв'язки), але використовуючи певні хімічні групи можна отримати досить малі відстані між одноелектронними енергіями термінальних груп і рівнями Фермі електродів (наприклад, групи що містять π -зв'язки, або з'єднані з атомами металу за допомогою σ -зв'язків). Було встановлено, що термінальна група, яка містить атом сірки S, хімічно зв'язаний з атомами металу електродів, може включатися у формування спільних МО з регулярною частиною молекули, що дозволяє формування резонансного режиму електронної трансмісії. Було показано, що для термінальної групи $-SH$ послаблюється хімічний зв'язок з металом, а МО молекули стають менш делокалізованими.

У роботах [44-48] було виявлено важливу роль контактів між молекулою і електродами як у формуванні єдиного багатоядерного комплексу, так і розглядаючи електроди як макроскопічну систему з

квазінеперервним енергетичним спектром. Це призводить до появи уявної добавки до енергетичного спектру молекули [49,50], що у свою чергу викликає уширення піку пружного резонансного тунелювання електронів через молекулу. Також було виявлено, що величини $\Gamma_{\lambda}^{(r)}(E)$, які характеризують взаємодію молекули з електродами, слабо залежать від енергії E [15,49,51].

Розрахунки показали [52], що чим більше екранування зарядів у молекулярному проводі, тим більше профіль потенціалу наближається до лінійного, що характерний для потенціала, який діє на пробний заряд у однорідному діелектрику. Таке падіння потенціалу спостерігалось в дослідженнях, виконаних в роботі [53]. З іншого боку, чим слабше екранування, тим сильніше молекулярний провід металізується (падіння потенціалу спостерігається тільки поблизу контактів [51,54]). Це було підтверджено у експерименті з одно- і багатоямними вуглецевими нанотрубками [55]. Для нанотрубок, у яких електрон делокалізований по всій ямі, профіль потенціалу постійний вздовж усієї довжини нанотрубки. У той же час у багатоямних нанотрубках спостерігається майже лінійне падіння потенціалу.

За допомогою теорії нерівноважної матриці густини, Е.Г. Петровим та ін. були отримані точні формули для електронного струму при пружній та квазіпружній трансмісії електрона через молекулу [56-58]. Було показано суттєву роль делокалізованих та локалізованих станів у формуванні струму [56]. Розглядаючи молекулярну систему з локалізованими станами, було виявлено від'ємну диференціальну провідність для певних інтервалів прикладених напруг.

У роботі [59] було показано, що навіть при температурах близьких до 0 K , коли температурно активовані транспортні процеси виявляються замороженими, суперобмінне тунелювання має місце. Як правило, у

немагнітних молекулах суперобмінний механізм виявляється саме у пружньому тунелюванні електрона. Непружно тунелює лише близько 2-х процентів електронів. Один з механізмів низькотемпературного ($T < 10\text{ K}$) непружного тунелювання пов'язаний із залученням у процес тунелювання коливальних станів молекули. Появу коливань можна пояснити на основі теорії Ланде-Буттекера [60,61] як ввімкнення нерезонансних електрон-вібраційних каналів [62,63]. Якщо у молекулі присутній парамагнітний іон, електронні рівні якого приймають участь у формуванні тунельного струму, то можливе виникнення спінової поляризації електронів, що проходять через молекулу [64].

Тунельний характер трансмісії різко змінюється, якщо під дією прикладеної напруги енергетичні рівні молекули наближаються до Фермі-рівня одного з електродів. У такому випадку вмикається резонансний механізм трансмісії. У багатьох випадках резонансний механізм трансмісії електрона може бути описаний теорією Ланде-Буттекера, якщо прийняти до уваги уширення молекулярних енергетичних рівнів, яке пов'язане з недіагональною взаємодією молекули з електродами [15,57,65,66]. Також у роботах [15,67] було показано, що електрон-коливальна взаємодія вносить свій вклад в уширення молекулярних рівнів.

В цілому, молекулярні коливання у випадку непружного тунелювання електрона не змінюють характеру трансмісії, але можливе формування особливого, стрибкового механізму трансмісії електрона за участю електрон-фононної взаємодії. У цьому випадку МО реальним чином задіяні у транспорті електрона через молекулу, а сама трансмісія відбувається шляхом перестрибувань електрона між електродами та молекулою, а також між центрами молекули [44,68-71]. Суттєвим є те, що окрім вкладу у сумарний струм, стрибковий механізм здійснює контроль над тунельною компонентою струму шляхом кінетичної перезарядки молекули [57,72,73].

У роботах [51,74,75] було показано суттєву роль кулонівської взаємодії між переносимими зарядами при великих напругах. Е.Г. Петровим та ін. було показано, що ця взаємодія суттєва також і при непружному характері переносу електрона через молекулярний місток [69, 76, 77].

У роботах [15,66,78] були описані експериментальні і теоретичні підтвердження того, що молекули мають нелінійну ВАХ, а також можуть виявляти випрямляючі властивості [72]. Було виявлено, що нелінійність ВАХ викликана як неоднаковими хімічними зв'язками молекули з кожним з електродів, так і специфікою падіння електричного потенціалу вздовж молекули.

Останнім часом з'явився інтерес до застосування молекул як молекулярних фотоприладів, таких як фотодіоди, фоторезистори, оптичні підсилювачі та оптичні перемикачі [79,80]. У роботі [81] показано приклад використання фотохромної молекули у якості електричного приладу змінної провідності, керованого світлом. Деякі теоретичні оцінки фотоструму та електролюмінесценції у молекулярних системах були приведені у роботах [82-88]. Було показано, що фотострум може бути індукований зовнішнім електромагнітним полем завдяки значній різниці у розподілі густини електричного заряду вздовж МО, або у випадку коли амплітуди електричного поля вздовж виділеного напрямку більші за амплітуди електричного поля в напрямку поперечному до виділеного. Останній ефект можна отримати змішуючи два лазерних імпульси з частотами ω та 2ω [84,89-92]. Також поява струму можлива завдяки несиметричному розподілу молекулярних енергетичних рівнів, що викликана флуктуаціями оточуючої середи (така асиметрія може індукувати так званий зубчастий струм [93]). З іншого боку, у роботах [94] проводилося дослідження подавлення струму під впливом опромінення світлом молекули, до якої було прикладено різницю потенціалів. Також було зауважено, що опромінення молекули світлом може

викликати усунення Франк-Кондонівської блокади при одноелектронній непружній зарядовій трансмісії [95].

Вперше випромінювання молекул при дослідженні їх будови за допомогою скануючого тунельного мікроскопу (СТМ) було виявлено у 1988 році [96,97]. З того часу даний феномен спостерігався для різноманітних систем, включаючи металеві поверхні і частинки металу, метал-діелектричні системи з добре визначеними електронними станами, напівпровідникові гетероструктури і квантові точки, ультратонкі діелектричні плівки на металевій підкладці, самозбираючися молекулярні моношари і навіть окремі молекули.

Впродовж останнього десятиріччя основним предметом досліджень були оптичні властивості молекул, які знаходилися на металевій підкладці, у контексті їх подальшого використання в оптоелектроніці. З іншого боку, дослідженню молекулярної люмінесценції у експериментах з СТМ заважав прямий контакт молекул з поверхнею металевої підкладки [98,99]. І тільки в останній час стало можливим безпосередньо спостерігати електролюмінесценцію молекул. Це стало можливим завдяки зменшенню взаємодії між молекулою і металевою підкладкою за допомогою тонких діелектричних плівок [100-103] або використанню декількох молекулярних моношарів [104-108]. У ході експериментів з ультратонкими діелектричними плівками було з'ясовано, що матеріал підкладки та голки СТМ відіграють важливу роль у процесі люмінесценції [100,102,106,107,109,110]. Суттєвою перешкодою для дослідження молекулярної люмінесценції стало випромінювання, яке пов'язане зі збудженням поверхневих плазмонів у проміжку між голкою СТМ та металевою підкладкою, що викликане непружним тунелюванням електронів [111-116]. Дані плазмони пов'язані з колективними коливаннями електронів провідності в обох електродах. Спостерігалось значне підсилення люмінесценції на поверхні підкладки [117-119] та на металевих наночастинках [120-124] в області плазмонних частот.

Було показано, що взаємодія з плазмонами може багатократно підсилювати молекулярну люмінесценцію порівняно із випадком лише молекулярної люмінесценції [121-123,125,126]. У роботах [127,128] було зафіксовано інтенсивність фотонів $I \sim 10^4$ фотон/сек при величині тунельного струму 1 нА для срібних плівок, що добре узгоджується з теоретично розрахованим значенням квантової ефективності $\eta \sim 10^{-4}$ фотон/електрон [129,130]. Такі ж значення для квантової ефективності були отримані і для інжекттованих зарядів у діелектричні з'єднання [131].

Для відокремлення молекулярної люмінесценції, пов'язаної з внутрішньомолекулярними переходами, від люмінесценції, викликаной поверхневими плазмонами, було запропоновано зменшити взаємодію молекул з металевою підкладкою. Ця ідея давно застосовувалась у багатьох експериментах по фотолюмінесценції [132-134]. Вперше експеримент із застосуванням такого підходу по дослідженню електролюмінесценції було проведено для електродів, вкритих плівкою з оксидів олова та індію, до якого прикріплювалися різноманітні молекули [135]. Флуоресценція на хромоформних молекулах у такій системі спостерігалася для всіх прикладених напруг у діапазоні, що узгоджувався з енергіями збудження молекули. У випадках, коли молекули були приєднані безпосередньо до електроду, випромінювання не спостерігалось. У інших експериментах по молекулярній люмінесценції для зменшення взаємодії молекул з підкладкою використовували тонку молекулярну плівку, що складалася з декількох молекулярних моношарів. У роботах [104,106-108,110,136-140] було застосовано моношари з однакових молекул, а у роботах [105,141,142], було використано моношари з двох різних типів молекул. Також було запропоновано використовувати підкладку із матеріалів з низькою провідністю, таких як графіт [143], але як виявилось, за відсутності підкладки, у якій можуть збуджуватись поверхневі плаزمони, або, принаймні,

голки СТМ із благородного металу, люмінесценція є нехтовно малою [106,138]. Єдині експерименти по дослідженню люмінесценції на окремих молекулах [100,144] були проведені для молекул, приєднаних до ультра тонкого шару оксиду алюмінію, вирощеному на підкладці NiAl(100). Були отримані графіки розподілу інтенсивностей випромінення за енергіями фотонів, які суттєвим чином відрізнялися в залежності від типу голки СТМ, що використовувалась. Виявилося, що віднімаючи із отриманих графіків криві, які відповідають плазмонним модам (виміряним для чистої підкладки), у результаті отримують суттєво подібні криві [100], що свідчить про незалежність внутрішньо молекулярної люмінесценції від типу голки СТМ. Проблеми експериментального дослідження окремих молекул пов'язані з необхідністю правильно підібрати поєднання молекула/ізолюючий шар/підкладка. Слабка взаємодія молекул з ізоляційним прошарком часто призводить до групування молекул у кристали. Тому такого роду експерименти проводять за низьких температур порядку 10K [144]. Також були проведені експерименти з молекулярними шарами ZnTBP порфірину на підкладці Cu(100) [136,137] та H₂TBP порфірину на підкладці Au(100) [104,137]. Результати експериментів показали, що для молекулярного моношару інтенсивність випромінювання, пов'язаного з плазмонними модами, багатократно перевищує люмінесценцію, пов'язану з внутрішньо молекулярними переходами. При збільшенні кількості молекулярних шарів спостерігалось сильне зменшення інтенсивності у плазмонній частини спектру, у той час як інтенсивність люмінесценції, яка викликана внутрішньомолекулярними переходами зростала. Для таких систем внутрішньомолекулярна люмінесценція при однакових значеннях прикладеної напруги не залежала від полярності прикладених напруг. Це свідчить про те, що не дивлячись на асиметрію контактів молекула – голка СТМ та молекула – підкладка, молекулярні рівні не є зв'язаними з підкладкою, а зміщуються під дією прикладеної різниці потенціалів. Було

показано, що електронна структура молекули, а також входження молекулярних рівнів в резонанс з рівнями Фермі підкладки та голки СТМ, являють собою визначальні фактори для молекулярної люмінесценції. Для одночастинкових процесів люмінесценція, пов'язана з внутрішньо молекулярними переходами, спостерігалася лише для прикладених різниць потенціалів, що перевищували енергетичну щілину між НОМО і LUMO. У інших експериментах, у яких ізоляційний та поверхневий молекулярні шари складалися із різних молекул [105,141,142,145,146], показали такі ж результати. У ході експериментів по дослідженню впливу підкладки на люмінесценцію [106,108,138,139,147-149] було показано, що молекулярна флуоресценція спостерігається тільки для металевих підкладок. Детальне дослідження різних комбінацій матеріалів підкладка/голка СТМ було досліджено у роботі [108]. Результати показали, що флуоресценція спостерігається лише у тому випадку, коли обидва електроди металеві. Було висунуто припущення, що молекулярна флуоресценція викликана СТМ підсилюється під дією поверхневих плазмонів.

У роботах [101,102,150] досліджувалося випромінення світла молекулярними кристалами із молекул C_{60} та кристалами із молекул C_{70} , відокремленими від металевої підкладки тонким шаром NaCl. Було показано, що для прикладених напруг певної полярності, молекулярна люмінесценція не спостерігається на відміну від люмінесценції, викликаній плазмонами. Це пов'язують з асиметрією НОМО і LUMO рівнів відносно енергій Фермі голки СТМ та підкладки [151], а також з різними енергетичними бар'єрами голка СТМ – молекула та молекула – підкладка [101,152]. За умов іншої полярності прикладеної напруги, для кристалів C_{60} спостерігалось явище молекулярної флуоресценції (висвічення з синглетного збудженого стану), у той час як для кристалів C_{70} спостерігалось як явище флуоресценції, так і явище фосфоресценції (висвічення з триплетного збудженого стану). Було показано, що молекулярна люмінесценція вибірково підсилюється за рахунок

локалізованих у проміжку «голка СТМ – підкладка» поверхневих плазмонів [102].

Не дивлячись на досить велику кількість експериментальних та теоретичних досліджень, які стосуються процесів формування стаціонарних темнових струмів у молекулярних діодах, процеси формування перехідних фотострумів та явище молекулярної електролюмінесценції на даний час перебувають на початковому етапі досліджень.

РОЗДІЛ 2

БАЗОВІ КІНЕТИЧНІ РІВНЯННЯ ДЛЯ ОПИСУ ЕЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТУ У 1M2-СИСТЕМІ (НОМО-LUMO МОДЕЛЬ)

У даному розділі запропоновано модель, яка базується на одночасному врахуванні конкуруючих внесків стрибкового та тунельного електронного переносу на формування фотоструму у молекулярному діоді. Загальні формули для стрибкових та тунельної компонент струмів, які використовуються у моделі, були отримані Е.Г. Петровим та співробітниками відділу Квантової теорії молекул та кристалів ІТФ НАН України у роботах [56,57].

У цьому розділі також будуть виписані конкретні вирази для стрибкових та тунельної швидкостей переходів, що визначають потоки електронів у 1M2-системі, а також швидкості, що характеризує ефективність збудження та дегенерації збудженого стану молекули. Нами розглядається модель 1M2-системи, у якій молекула апроксимується двома енергетичними рівнями: найвищою заповненою молекулярною орбіталлю (НОМО) та найнижчою незаповненою молекулярною орбіталлю (LUMO). НОМО-LUMO модель зручна для опису процесів зарядового переносу у молекулярних системах. Вперше ця модель була застосована Авірамом і Ратнером [153] для опису механізму формування струму у системі, у якій НОМО і LUMO рівні належали донорним та акцепторним центрам молекули. Нещодавно, подібна модель (з хромофорними донорним та акцепторним центрами) була застосована для опису перехідних процесів у молекулярних з'єднаннях [154]. У нашій моделі розглянуто перехідний електронний струм, що формується завдяки оптичному збудженню молекули і пов'язаний з НОМО-LUMO переходами на донорному центрі.

2.1 Гамільтоніан 1М2-системи

Будемо використовувати модель 1М2-системи, що складається із двох немагнітних електродів, які слабо взаємодіють із немагнітною молекулою, розміщеною між ними. Загальноприйнята форма Гамільтоніану для такої системи має вигляд

$$H = H_e + H_m + H_{\text{int}} + H_f(t) \quad (2.1)$$

Перший член є Гамільтоніаном ідеальних електродів,

$$H_e = \sum_{rk\sigma} E_{rk} a_{rk\sigma}^+ a_{rk\sigma} \quad (2.2)$$

де E_{rk} – енергія електрону з хвильовим вектором $\mathbf{k}$ у зоні провідності r -того ($r=1,2$) електроду. Для немагнітних електродів за умови відсутності магнітного поля ця енергія не залежить від спіну електрону σ . Оператори народження і знищення електронів позначені як $a_{rk\sigma}^+$ і $a_{rk\sigma}$ відповідно. Вираз

$$H_m = \sum_{M(N)} E_{M(N)} |M(N)\rangle \langle M(N)| \quad (2.3)$$

відповідає гамільтоніану молекули, де $E_{M(N)}$ – енергія молекули у молекулярному стані $|M(N)\rangle$. Квантове число M визначає електронний, коливальний та спіновий стан, у якому знаходиться молекула; N визначає кількість електронів на молекулі. Третій член має наступний вигляд

$$H_{\text{int}} = \sum_{rk\sigma} \sum_{N, MM'} \left[V_{M'(N+1); rk\sigma M(N)} \times |M'(N+1)\rangle \langle M(N)| a_{rk\sigma} + h.c. \right] \quad (2.4)$$

Він визначає взаємодію молекули з електродами. Тут матричний елемент $V_{M'(N+1); rk\sigma M(N)} = \langle M(N+1) | V_{rk} | M(N) \rangle$ характеризує стрибок електрону із зони провідності r -того електроду на молекулу. Взаємодія молекули із зовнішнім електромагнітним полем має вигляд

$$H_f(t) = -\mathbf{E}(t) \sum_{MM'} \mathbf{d}_{MM'} |M'(N)\rangle \langle M(N)| \quad (2.5)$$

де $\mathbf{E}(t)$ – електрична компонента змінного електромагнітного поля, а $\mathbf{d}_{MM}$ – матричний елемент дипольного переходу між різними молекулярними станами.

2.2 Стрибкові та тунельна компоненти електронного струму

Струм через r -й електрод можна записати у наступному вигляді

$$I_r(t) = e(\delta_{r,1} - \delta_{r,2})\dot{N}_r(t) \quad (2.6)$$

де $e = -|e|$ – заряд електрону, $\dot{N}_r(t) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \dot{P}(\mathbf{r}\mathbf{k}\sigma; t)$ – електронний потік з r -го електроду, а $P(\mathbf{r}\mathbf{k}\sigma; t)$ – заселеність одноелектронного рівня зони провідності електроду. Для стаціонарного процесу кількість електронів, що залишають один електрод, дорівнює кількості електронів, які потрапляють на інший електрод $\dot{N}_1(t) = -\dot{N}_2(t) = \text{const}$. Проте, для нестационарного процесу, коли у системі протікають перехідні струми, величини $\dot{N}_1(t)$ і $\dot{N}_2(t)$ можуть суттєво відрізнятися, а отже $I_1(t) \neq I_2(t)$ [155,156].

Нами була використана теорія нерівноважної матриці густини [157], яка дозволяє побудувати уніфікований опис як для пружного (когерентного тунельного), так і для непружного (стрибкового та некогерентного тунельного) зарядового переносу через молекулярну систему. Такий опис дозволяє записати трансферні швидкості через параметр взаємодії молекули з електродами та трансмісійні щілини. У роботах [57,58,72,156] за допомогою методів НМГ були отримані кінетичні рівняння, що описували поведінку заселеностей одноелектронних станів електродів $P(\mathbf{r}\mathbf{k}\sigma; t)$ та молекулярних заселеностей $P(M(N); t)$. За допомогою цих виразів вдається повністю описати еволюцію компонент струму у 1M2-системі.

За присутності зовнішнього електромагнітного поля отримати систему кінетичних рівнянь стає набагато складніше. Проте, якщо взаємодія (2.5) виступає лише як збурення, то розрахунок трансферних швидкостей електронів, пов'язаних із взаємодією (2.4), можна провести, нехтуючи взаємодією молекули із зовнішнім електромагнітним полем. Умова, яка дозволяє розглядати взаємодію з зовнішнім електромагнітним полем як збурення, виглядає наступним чином

$$\omega^2 \gg |\mathbf{E} \mathbf{d}_{M'M}|^2 / \hbar^2 \quad (2.7)$$

де $|\mathbf{E}|$ – амплітуда зовнішнього ЕМП. Виходячи з умови (2.7), тільки однофотонні переходи, що відповідають частоті $\omega = (1/\hbar) |E_{M(N)} - E_{M'(N)}|$, будуть підтримувати процеси зарядового трансферу у 1M2-системі. Процес отримання кінетичних рівнянь для заселеностей $P(\mathbf{rk}\sigma; t)$ та $P(M(N); t)$ цілком ідентичний до представленого у роботах [57,58,72,156]. Ми розглядаємо випадок слабкої взаємодії між молекулою та електродами. Для опису зарядової трансмісії використовуємо трансмісійний оператор $\hat{T} = H_{\text{int}} + H_{\text{int}} \hat{G}(E) H_{\text{int}}$. Зауважимо, що електроди знаходяться у рівноважному стані. Матричні елементи $\langle a | \hat{T} | b \rangle$ визначають переходи із квантового стану b у квантовий стан a на ізоенергетичній поверхні $E = E_a = E_b$, де E_a і E_b – енергії системи у квантових станах a і b , що відповідають Гамільтоніану $H_0 = H_e + H_m$. Оператор Гріну $\hat{G}(E) = (H_0 + H_{\text{int}} + i0^+)^{-1}$ визначається Гамільтоніаном 1M2-системи за відсутності взаємодії молекули із зовнішнім ЕМП. Перший доданок трансмісійного оператора $\hat{T}$ відповідальний за одноелектронні стрибкові процеси між молекулою та приєднаним електродом, у той час як другий доданок формує прямий дистанційний перенос електронів з одного

електроду на інший. Окрім того, оператор $H_{\text{int}} \hat{G}(E) H_{\text{int}}$ може призводити і до певних двоелектронних переходів між молекулою і електродами. Більш детально двоелектронні переходи розглянуті у роботах [58,156]. Нами не розглядаються двоелектронні процеси, оскільки формування фотоструму проходить при нульовій різниці потенціалів між електродами, а тому енергії двочастинкових станів достатньо високі і їх внески у струм дуже незначні. Можна записати вираз для струму через молекулу у наступному вигляді

$$I_r(t) = I_{\text{seq}}^{(r)}(t) + I_{\text{dir}}(t) \quad (2.8)$$

Тут стрибкова компонента має вигляд

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) = |e|(-1)^{r+1} \sum_{N, MM'} \left(\chi_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)} - \chi_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)} \right) P(M(N); t) \quad (2.9)$$

і визначається стрибками електронів у контактній області між електродом і молекулою. Відповідні швидкості стрибкових переходів мають вигляд

$$\begin{aligned} \chi_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left| V_{M'(N+1); r\mathbf{k}\sigma; M(N)} \right|^2 \times \\ &\times f_r(E_{r\mathbf{k}}) \delta(E_{r\mathbf{k}} + E_{M(N)} - E_{M'(N+1)}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

та

$$\begin{aligned} \chi_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left| V_{M'(N-1); r\mathbf{k}\sigma; M(N)} \right|^2 \times \\ &\times (1 - f_r(E_{r\mathbf{k}})) \delta(E_{r\mathbf{k}} + E_{M'(N-1)} - E_{M(N)}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

для стрибка електрону з електрода на молекулу та з молекули на електрод, відповідно. Тут $f_r(E_{r\mathbf{k}}) = \left(\left[\exp(E_{r\mathbf{k}} - \mu_r)/k_B T \right] + 1 \right)^{-1}$ – функція розподілу Фермі для r -го електрода, а μ_r – його хімічний потенціал. Прямі і зворотні контактні швидкості відповідають за відновлення і окиснення молекули за рахунок електронів, які приходять та уходять з молекули на r -й електрод, відповідно.

Тунельна компонента струму має вигляд

$$I_{dir}(t) = |e| \sum_{N, MM'} S_{MM'}^{(dir)}(N) P(M(N); t) \quad (2.12)$$

і формується за рахунок прямого міжелектродного переносу електронів, при якому молекула, виступаючи медіатором, не змінює свого зарядового стану. Цей процес визначається різницею прямого і зворотнього потоків електронів з першого на другий електрод

$$S_{MM'}^{(dir)}(N) = Q_{1M(N) \rightarrow 2M'(N)} - Q_{2M(N) \rightarrow 1M'(N)} \quad (2.13)$$

де трансферні швидкості мають вигляд

$$\begin{aligned} Q_{rM(N) \rightarrow r'M'(N)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_r(E_{r\mathbf{k}}) (1 - f_{r'}(E_{r'\mathbf{k}'})) \times \\ &\times \left| \langle M'(N) | r' \mathbf{k}' \sigma' | H' \hat{G}(E) H' | r \mathbf{k} \sigma | M(N) \rangle \right| \times \\ &\times \mathcal{D}(E_{r\mathbf{k}} + E_{M(N)} - E_{r'\mathbf{k}'} - E_{M'(N)}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

і характеризують дистанційний перенос електрона із квантового стану $\mathbf{k}\sigma$ зони провідності r -го електроду у стан $\mathbf{k}'\sigma'$ зони провідності r' -го електроду. Така пряма трансмісія може мати пружний (коли $M'(N) = M(N)$) та непружний (коли $M'(N) \neq M(N)$) характер. Оскільки оператор H_{int} викликає переходи, пов'язані зі зміною зарядового стану молекули, то тунельна трансмісія формується за допомогою проміжних молекулярних станів $\tilde{M}(N+1)$ та $\tilde{M}(N-1)$, що відрізняються від початкового $M(N)$ та кінцевого $M'(N)$ зарядових станів. Проте, на відміну від стрибкової трансмісії, при якій такі молекулярні зарядові стани реально заселяються електронами, за умов тунелювання вищезгадані проміжні молекулярні стани не заселяються електронами, а приймають участь у трансмісії виключно віртуальним чином. Сумарний тунельний струм складається із парціальних вкладів, пов'язаних із різними тунельними каналами. Реалізація трансмісії через певний тунельний канал контролюється вірогідністю $P(M(N); t)$ знаходження молекули у $M(N)$ -му стані. Таким чином, прямий тунельний

перенос електрону залежить від кінетичної перезарядки молекули, тобто стрибковий струм є керуючим фактором для прямої тунельної трансмісії електронів [73]. За присутності зовнішнього ЕМП з'являється ще один тунельний канал, який пов'язаний з можливістю молекули знаходитися у збудженому стані.

2.3 Кінетичні рівняння для еволюції заселеностей молекулярних станів

Як слідує із формул (2.9) та (2.12) кожен із шляхів здійснення зарядової трансмісії (стрибкові та тунельний) залежить від молекулярного стану $M(N)$, у якому знаходиться молекула під час переносу заряду. Вклади $M(N)$ -того каналу у трансмісію визначаються вагою, що рівна заселеності даного молекулярного стану $P(M(N);t)$. Вони у свою чергу задовольняють умові нормування

$$\sum_{NM} P(M(N);t) = 1 \quad (2.15)$$

Дотримуючись процедури виводу, представленої у роботах [57,58,158], а також, зважаючи на той факт, що взаємодії (2.4) та (2.5) вважаються збуреннями, можна показати, що еволюція заселеностей $P(M(N);t)$ описується кінетичним рівнянням балансу

$$\dot{P}(M(N);t) = - \sum_{M'N'} \left(\kappa_{M(N) \rightarrow M'(N')} P(M(N);t) - \kappa_{M'(N') \rightarrow M(N)} P(M'(N');t) \right) \quad (2.16)$$

Тут трансферні швидкості

$$\begin{aligned} \kappa_{M(N) \rightarrow M'(N')} = & \sum_r (\delta_{N',N+1} + \delta_{N',N-1}) \times \chi_{M(N) \rightarrow M'(N')}^{(r)} + \\ & + \delta_{N,N'} \left(K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(f)} + \sum_r (1 - \delta_{r,r'}) Q_{rM(N) \rightarrow r'M'(N')} \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

визначають переходи молекули із стану $M(N)$ у стан $M'(N')$. Ці переходи викликані взаємодією молекули з електродами (2.4) через контактні та дистанційні швидкості переходів, а також взаємодією молекули із зовнішнім ЕМП (2.5). Відповідні швидкості переходів, обумовлені оптичним збудженням та випроміненням молекули, мають вигляд

$$K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(f)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \mathbf{E} \mathbf{d}_{M'(N)M(N)} \right|^2 \times \left(L_{M'(N)M(N)}(\omega) + L_{M'(N)M(N)}(-\omega) \right) \quad (2.18)$$

Тут ми ввели позначення

$$L_{M'(N)M(N)}(\omega) = (1/2\pi) \left(\gamma_{M(N)} + \gamma_{M'(N)} \right) \left\{ \left(\hbar\omega - (E_{M'(N)} - E_{M(N)}) \right)^2 + \left(\gamma_{M(N)} + \gamma_{M'(N)} \right)^2 / 4 \right\}^{-1}$$

де $\gamma_{M(N)}/2$ – уширення молекулярних рівнів, викликане електрон-фононою взаємодією, а також взаємодією з електродами [158].

2.4 Застосування НОМО-LUMO моделі

Ми застосовуємо модель, у якій розширені НОМО (LUMO) орбіталі сформовані з НОМО (LUMO) орбіталей, що належать термінальним центрам молекули I та II, які взаємодіють між собою за допомогою внутрішніх місткових груп. Позначимо НОМО (n) і LUMO (n) рівні термінальних груп (n=I,II). Виходячи із взаємодії між термінальними групами, розширені НОМО та НОМО-1 (LUMO та LUMO+1) являють собою змішані НОМО (I) та НОМО (II) (LUMO (I) та LUMO (II)) орбіталі. За умови, що внутрішньомолекулярна взаємодія не сильно змінює електронний розподіл вздовж молекули, максимумами електронної щільності на НОМО, НОМО-1, LUMO та LUMO+1 відповідають електронній щільності, розташованій в околицях відповідних центрів (Рис. 2.1). Тому взаємодія НОМО з електродом 1 вважається значно сильнішою у порівнянні із взаємодією з електродом 2. Для LUMO, навпаки, сильнішою є взаємодія з електродом 2. Конфігурація, що приведена на Рис. 2.1 може бути реалізована, наприклад, у системі, де

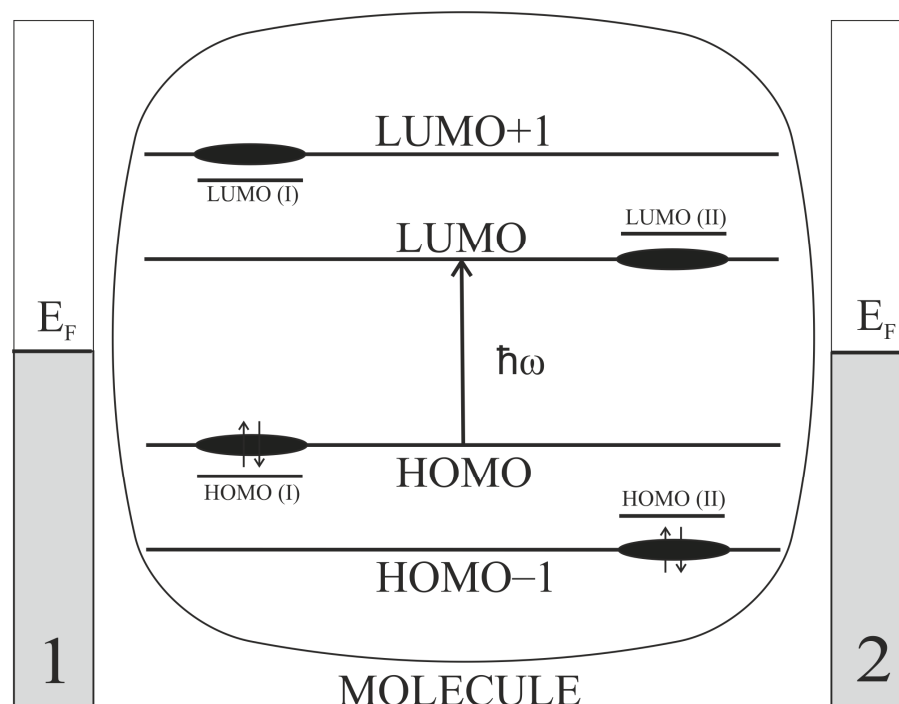


Рис. 2.1 Схематичне зображення граничних МО у молекулі з двома термінальними групами I та II, взаємодія між якими призводить до формування узагальнених HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1. Темними плямами позначено локалізацію електронної густини на узагальнених МО.

HOMO (I)/LUMO (I) та HOMO (II)/LUMO (II) відносяться до π -електронів ароматичних груп, які взаємодіють між собою через σ -зв'язки (для запобігання перемішуванню між собою π -електронів, що належать I та II термінальним центрам). Якщо енергія $\hbar\omega$ зовнішнього ЕМП співпадає з енергією оптичного переходу HOMO-LUMO, то можна вважати, що формування фотоструму основним чином пов'язане саме із цими граничними МО. У такому випадку швидкості оптичних переходів визначаються виразом (2.5).

Для подальшого аналізу вважаємо, що кулонівське відштовхування між додатковими електронами (або дірками), які потрапляють на молекулу під час зарядового переносу, є настільки великим, що молекула може знаходитися лише у нейтральному (основному або збудженому), окисненому та відновленому станах. Позначимо ці стани наступним чином: $M_0 = M(N_G)$, $M_* = M'(N_G)$, $M_+ = M(N_G - 1)$ та $M_- = M(N_G + 1)$. Тут N_G – кількість

електронів на молекулі, яка знаходиться у нейтральному стані. Якщо електрони, що знаходяться на НОМО і LUMO, локалізовані поблизу просторово розділених центрів I і II (як показано на Рис. 2.1), то можна вважати, що обмінна взаємодія між неспареними електронами, які знаходяться на НОМО і LUMO, є нехтовно малою. Це дозволяє не враховувати розщеплення на синглетний $M_*(S)$ та триплетні $M_*(T_m)$, ($m=0,\pm1$) молекулярні збуджені стани, викликане впливом обмінної взаємодії. Таким чином, проекцію спіну електрону можна використати як квантове число. Отже, чотирикратно вироджений стан M_* може бути визначений через молекулярний спіновий стан ($M_* = M_*(S), M_*(T_m)$) або за допомогою спінових проекцій σ_H та σ_L неспарених електронів, що займають граничні МО ($M_* = M_*(\sigma_H, \sigma_L)$). За умов незначної обмінної взаємодії обидва набори спінових квантових чисел є еквівалентними. Крім того, заряджені стани $M_+ = M_+(\sigma_H)$ та $M_- = M_-(\sigma_L)$ є двократно виродженими по спінам (магнітне поле відсутнє, електроди і молекула немагнітні).

Для визначення енергій $E_{M(N)}$, які входять у молекулярний гамільтоніан (2.3) і матричних елементів переходів, що входять у гамільтоніан взаємодії (2.4), запишемо гамільтоніан у наступному вигляді

$$H_m = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_{\lambda} + U_{\lambda} c_{\lambda,-\sigma}^+ c_{\lambda,-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \sum_{\sigma'} U_{\lambda\lambda'} c_{\lambda',\sigma'}^+ c_{\lambda',\sigma'} \right) c_{\lambda,\sigma}^+ c_{\lambda,\sigma} \quad (2.19)$$

а також оператор електронного переносу (див. [73,159])

$$V_{tr} = \sum_{\lambda} \sum_{rk\sigma} (\beta_{\lambda,rk} c_{\lambda,\sigma}^+ a_{rk\sigma} + \beta_{\lambda,rk}^* a_{rk\sigma}^+ c_{\lambda,\sigma}) \quad (2.20)$$

У виразі (2.19) ε_{λ} – енергії електронів, що знаходяться на λ -тій ($\lambda = H, L$) МО. Сила кулонівської взаємодії, коли обидва електрони знаходяться на одній МО, позначена як U_{λ} . У випадку, коли електрони знаходяться на

різних МО, кулонівське відштовхування записане як $U_{\lambda\lambda'}$. Оператори $c_{\lambda,\sigma}^+$ та $c_{\lambda,\sigma}$ – є операторами народження та знищення електрону на молекулі, відповідно, а $\beta_{\lambda,rk}$ характеризує взаємодію λ -ї МО з rk -тим станом у зоні провідності електрода.

Відповідно до гамільтоніану (2.19) молекулярні енергії $E_{M(N)} = E_{\alpha}$, ($\alpha = 0, *, +, -$) мають наступний вигляд

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\varepsilon_H + U_H, & E_* &= \varepsilon_H + \varepsilon_L + U_{LH}, \\ E_- &= 2\varepsilon_H + \varepsilon_L + U_H + 2U_{LH}, & E_+ &= \varepsilon_H. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Тут ε_H та ε_L – енергії електрону, що знаходиться на одній з граничних МО, тоді як U_H та U_{LH} – параметри кулонівського відштовхування. Матричні елементи переходів, що входять у (2.4) повністю визначаються параметрами взаємодії $\beta_{H,rk}$ та $\beta_{L,rk}$. Для прикладу наведемо деякі з них: $\langle M_0 | V_{tr} | M_+(\sigma_H) rk\sigma \rangle = \beta_{H,rk} \delta_{-\sigma, \sigma_H}$ та $\langle M_0 rk\sigma | V_{tr} | M_-(\sigma_L) \rangle = \beta_{L,rk}^* \delta_{\sigma, \sigma_L}$.

2.5 Контактні швидкості переходів

Зважаючи на структуру матричних елементів переходу, наближення широких зон (яке можливо застосувати для електродів, виготовлених з благородних металів [15]) дозволяє виразити стрибкові швидкості переходів (2.10) і (2.11) через контактні константи швидкостей переходів $K_{\alpha\alpha'}^{(r)}$. Як приклад, наведемо швидкість $\chi_{M_+(\sigma_H, \sigma'_L) \rightarrow M_-(\sigma_L)}^{(r)} = \delta_{\sigma'_L, \sigma_L} K_{*-}^{(r)}$. Відповідно до НОМО-LUMO моделі прямі константи контактних швидкостей мають наступний вигляд

$$\begin{aligned}
K_{0-}^{(r)} &\approx (1/\hbar) \Gamma_L^{(r)} N(\Delta E_{-0}) \\
K_{*-}^{(r)} &\approx (1/\hbar) \Gamma_H^{(r)} N(\Delta E_{-*}) \\
K_{+0}^{(r)} &\approx (1/\hbar) \Gamma_H^{(r)} N(\Delta E_{0+}) \\
K_{+*}^{(r)} &\approx (1/\hbar) \Gamma_L^{(r)} N(\Delta E_{*+})
\end{aligned}
\tag{2.22}$$

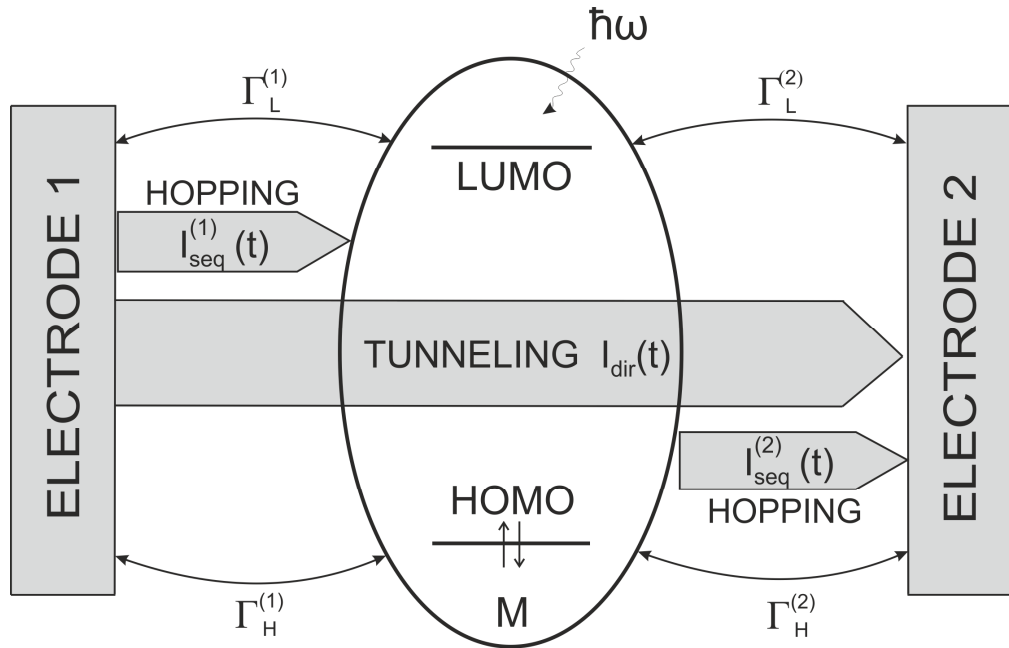


Рис. 2.2 Схематичне зображення процесів електронного переносу у НОМО-LUMO моделі. Величини $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ характеризують ефективність контактних та дистанційних електронних переносів. Стрибкові компоненти струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ та $I_{seq}^{(2)}(t)$ можуть відрізнятися на перехідних часах.

Величини

$$\Gamma_j^{(r)} \approx 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{j,r\mathbf{k}}|^2 \delta(E - E_{r\mathbf{k}})
\tag{2.23}$$

являють собою уширення λ -го молекулярного рівня завдяки взаємодії з електродами і характеризують стрибки електрону між λ -тою МО та r -м електродом (Рис. 2.2). Функція розподілу

$$N(\Delta E_{\alpha\alpha}) = \left[\exp(\Delta E_{\alpha\alpha}/k_B T) + 1 \right]^{-1}
\tag{2.24}$$

визначає вплив температури на стрибкові процеси залежно від величини трансмісійних щілин

$$\begin{aligned}\Delta E_{+0} &= (E_+ + E_F) - E_0 \\ \Delta E_{+*} &= (E_+ + E_F) - E_*\end{aligned}\quad (2.25)$$

та

$$\begin{aligned}\Delta E_{-0} &= E_- - (E_0 + E_F) \\ \Delta E_{-*} &= E_- - (E_* + E_F)\end{aligned}\quad (2.26)$$

Обернені контактні швидкості, які характеризують стрибок електрону з молекули на r -й електрод, зв'язані з прямими швидкостями наступним співвідношенням

$$K_{\alpha\alpha'}^{(r)} = K_{\alpha'\alpha}^{(r)} \cdot \exp(-\Delta E_{\alpha'\alpha}/k_B T) \quad (2.27)$$

Фізичний зміст трансмісійних щілин полягає у наступному: $E_- - E_0$ та $E_+ - E_0$ є, відповідно, енергіями зарядки та розрядки молекули (відносно молекули, яка знаходиться у нейтральному основному стані). Для 1M2-системи 1M2, до електродів якої не прикладено різницю потенціалів, повинні виконуватися нерівності $E_- - E_0 > E_F$ та $E_0 - E_+ < E_F$ (верхня частина Рис. 2.3 де $\mu_1 = \mu_2 = E_F$). Отже, щілини ΔE_{-0} та ΔE_{+0} обидві додатні. Коли молекула знаходиться у збудженому стані, то відповідні енергії зарядки та розрядки $E_- - E_*$ та $E_+ - E_*$ можуть опинитися як вище, так і нижче рівня Фермі, і тому трансмісійні щілини ΔE_{-*} та ΔE_{+*} можуть бути як додатними, так і від'ємними (один з можливих варіантів у випадку коли $E_- - E_* > E_F$ та $E_* - E_+ < E_F$ приведено у верхній частині Рис. 2.3).

Додаткова інтерпретація трансмісійних щілин полягає у порівнянні енергій одноелектронних станів усієї 1M2-системи [57,156]. Позначимо енергію всіх електронів на електродах як ε_e . Тоді у випадку нейтральної молекули енергія всієї системи буде дорівнювати $E(1M_{0(*)}2) = E_{0(*)} + \varepsilon_e$. Під час зарядової трансмісії кількість електронів у системі не змінюється. Тому енергії системи з окисненою та відновленою молекулою будуть дорівнювати

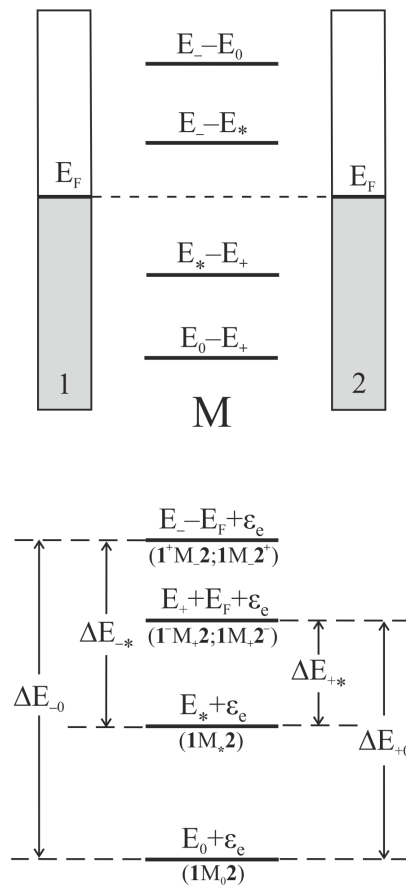


Рис. 2.3 Верхня панель: енергії, необхідні для переходу молекули у заряджений стан; нижня панель: трансмісійні щілини між енергіями системи, з молекулою в різних станах. Під час переносу електрону сумарний заряд системи зберігається незмінним.

$$E(1^-M_+2) = E(1M_+2^-) = E_+ + \varepsilon_e + E_F \quad \text{та} \quad E(1^+M_-2) = E(1M_-2^+) = E_- + \varepsilon_e - E_F$$

відповідно. Маємо, що величини трансмісійних щілин (2.25) та (2.26) дорівнюють різницям вищезгаданих енергій, тобто, наприклад,

$$\Delta E_{+0(*)} = E(1^-M_+2) - E(1M_{0(*)}2) = E(1M_+2^-) - E(1M_{0(*)}2) \quad (\text{нижня панель}$$

Рис. 2.3). Така інтерпретація трансмісійних щілин дуже зручна для опису процесів зарядового переносу у молекулярних 1M2-системах.

Знак, що його має трансмісійна щілина, визначає режим, за яким відбувається електронний перенос, що йде за певним трансмісійним каналом. Наприклад, якщо ΔE_{+*} має додатний знак, то перехід $M_+ \rightarrow M_*$, що відбувається за умови інжектування електрону на молекулу, потребує

температурної активації, а отже проходить у нерезонансному режимі. Проте, якщо $\Delta E_{+*} < 0$, то перехід $M_+ \rightarrow M_*$ вже не потребує теплової активації, тому стає практично незалежним від величини ΔE_{+*} і відбувається у резонансному режимі. Отже, стрибковий електронний перенос при резонансному режимі трансмісії вносить суттєвий вклад у формування фотоструму.

2.6 Швидкості непружних тунельних переходів

Вираз (2.14) для швидкості прямої тунельної трансмісії показує, що за умов відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів, будь-який пружний тунельний перенос електронів між ідентичними металевими електродами неможливий. Тому нами були розглянуті лише непружні тунельні процеси, що супроводжувалися внутрішньомолекулярними переходами $M_* \rightarrow M_0$. Задля того, щоб отримати вирази для швидкостей непружного тунелювання, нами спочатку була розглянута взаємодія молекули з електродами. За умов досить слабкої взаємодії молекули з електродами, вона може бути врахована за рахунок поправки $\Delta E_{M(N)}$ до енергій молекулярних станів, а також за рахунок уширення молекулярних рівнів

$$\Gamma_{M(N)}/2 = \pi \sum_r \sum_{M'} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left\{ \left| V_{M(N)r\mathbf{k}\sigma; M'(N+1)} \right|^2 \delta(E_{M'(N+1)} - E_{M(N)} - E_{r\mathbf{k}}) + \right. \\ \left. + \left| V_{M(N); M'(N-1)r\mathbf{k}\sigma} \right|^2 \delta(E_{M(N)} - E_{M'(N-1)} - E_{r\mathbf{k}}) \right\} \quad (2.28)$$

Аналогічним чином оператор Гріна, який визначає вірогідність трансмісії, визначається з урахуванням енергетичних зсувів та уширень молекулярних рівнів. Виходячи з того, що взаємодія між молекулою і електродами вважається настільки слабкою, що не впливає суттєвим чином на внутрішню електронну структуру молекули, енергетичними зсувами $\Delta E_{M(N)}$ можна

знехтувати. Тоді у рамках НОМО-LUMO моделі, використовуючи гамільтоніан (2.19), енергії молекулярних рівнів незбуреної молекули (2.21) виражаються через одноелектронні енергії ε_H та ε_L , а також параметри U_H та U_{LH} кулонівської взаємодії. Уширення молекулярних рівнів (2.28) виражається через уширення одноелектронних рівнів $\Gamma_\lambda/2$. Величини

$$\Gamma_\lambda = \sum_r \Gamma_\lambda^{(r)}, \quad (\lambda = H, L) \quad (2.29)$$

являють собою суму параметрів уширення $\Gamma_\lambda^{(r)}$ (2.23). Враховуючи вище згаданий оператор Гріна $\hat{G}(E)$, а також параметри уширення маємо вираз для швидкості тунелювання

$$Q_{rM_*(\sigma_L, \sigma_H) \rightarrow r'M_0} = Q_{*0}^{(rr')} \simeq \frac{1}{\pi\hbar} \left(\frac{\Gamma_L^{(r')}\Gamma_H^{(r)}}{\Gamma_+} (\varphi_{+\rightarrow 0} - \varphi_{+\rightarrow *}) + \frac{\Gamma_L^{(r')}\Gamma_H^{(r)}}{\Gamma_-} (\varphi_{-\rightarrow 0} - \varphi_{-\rightarrow *}) \right) \quad (2.30)$$

Тут були використані величини $\Gamma_+ = \sum_r (\Gamma_H^{(r)} + 2\Gamma_L^{(r)})$ та $\Gamma_- = \sum_r (\Gamma_L^{(r)} + 2\Gamma_H^{(r)})$.

Виходячи із виразу (2.30), режим, за яким йде непружне тунелювання заряду, визначається величинами

$$\varphi_{\alpha' \rightarrow \alpha} = \arctan(2\Delta E_{\alpha'\alpha}/\Gamma_{\alpha'}) \quad (2.31)$$

Для слабкої взаємодії молекули з електродами характерні значення уширення молекулярних рівнів не перевищують 10^{-3} еВ. Відповідно маємо $|\Delta E_{\alpha'\alpha}/\Gamma_{\alpha'}| \gg 1$, отже можна застосовувати асимптотичну форму $\varphi_{\alpha' \rightarrow \alpha} \approx (\pi/2)(\text{sign}\Delta E_{\alpha'\alpha}) - (\Gamma_{\alpha'}/2\Delta E_{\alpha'\alpha})$. Як приклад, маємо

$$\begin{aligned} \varphi_{+\rightarrow 0} - \varphi_{+\rightarrow *} &\approx (\pi/2)(1 - \text{sign}\Delta E_{+*}) + [(\Gamma_+/2\Delta E_{+*}) - (\Gamma_+/2\Delta E_{+0})] \approx \\ &\approx (\pi/2)[(1 - \text{sign}\Delta E_{+*}) + (\Gamma_+/\pi E_{+*})] \end{aligned}$$

Тут за умови $\Delta E_{+*} > 0$ маємо $\varphi_{+\rightarrow 0} - \varphi_{+\rightarrow *} \approx (\Gamma_+/\pi E_{+*}) \ll 1$. У протилежному випадку при $\Delta E_{+*} < 0$ маємо $\varphi_{+\rightarrow 0} - \varphi_{+\rightarrow *} \approx \pi$, що набагато більше ніж у

випадку для $\Delta E_{+*} > 0$. Також зауважимо, що у випадку реалізації резонансного режиму тунелювання електронів величина $\varphi_{+ \rightarrow 0} - \varphi_{+ \rightarrow *}$ не залежить від величин трансмісійних щілин.

2.7 Еволюція заселеностей молекулярних рівнів у НОМО-LUMO моделі

Кінетичні процеси у молекулярних з'єднаннях контролюються стрибковими процесами, які у свою чергу визначаються стрибковими константами швидкості $K_{\alpha\alpha'}^{(r)}$. Проте тунельні непружні процеси, що відповідають за переходи молекули зі збудженого в основний стан нейтральної молекули, також відіграють важливу роль. Як приклад, константа тунельної швидкості $Q_0^{(rr')}$ описує безрадіаційну деградацію збудженого стану молекули. На Рис. 2.4 представлено кінетичну схему можливих переходів у молекулярному з'єднанні, включаючи збудження молекули за рахунок зовнішнього ЕМП. Усі швидкості переходів, які позначені на Рис. 2.4, характеризують перехідні процеси за участю вироджених молекулярних станів M_* , M_+ та M_- . Для зручності вводимо інтегральні молекулярні заселеності

$$\begin{aligned} P(*;t) &= \sum_{\sigma_H, \sigma_L} P(M_*(\sigma_H, \sigma_L);t) \\ P(+;t) &= \sum_{\sigma_H} P(M_+(\sigma_H);t) \\ P(-;t) &= \sum_{\sigma_L} P(M_-(\sigma_L);t) \end{aligned} \quad (2.32)$$

(також зазначимо, що $P(*;t) = P_*(S;t) + \sum_{m=0,\pm 1} P_*(T_m;t)$). Заселеності молекулярних рівнів (2.32), а також заселеність $P(0;t) \equiv P(M_0;t)$ задовольняють умовам нормування

$$\sum_{\alpha=0,*,+,-} P(\alpha;t) = 1 \quad (2.33)$$

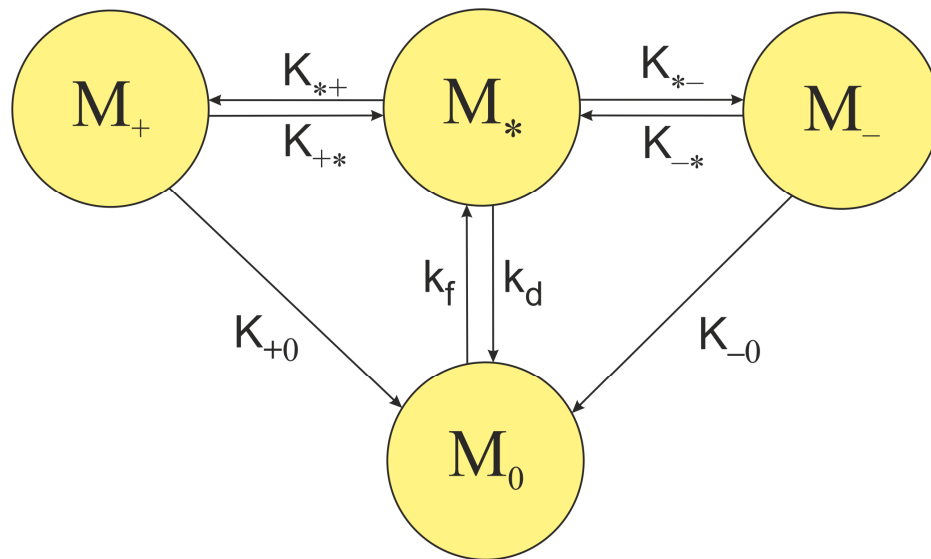


Рис. 2.4 Кінетична схема трансферних процесів за відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів.

що узгоджується з (2.15). Беручи до уваги інтегральні заселеності молекулярних рівнів, загальну систему кінетичних рівнянь можна подати у вигляді

$$\begin{cases} \dot{P}(0;t) = -k_f P(0;t) + K_{+0} P(+;t) + K_{-0} P(-;t) + k_d P(*;t) \\ \dot{P}(+;t) = -(K_{+0} + 2K_{+*}) P(+;t) + K_{*+} P(*;t) \\ \dot{P}(-;t) = -(K_{-0} + 2K_{-*}) P(-;t) + K_{*-} P(*;t) \\ \dot{P}(*;t) = -(K_{*+} + K_{*-} + k_d) P(*;t) + 2K_{+*} P(+;t) + 2K_{-*} P(-;t) + k_f P(0;t) \end{cases} \quad (2.34)$$

Тут введено позначення

$$K_{\alpha\alpha'} = K_{\alpha\alpha'}^{(1)} + K_{\alpha\alpha'}^{(2)} \quad (2.35)$$

що є сумою контактних швидкостей переходів. Константа швидкості $k_f = K_{0*}^{(f)}$ (див. (2.18)) характеризує оптичні переходи між синглетними основним та збудженим молекулярними рівнями $M(N) = M_0$ та

$M'(N) = M_*(S)$. Відповідна сумарна швидкість розпаду чотирикратно виродженого збудженого стану має вигляд

$$k_d = k_f / 4 + Q_{*0} \quad (2.36)$$

Тут

$$Q_{*0} = Q_{*0}^{(12)} + Q_{*0}^{(21)} \quad (2.37)$$

– компонента швидкості, що пов'язана із взаємодією молекули з електродами. Для знаходження конкретного виразу для Q_{*0} скористаємось виразом (2.30). Маємо

$$Q_{*0} \simeq \frac{1}{2\hbar} \left(\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} + \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)} \right) R \quad (2.38)$$

де

$$R = \Gamma_+^{-1} \left[(1 - \text{sign} \Delta E_{+*}) + (\Gamma_+ / \pi \Delta E_{+*}) \right] + \Gamma_-^{-1} \left[(1 - \text{sign} \Delta E_{-*}) + (\Gamma_- / \pi \Delta E_{-*}) \right] \quad (2.39)$$

2.8 Висновки

У даному розділі було запропоновано кінетичну модель для опису процесів формування перехідного фотоструму у молекулярному діоді. Було отримано нерівноважну систему кінетичних рівнянь для заселеностей молекулярних рівнів, які приймають участь у процесі зарядового трансферу. Такими станами є нейтральні молекулярні стани M_0 та M_* , а також два заряджених молекулярних стани M_+ та M_- . Було показано, що міжелектродний електронний трансфер $12 \rightleftharpoons 1^+ 2^-$ йде через канали, що формуються за рахунок заряджених молекулярних станів M_+ та M_- . Ці стани приймають участь у оптично індукованому міжелектродному електронному трансфері, що відбувається за умов відсутньої прикладеної до електродів різниці потенціалів, як реальні проміжні стани (при цьому

формується стрибкова компонента струму), а також, як віртуальні проміжні стани (при цьому формується тунельна компонента струму). Стрибковий шлях формується за рахунок стрибків електронів між молекулою і суміжними електродами і, таким чином, відповідає за перезарядку молекули. Формування тунельного шляху відбувається за рахунок прямого тунельного переносу електрона з одного електроду на інший, що супроводжується переходом молекули з її фотозбудженого стану M_* у основний стан M_0 . Також у даному розділі були знайдені вирази для швидкостей стрибкових та тунельних електронних переносів. Необхідно зазначити, що у рамках НОМО-LUMO моделі відповідні швидкості визначаються двома наборами параметрів, а саме: уширеннями молекулярних рівнів $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ та трансмісійними щілинами $\Delta E_{\alpha\alpha'}$. Було показано, що в залежності від знаків трансмісійних щілин фотострум у молекулярному діоді може формуватися резонансним або нерезонансним чином.

РОЗДІЛ 3

ФОТОСТРУМ У МОЛЕКУЛЯРНОМУ ФОТОДІОДІ

У попередньому розділі було побудовано модель, за допомогою якої ми будемо розглядати явище формування фотоструму у молекулярному фотодіоді. Також були знайдені вирази для усіх швидкостей електронних переходів, які відбуваються у 1M2-системі, і записано систему кінетичних рівнянь, що описує часову еволюцію заселеностей молекулярних станів.

У даному розділі буде розглянуто процес формування фотоструму при умові слабкої обмінної взаємодії між неспареними електронами, що знаходяться на різних МО. Буде записаний наближений аналітичний розв'язок системи кінетичних рівнянь для заселеностей молекулярних станів, а також наближені аналітичні вирази для компонент струмів.

3.1 Кінетика фотоструму

Навіть за умови відсутності прикладеної напруги у 1M2-системі можливе формування фотоструму (2.8). У рамках НОМО-LUMO моделі, беручи до уваги формули (2.10), (2.11), (2.22) та (2.27) для стрибкової компоненти струму (2.9), маємо

$$I_{seq}^{(r)} = (\delta_{r,1} - \delta_{r,2}) I_0 \pi \hbar \left\{ \left[K_{*-}^{(r)} P(*;t) + \left(K_{+0}^{(r)} + 2K_{+*}^{(r)} \right) P(+;t) \right] - \right. \\ \left. - \left[K_{*+}^{(r)} P(*;t) + \left(K_{-0}^{(r)} + 2K_{-*}^{(r)} \right) P(-;t) \right] \right\} \quad (3.1)$$

де $I_0 = |e|/\pi\hbar \times 1 \text{ eV} \approx 77.6 \mu\text{A}$ – елементарна одиниця струму (Таким чином, для того, щоб отримати величину струму у амперах, енергетичні величини, такі як $\Gamma_j^{(r)}$, $\hbar k_f$, $\hbar Q_{*0}^{(rr')}$ та $\hbar K_{\alpha\beta}$ необхідно брати у електронвольтах). Із виразу (3.1) випливає, що зарядова трансмісія, яка йде стрибковим шляхом, повністю визначається стрибковими (контактними)

константами швидкостей (2.22) та (2.27). Часова еволюція цієї компоненти струму визначається заселеностями молекулярних рівнів $P(+;t)$, $P(-;t)$ та $P(*;t)$. Тунельна компонента струму формується за рахунок непружного тунельного переносу електрону по каналу, що формується за рахунок збудженого стану молекули. Вираз для тунельної компоненти отримуємо з виразів (2.12), (2.13) та (2.30). Він має вигляд

$$I_{dir}(t) = I_0 \pi \hbar S_{*0} P(*;t) \quad (3.2)$$

у якому величина

$$S_{*0} = Q_{*0}^{(12)} - Q_{*0}^{(21)} \simeq \frac{1}{2\hbar} \left(\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)} \right) R \quad (3.3)$$

має значення сумарного тунельного потоку електронів з першого електроду на другий (формула для R представлена в (2.39)). З виразів (3.2) і (3.3) видно, що знак тунельної компоненти струму (у НОМО-LUMO моделі) визначається знаком виразу $\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}$. Часова еволюція тунельної компоненти струму визначається лише заселеністю молекулярного рівня $P(*;t)$.

За допомогою схеми шляхів здійснення електронного транспорту, що зображена на Рис. 3.1, вдається якісно проаналізувати деталі формування струму у 1M2-системі. Перенос електрону представлено як $12 \rightarrow 1^+ 2^-$. Як видно з Рис. 3.1 формування струму можливе за рахунок переходу молекули із збудженого стану. Такий процес може проходити за рахунок стрибкових шляхів (із формуванням зарядових станів M_+ та M_-), а також за рахунок прямого переносу $M_* \rightarrow M_0$. Обидва шляхи використовують два (лівий і правий) трансмісійні канали. Стрибковий процес через лівий канал може проходити за участю зарядового стану M_+ і відбувається за схемою $1M_* 2 \rightleftharpoons 1M_+ 2^- \rightarrow 1^+ M_0 2^-$. Цей стан утворюється за рахунок стрибка

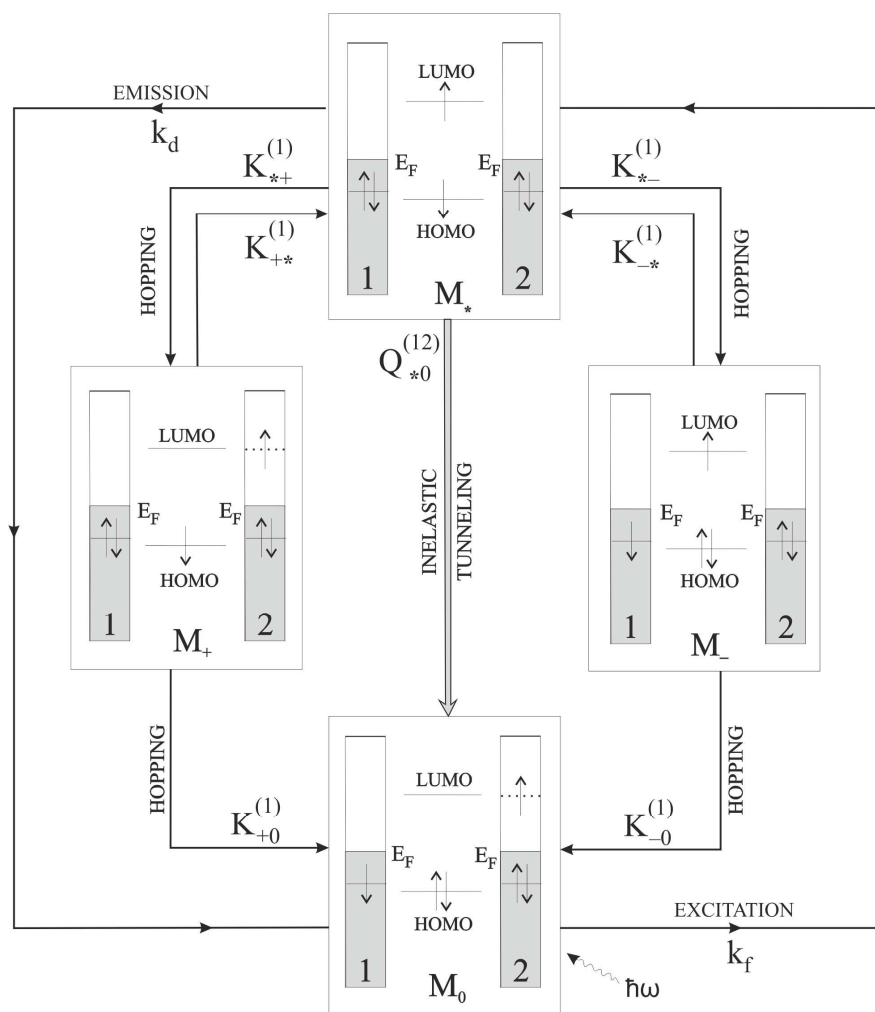


Рис. 3.1 Схема трансмісійних шляхів електронного переносу, що викликаний фотозбудженням молекули.

електрона з LUMO на електрод 2 (з контактною швидкістю переходу $K_{*+}^{(2)}$), після чого інший електрон стрибає з електроду 1 на НОМО (з контактною швидкістю переходу $K_{+0}^{(1)}$). Як наслідок, маємо трансмісію за схемою $12 \rightarrow 1^+2^-$. Така сама трансмісія має місце при участі правого стрибкового каналу і йде за схемою $1M_*2 \rightleftharpoons 1^+M_-2 \rightarrow 1^+M_02^-$. Під час такого процесу формується зарядовий стан M_- . Стан M_- виникає за рахунок електрону, який стрибає з електроду 1 на НОМО, а наступний стрибок електрону з LUMO на електрод 2 повертає молекулу у нейтральний основний стан M_0 . Відповідні стрибкові переноси електронів характеризуються контактними швидкостями $K_{*-}^{(1)}$ та $K_{-0}^{(2)}$. Важливо, що за умови здійснення трансмісії по

стрибковому шляху, формування струму супроводжується перезарядкою молекули, а значить відбувається заселення молекулярних станів M_+ та M_- .

Інша можливість для трансферу електронів за схемою $12 \rightarrow 1^+2^-$, що зображена на Рис. 3.1, полягає у дистанційному міжелектродному тунелюванні електронів, яке супроводжується внутрішньомолекулярним переходом $M_* \rightarrow M_0$. На відміну від стрибкового шляху пряма електронна трансмісія йде за схемою $1M_*2 \rightarrow 1^+M_02^-$ і не призводить до формування зарядових молекулярних станів (ці стани приймають участь у процесі віртуальним чином). Отже, прямий міжелектродний перенос електронів являє собою непружний тунельний процес переносу електронів від одного електроду безпосередньо до іншого. Відповідна константа швидкості дистанційного переносу $Q_{*0}^{(12)}$ визначена виразом (2.30). Оскільки обернений процес $1M_02 \leftarrow 1^-M_*2^+$ формується таким самим чином і характеризується швидкістю $Q_{*0}^{(21)}$, то тунельна компонента струму є пропорційною різниці потоків електронів S_{*0} (3.3).

Використовуючи вирази (2.8), (3.1) та (3.2), можна описати часову еволюцію фотоструму у 1M2-системі від моменту ввімкнення зовнішнього ЕМП ($t=0$) до моменту формування стаціонарного струму $I_{st} = I_1(t \gg \tau_{st}) = I_2(t \gg \tau_{st})$, де τ_{st} – характерний час формування стаціонарного стану. З кінетичних схем, приведених на Рис. 2.4 та Рис. 3.1 видно, що електронний транспорт, викликаний опроміненням молекули, формується за рахунок переходів між електронними станами молекули M_0 , M_* , M_+ та M_- . У такій системі зарядові стани M_+ та M_- відіграють надзвичайно важливу роль, оскільки приймають участь у формуванні як стрибкової, так і тунельної електронної трансмісії. У той час як заселеності зарядових станів визначаються співвідношеннями між прямими та

зворотніми константами швидкостей (2.22) та (2.27), взаємне розміщення енергетичних рівнів у 1M2-системі визначає специфіку міжелектродної електронної трансмісії $12 \rightarrow 1^+2^-$ та $1^-2^+ \leftarrow 12$.

Можливі варіанти взаємного розміщення енергетичних рівнів 1M2-системи представлені на Рис. 3.2. Для зручності електронні енергії на електродах $\mathcal{E}_e$ не виписані (див. нижню частину Рис. 2.3 де ці енергії виписані). Якщо енергія 1M2-системи з молекулою, що знаходиться у нейтральному збудженому стані, лежить нижче за енергію системи із молекулою, що

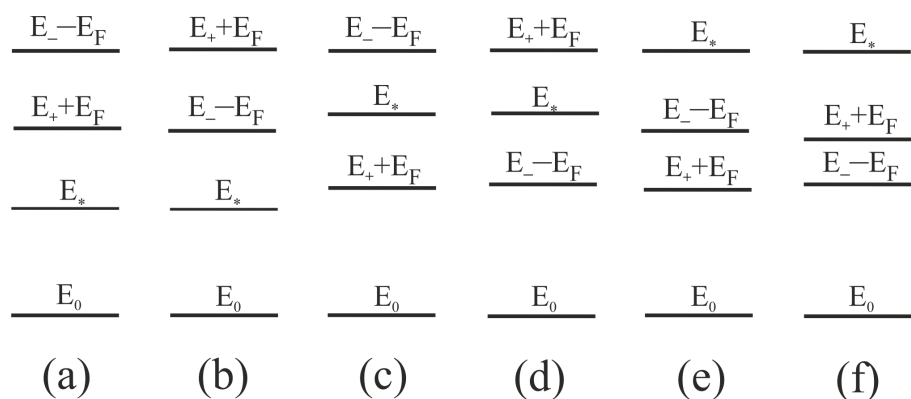


Рис. 3.2 Можливі варіанти взаємного розташування енергетичних рівнів в 1M2-системі

знаходиться у зарядженому стані, то індукована світлом електронна трансмісія може відбуватися лише нерезонансним чином (випадки (a) та (b)). Випадки (c) та (d) відносяться до зарядової трансмісії за участю одного резонансного каналу (приймають участь стан або з окисненою, або з відновленою молекулою). Ще два трансмісійних канала реалізуються за умови, що енергія системи з молекулою, яка знаходиться у своєму нейтральному збудженому стані, перевищує енергію системи, коли молекула знаходиться і в окисненому і у відновленому станах (випадки (e) та (f)).

Для подальшого аналізу нами було використано вирази (2.8), (3.1), (3.2) для струмів, а також вирази (2.22) та (2.27), що визначають швидкості контактних переходів. Також застосовано формули (2.37) – (2.39) для

швидкостей тунельних переходів Q_{*0} , що супроводжуються переходом молекули зі збудженого в основний стан, і формула (3.3), що визначає сумарний тунельний потік через молекулу S_{*0} . Часова еволюція інтегральних заселеностей молекулярних рівнів $P(\alpha; t)$ розраховувалася як розв'язок системи кінетичних рівнянь (2.34), де константи швидкостей перезарядки молекули мають вигляд (2.35). Початкові умови для заселеностей молекулярних рівнів отримані як розв'язок системи кінетичних рівнянь (2.34) за умов $\dot{P}(\alpha; t) = 0$ (1M2-система знаходиться у стаціонарному стані) та $k_f = 0$ (на початку опромінення молекули відсутнє). Враховуючи те, що за умови відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів, контактні швидкості переходів $K_{0-} \approx 0$ та $K_{0+} \approx 0$, маємо наступні значення для заселеностей молекулярних рівнів: $P(*; 0) \approx 0$, $P(+; 0) \approx 0$, $P(-; 0) \approx 0$ та $P(0; 0) \approx 1$. Ще раз зазначимо, що стрибкові та тунельні трансмісійні процеси відбуваються резонансним або нерезонансним чином в залежності від знаку певної трансмісійної щілини (2.25) та (2.26).

Графіки для струмів, які приведено далі, були обчислені за формулами (2.34), (3.1) – (3.3), а також (2.30), (2.31), (2.36) – (2.39), проте аналіз більшості результатів був проведений за допомогою аналітичних виразів. Останні були отримані для випадків, коли електронний перенос відбувається по окремому трансмісійному каналу. Для визначеності розглянемо випадок, коли енергія $E_- - E_F$ 1M2-системи більша ніж енергії E_* та $E_+ + E_F$ (випадки (а) та (с) на Рис. 3.2). Також ми вважаємо, що енергетична щілина ΔE_{-*} настільки велика, що заселеністю молекулярного стану M_- можна знехтувати. Це означає, що резонансний та нерезонансний режими формування фотоструму проходять за участю трьох молекулярних станів, M_0 , M_* та M_+ (див. ліву частину Рис. 3.1). Таким чином, зарядова трансмісія йде через канал, що відноситься до зарядженого молекулярного стану M_+ .

Для отримання аналітичного опису такого трансмісійного процесу покладаємо швидкість $K_{*-} \simeq 0$. У такому випадку розв'язок системи рівнянь (2.34) має вигляд

$$\begin{aligned} P(0;t) &\simeq P_0 + \frac{k_f}{k_1 k_2 (k_1 - k_2)} \times \left[k_2 (k_1 - \lambda_+ - K_{*+}) e^{-k_1 t} - k_1 (k_2 - \lambda_+ - K_{*+}) e^{-k_2 t} \right] \\ P(*;t) &\simeq P_* + \frac{k_f}{k_1 k_2 (k_1 - k_2)} \times \left[-k_2 (k_1 - \lambda_+) e^{-k_1 t} + k_1 (k_2 - \lambda_+) e^{-k_2 t} \right] \\ P(+;t) &\simeq P_+ + \frac{k_f K_{*+}}{k_1 k_2 (k_1 - k_2)} \times \left[k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right] \\ P(-;t) &\simeq 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Величини

$$\begin{aligned} P_0 &= (K_{*+} K_{+0} + k_d \lambda_+) / k_1 k_2 \\ P_+ &= k_f K_{*+} / k_1 k_2 \quad P_- = 0 \\ P_* &= k_f \lambda_+ / k_1 k_2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

є стаціонарними значеннями заселеностей молекулярних рівнів (при $t \neq 0$), а узагальнені константи швидкостей приймають вигляд

$$k_{1,2} = (1/2) \left[a \pm \sqrt{a^2 - 4b^2} \right] \quad (3.6)$$

Тут були введені наступні позначення $a = k_f + \lambda_+ + \lambda_*$, $b^2 = k_f (\lambda_+ + K_{*+}) + \lambda_* K_{+0} + 2k_d K_{*+}$, $\lambda_+ \equiv K_{+0} + 2K_{*+}$ та $\lambda_* \equiv K_{*+} + k_d$. Спираючись на вирази (3.1) – (3.4), можна отримати аналітичні вирази для стрибкових та для прямої тунельної компонент струму. Часова еволюція компонент струму цілком визначається узагальненими константами швидкостей k_1 та k_2 .

Очевидно, що формування скінченного фотоструму за умови відсутності прикладеної до системи різниці потенціалів можливе лише при асиметричній взаємодії молекули з першим та другим електродами. Така асиметрія може

бути наслідком неоднакової електронної густини на НОМО і LUMO (див. Рис. 2.1). Далі розглянемо випадок, коли $\Gamma_H^{(1)} > \Gamma_H^{(2)}$ і $\Gamma_L^{(2)} > \Gamma_L^{(1)}$. За таких умов фактор $\Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)}\Gamma_L^{(1)}$ є додатним, тому і стаціонарний фотострум буде додатним (електрони рухатимуться з електрода **1** на електрод **2**).

Далі будемо вважати, що фотострум формується за умов слабкої взаємодії молекули з електродами (параметри уширення мають значення $10^{-7} \dots 10^{-4}$ еВ) та за умов помірного оптичного збудження ($k_f = 10^{10} \text{ с}^{-1}$). Енергія оптичного збудження $\hbar\omega = E_* - E_0 = 1.6$ еВ. Усі інші параметри подано у таблиці 1.

Таблиця 3.1

Параметри НОМО-LUMO моделі¹

Рис.	ΔE_{+*}	ΔE_{-*}	$\Gamma_L^{(1)}$	$\Gamma_L^{(2)}$	$\Gamma_H^{(1)}$	$\Gamma_H^{(2)}$	$T, ^\circ\text{K}$
3.3	0.4	0.8	10^{-6}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	300
3.4	0.1	0.8	10^{-6}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	300
3.5	0.1	0.8	10^{-6}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	100
3.6	-0.1	0.8	10^{-7}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	300
3.7	0.8	-0.1	10^{-7}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	300
3.8	-0.1	-0.2	10^{-7}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	300

3.2 Нерезонансний режим зарядової трансмісії

На Рис. 3.3 – Рис. 3.5 представлено пряму тунельну та стрибкові компоненти перехідного фотоструму для випадку додатної трансмісійної щілини ΔE_{+*} . При порівнянні випадків на Рис. 3.4 і Рис. 3.5 наглядно видно залежність ефективності $M_* \rightarrow M_+$ переходу від теплової активації.

Примітка. Величини $\Delta E_{\pm*}$ та $\Gamma_\lambda^{(r)}$ приведено у електронвольтах

3.2.1 Випадок сильного нерезонансу

У випадку представленому на Рис. 3.3 величина трансмісійної щілини ΔE_{+*} досить значна, тому заселеність зарядженого молекулярного стану M_+ є низькою. Як наслідок, зарядова трансмісія йде в основному за тунельним шляхом, у той час як температурна активація зарядженого молекулярного стану M_+ (також як і стану M_-) є нехтовно малою (Рис. 3.2 випадки (a) і (b)). Для такого типу трансмісії тунельна компонента струму

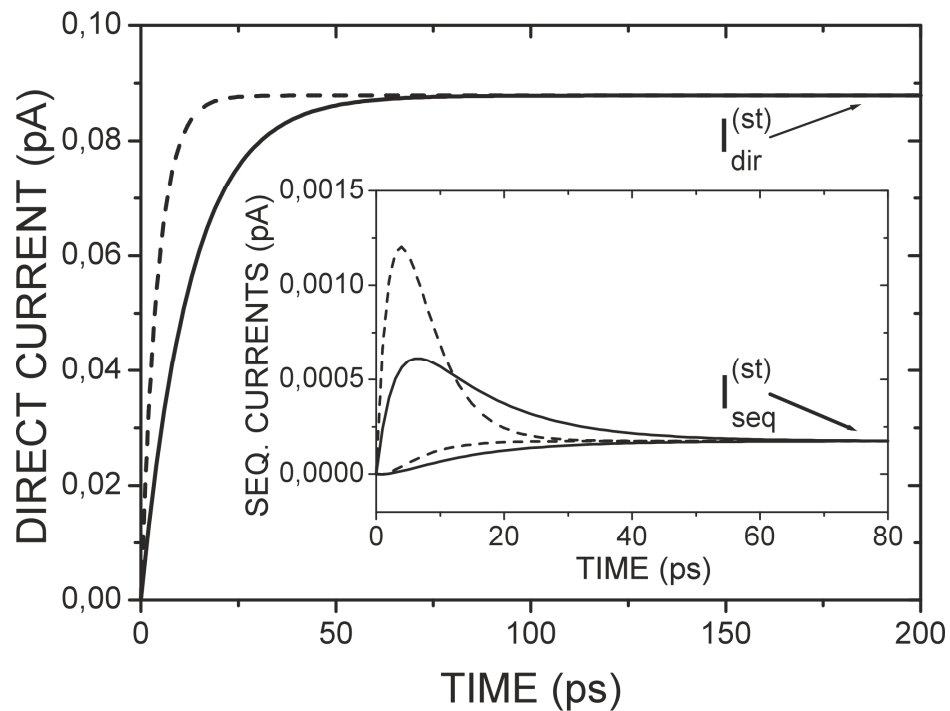


Рис. 3.3 Компоненти перехідного струму за умов сильного нерезонансу при різних значеннях інтенсивності оптичного збудження. Суцільні лінії: $k_f = 10^{10} \text{ с}^{-1}$; пунктирні лінії: $k_f = 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. На вставці стрибкові компоненти струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ (верхні криві) та $I_{seq}^{(2)}(t)$ (нижні криві).

набагато перевищує стрибкові компоненти (див. вставку на Рис. 3.3). Тому сумарний струм (2.8) приблизно співпадає з тунельною компонентою струму:

$$I_r(t) \approx I_{dir}(t) \approx I_{dir}^{(st)}(1 - e^{-t/\tau_{st}}) \quad (3.7)$$

Тут величина $\tau_{st} = k_{st}^{-1} = (k_f + k_d)^{-1}$ – характеристичний час еволюції фотоструму до свого стаціонарного значення

$$I_{dir}^{(st)} = I_0 \pi \hbar S_{*0} (k_f / k_{st}) \quad (3.8)$$

Величини S_{*0} , Q_{*0} та k_d визначаються за формулами (3.3), (2.38) та (2.36),

відповідно. Вираз для R має вигляд $R \approx (1/\pi) \left[(\Delta E_{+*})^{-1} + (\Delta E_{-*})^{-1} \right]$.

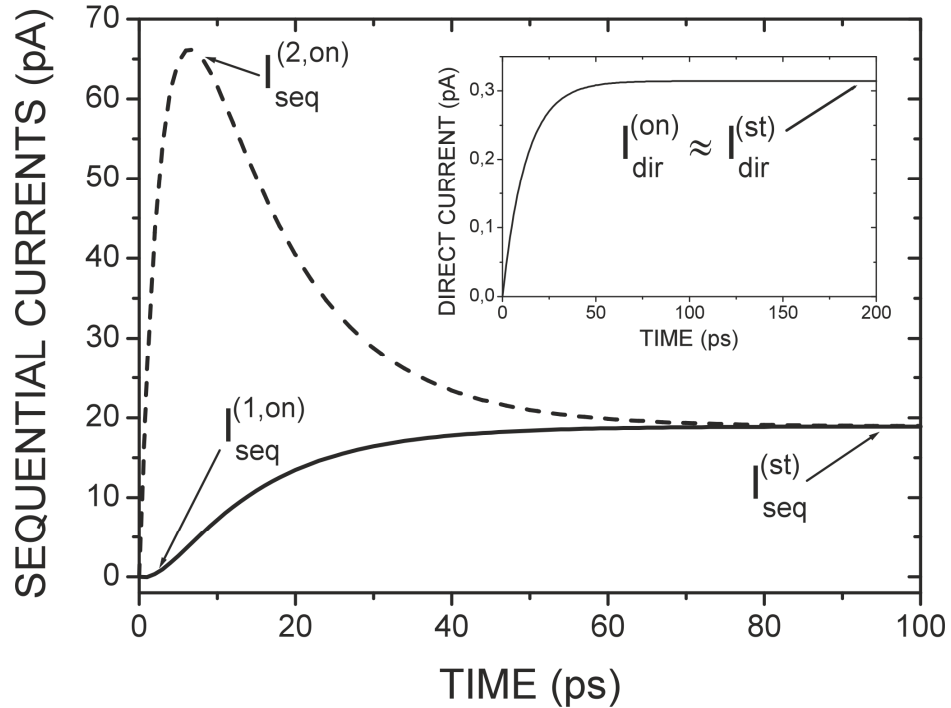


Рис. 3.4 Нерезонансний режим формування струму при малому значенні трансмісійної щілини ΔE_{+*}

Для нерезонансного режиму нерівність $k_f \gg Q_{*0}$ виконується з великою точністю. Як наслідок, залежність величини фотоструму від інтенсивності освітлення (а саме від величини k_f), проявляється лише у перехідній частині, у той час як стаціонарне значення фотоструму $I_{st} = I_{dir}^{(st)}$, стає незалежним від k_f (див. Рис. 3.3). Також, необхідно відмітити, що одноекспоненціальна кінетика добре описує трансферні процеси допоки заселеності заряджених молекулярних рівнів M_+ та M_- залишаються малими. У цьому випадку пряма тунельна компонента струму набагато більша за стрибкові компоненти.

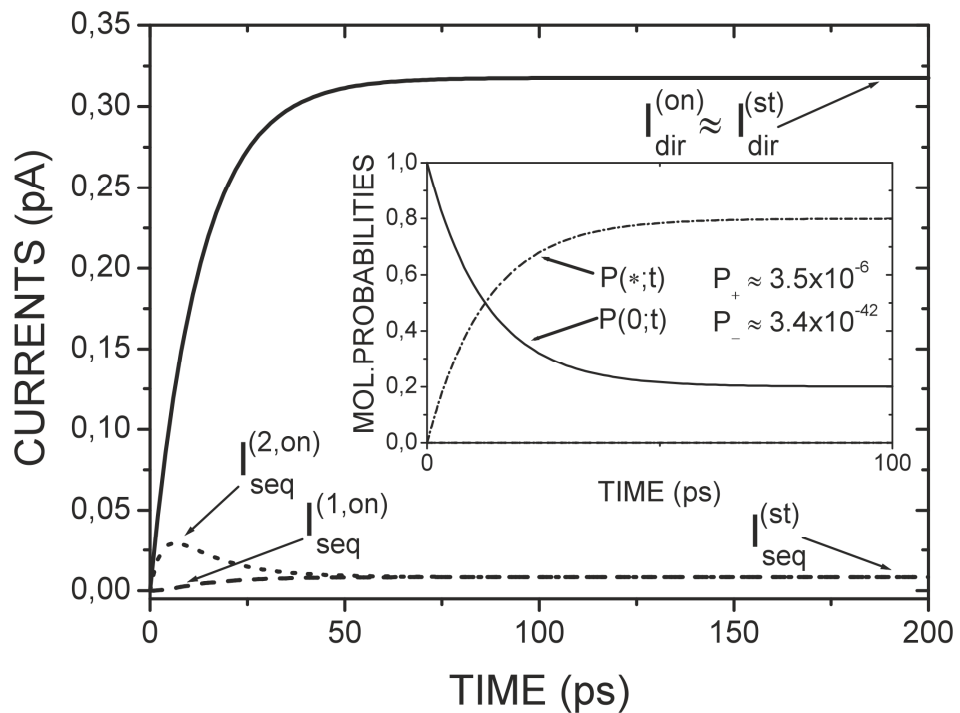


Рис. 3.5 Нерезонансний режим формування струму, що відбувається за участю зарядженого стану M_+ за низьких температур.

3.2.2 Одноканальний нерезонансний режим

На Рис. 3.4 – Рис. 3.5 показано як компоненти струму у 1M2-системі еволюціонують до своїх стаціонарних значень у випадку великого додатнього значення трансмісійної щілини ΔE_{-*} і додатного, але не настільки великого, значення трансмісійної щілини ΔE_{+*} . За таких умов стає можливою температурна активація стрибкових процесів $M_* \rightarrow M_+$ і вклад стрибкової компоненти у сумарний струм стає істотним. Як наслідок характер струму відповідає двоєкспоненціальній кінетиці. Порівнюючи Рис. 3.3 та Рис. 3.4 бачимо, що при однакових значеннях температури і параметрів уширення, але за меншого значення трансмісійної щілини ΔE_{+*} , електронна трансмісія вздовж стрибкового шляху стає набагато ефективнішою за трансмісію, яка відбувається за тунельним шляхом. Тому провідну роль у формування струму грає не тунельна компонента (як на Рис. 3.3), а стрибкова компонента струму (див. Рис. 3.4). Як наслідок сумарні струми $I_1(t) \approx I_{seq}^{(1)}(t)$ і

$I_2(t) \simeq I_{seq}^{(2)}(t)$ не співпадають на перехідних часах. Така поведінка струмів з'являється через асиметрію електронних стрибків між молекулою і першим та другим електродами. Порівнюючи Рис. 3.5 та Рис. 3.4 бачимо, що зменшення температури не впливає суттєвим чином на тунельну компоненту, проте призводить до сильного зменшення величини стрибкової компоненти.

Для подальшого розгляду перехідних струмів як у резонансному, так і у нерезонансному режимі будемо використовувати аналітичні вирази, що випливають із формул (3.1), (3.2) та (3.4). Для стрибкових компонент струму маємо

$$I_{seq}^{(r)}(t) = I_{seq}^{(st)} \left[1 - \frac{1}{k_1 - k_2} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right] + (-1)^r I_0 \pi \frac{k_f \Gamma_L^{(r)}}{k_1 - k_2} N(\Delta E_{+*}) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (3.9)$$

де величина

$$I_{seq}^{(st)} = I_0 \pi \frac{k_f}{\hbar k_1 k_2} (\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}) N(\Delta E_{+*}) \quad (3.10)$$

означає стаціонарне значення стрибкових компонент струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ та $I_{seq}^{(2)}(t)$.

Результати представлені на Рис. 3.4 та Рис. 3.5, були отримані при такій взаємодії молекули з електродами, при якій $k_1 \gg k_2$, де $k_1 \simeq k_f + k_d$ і $k_2 \simeq (1/\hbar) [\Gamma_L (2 - N(\Delta E_{+*})) + \Gamma_H]$. Виходячи з нерівності $k_1 \gg k_2$, швидка та повільна кінетичні фази часової еволюції є добре визначеними. Це дозволяє розрізняти струми $I_{seq}^{(1)}(t)$ та $I_{seq}^{(2)}(t)$. Швидка кінетична фаза відбувається за часів порядку k_1^{-1} і починається з моменту ввімкнення оптичного збудження молекули. Вона закінчується за часів $t \geq 5k_1^{-1}$ після чого часова залежність струму визначається повільною фазою

$$I_{seq}^{(r)}(t) \simeq I_{seq}^{(st)} (1 - e^{-t/\tau_{st}}) + I_{seq}^{(r,on)} e^{-t/\tau_{st}} \quad (3.11)$$

Тут $\tau_{st} = k_2^{-1}$ – характерний час, за який струм досягає свого стаціонарного значення. Вираз

$$I_{seq}^{(r,on)} = (-1)^r I_0 \pi \Gamma_L^{(r)} N(\Delta E_{+*}) \quad (3.12)$$

дає значення компоненти струму при $t \ll \tau_{st}$. Знак $I_{seq}^{(r,on)}$ визначається напрямом руху електронів з фотозбудженої молекули на r -й електрод. У розглянутому нами випадку трансмісійний канал пов'язаний із зарядженим молекулярним станом M_+ , тому трансмісійний процес $M_* \rightarrow M_+$ проходить за рахунок електрону, що залишає LUMO і захоплюється 1-м або 2-м електродом. На схемі (Рис. 3.1) цей перехід супроводжується стрибком електрону з LUMO на електрод **1** і характеризується константою швидкості переходу $K_{*+}^{(1)}$.

Для оцінки перехідної кінетики у 1M2-системі вводимо величину

$$\eta_{seq}^{(r)} = \left| I_{seq}^{(r,on)} \right| / I_{seq}^{(st)} \quad (3.13)$$

Вона показує наскільки, сильно пікові значення стрибкової компоненти струму відрізняються від своїх стаціонарних значень при умові наявності оптичного збудження молекули. Дана величина може бути великою за умови великої різниці між значеннями параметрів уширення. Наприклад, для випадку $\Gamma_H^{(1)} \gg \Gamma_H^{(2)}$ і $\Gamma_L^{(2)} \gg \Gamma_L^{(1)}$ будемо мати $\Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)}\Gamma_L^{(1)} \approx \Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)}$. Таким чином якщо, наприклад, $\Gamma_H^{(1)} = 0.1\Gamma_L^{(2)}$, то $\eta^{(r)} \simeq (\Gamma_L^{(r)} / \Gamma_H^{(1)}) (2 - N(\Delta E_{+*}))$ і тому $\left| I_{seq}^{(1,on)} \right| \ll I_{seq}^{(st)}$, проте $I_{seq}^{(2,on)} \gg I_{seq}^{(st)}$ (див. Рис. 3.4).

Поведінка прямої тунельної компоненти струму протягом повільної кінетичної фази визначається виразом

$$I_{dir}(t) \simeq I_{dir}^{(st)} (1 - e^{-t/\tau_{st}}) + I_{dir}^{(on)} e^{-t/\tau_{st}} \quad (3.14)$$

Обидві компоненти цього виразу:

$$I_{dir}^{(st)} = I_0 \pi \hbar S_{*0} \left[1 - \frac{\Gamma_L}{\hbar k_2} N(\Delta E_{+*}) \right] \quad (3.15)$$

та

$$I_{dir}^{(on)} = I_0 \pi \hbar S_{*0} \quad (3.16)$$

являють собою стаціонарне і пікове значення тунельної компоненти струму, відповідно. Основна відмінність між тунельною компонентою і стрибковими компонентами струму полягає у наступному: за нерезонансного режиму електронного трансферу (тобто при $N(\Delta E_{+*}) \ll 1$) максимальне значення прямого тунельного струму ввімкнення співпадає з його стаціонарним значенням $I_{dir}^{(on)} \simeq I_{dir}^{(st)}$. Отже, для тунельної компоненти струму зміни протягом повільної кінетичної фази не спостерігаються, а часова еволюція визначається швидкою одноекспоненціальною кінетикою (див. Рис. 3.3 та Рис. 3.5). Така поведінка пов'язана з малою заселеністю заряджених молекулярних станів. Необхідно зазначити, що за нерезонансного режиму поява великих струмів ввімкнення (порівняно з їх стаціонарними значеннями) може бути пов'язана лише з стрибковою компонентою струму (це наочно видно при порівнянні графіків на Рис. 3.3 та Рис. 3.5 з Рис. 3.4).

3.3 Резонансний режим зарядової трансмісії

Резонансний режим зарядової трансмісії формується за умови, коли трансмісійні щілини ΔE_{+*} та/або ΔE_{-*} стають від'ємними. Часова еволюція компонент струмів, що формуються при резонансному режимі, показана на Рис. 3.6 – Рис. 3.8. Інтенсивність освітлення молекули взято такою самою, як і для випадку нерезонансного режиму, що був розглянутий вище.

3.3.1 Одноканальний резонансний режим

Одноканальний резонансний режим має місце, якщо виконуються умови $E_* > E_+ + E_F$ або $E_* + E_F > E_-$. За таких умов стають від'ємними

трансмісійні щілини $\Delta E_{+*} < 0$ або $\Delta E_{-*} < 0$ відповідно (випадки (с) та (d) на Рис. 3.2). З фізичної точки зору випадки $\Delta E_{+*} < 0, \Delta E_{-*} > 0$ та $\Delta E_{+*} > 0, \Delta E_{-*} < 0$ не відрізняються один від одного. Тому, без обмеження загальності, для конкретики розглянемо випадок (с) Рис. 3.2. Як і для випадку нерезонансного

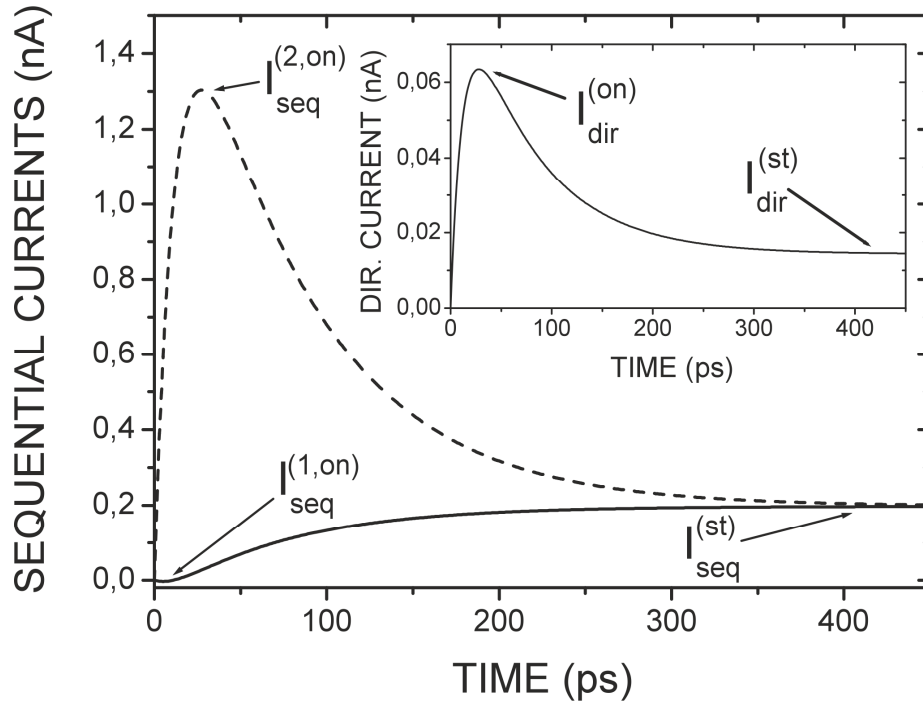


Рис. 3.6 Одноканальний резонансний режим за участі зарядженого молекулярного стану M_+ (трансмісійна щілина ΔE_{+*} від’ємна). Основний вклад в сумарний струм вносить стрибова компонента.

режиму, у випадку резонансного режиму швидка і повільна кінетичні фази добре виокремлюються. Відповідно, релаксація компонент струмів до своїх стаціонарних значень описується виразами (3.11) – (3.16), у яких тепер береться значення трансмісійної щілини $\Delta E_{+*} < 0$, і тому

$$S_{*0} = \frac{1}{\hbar \Gamma_L} \left(\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)} \right)$$

$$Q_{*0} = \frac{1}{\hbar \Gamma_L} \left(\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} + \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)} \right)$$
(3.17)

При порівнянні Рис. 3.4 та Рис. 3.6 видно, що зміна знаку трансмісійної щілини з позитивної величини ($\Delta E_{+*} = 0.1$ eV) на негативну ($\Delta E_{+*} = -0.1$ eV)

викликає значне збільшення стрибкових та тунельної компонент струму, не дивлячись навіть на те, що значення параметрів уширення беруться меншими ніж їх відповідні значення, які бралися за нерезонансних ($\Delta E_{+*} > 0$) умов. У той же

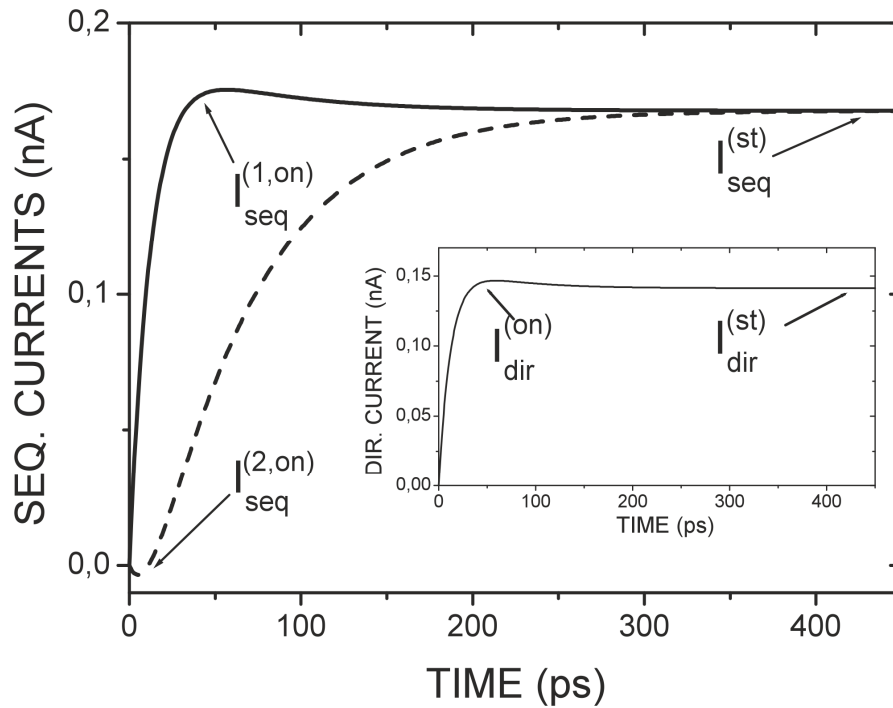


Рис. 3.7 Одноканальний резонансний режим за участю зарядженого молекулярного стану M_- (трансмійсна щілина ΔE_{-*} від'ємна).

час значення відношення (3.13) між струмом ввімкнення і стаціонарним струмом стрибкової компоненти зберігається незмінним. У випадку резонансного режиму можна ввести подібне відношення і для прямої тунельної компоненти струму

$$\eta_{dir} = I_{dir}^{(on)} / I_{dir}^{(st)} \quad (3.18)$$

Враховуючи вирази (3.15) і (3.16), маємо $\eta_{dir} = \Gamma_L / \Gamma_H$. Якщо взяти співвідношення між параметрами уширення таке саме, яке було використано для побудови графіку на Рис. 3.4, то отримаємо $\eta_{dir} \approx \Gamma_L^{(2)} / \Gamma_H^{(1)} \sim 10$, що у свою чергу добре співвідноситься із результатом, зображеним на Рис. 3.6. Даний результат відповідає процесу формування струму через канал, який пов'язаний із зарядженим молекулярним станом M_+ . Цей канал складається з

двох трансмісійних шляхів, зображених на Рис. 3.1, лівий стрибковий шлях ($M_* \rightarrow M_+ \rightarrow M_0$) та прямий тунельний шлях ($M_* \rightarrow M_0$). Аналогічно можна розглянути формування струму, коли трансмісія йде через канал, пов'язаний із зарядженим молекулярним станом M_- (правий стрибковий шлях $M_* \rightarrow M_- \rightarrow M_0$ та $M_* \rightarrow M_0$). Нагадаємо, що дистанційні константи швидкості $Q_{*0}^{(12)}$ і $Q_{*0}^{(21)}$ визначаються обома зарядженими молекулярними станами M_+ та M_- . Для отримання відповідних аналітичних виразів ми повинні покласти $K_{+*} = 0$ у формулах (3.1), (3.2) та (2.34). Дані результати в аналітичній формі впливають з виразів (3.4) та (3.16), якщо в них замінити $K_{-(0)}$ і $K_{*(0)-}$ на $K_{+*(0)}$ і $K_{*(0)+}$, відповідно. З представлених на Рис. 3.7 результатів видно, що за умов, коли процес йде із залученням зарядженого молекулярного стану M_- , величина тунельної компоненти струму стає співвимірною з величиною стрибкової компоненти (співвідношення між уширеннями молекулярних рівнів взяті такі як і на Рис. 3.6). Оскільки у такому випадку швидка фаза зарядового переносу пов'язана із стрибком електрону з електроду на НОМО, то максимальні значення стрибкової компоненти струму менші, ніж відповідні значення, які представлені на Рис. 3.6, в силу умови $\Gamma_H^{(1)} < \Gamma_L^{(2)}$.

3.3.2 Двоканальний резонансний режим

Двоканальний резонансний режим реалізується у випадку, коли обидва заряджені молекулярні стани M_+ та M_- приймають участь у процесі трансферу електронів. Така ситуація має місце, коли відповідні трансмісійні щілини ΔE_{+*} та ΔE_{-*} стають від'ємними (випадки (e) та (f) на Рис. 3.2). За двоканального резонансного режиму, як лівий, так і правий трансферні канали, що зображені на Рис. 3.1, дають співвимірні внески у формування струму. Часова еволюція компонент струму описується загальними виразами для струмів (3.1) та (3.2) і системою кінетичних рівнянь (2.34). На Рис. 3.8

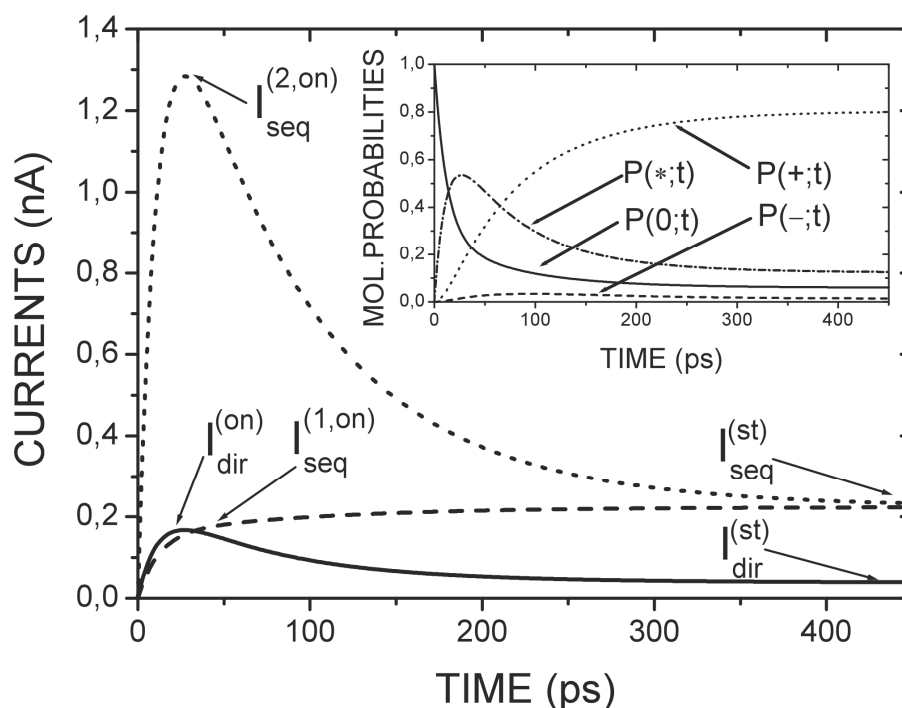


Рис. 3.8 Двоканальний резонансний режим суттєво не відрізняється від одноканального. Еволюція струмів повторює еволюцію заселеностей молекулярних станів (на вставці).

зображено часову еволюцію компонент струму для випадку двоканального резонансного режиму. З графіку видно, що під час реалізації двоканального резонансного режиму у поведінці компонент струму не з'являється ніяких нових особливостей порівняно з випадком одноканального резонансу. На вставці Рис. 3.8 показано часову еволюцію заселеностей молекулярних рівнів. Як видно, швидка фаза часової еволюції повністю відповідає кінетиці зростання заселеності збудженого молекулярного стану M_* . Повільна фаза відображає кінетику зростання заселеності заряджених станів M_+ та M_- , що відбувається за рахунок зменшення заселеності оптично збудженого стану M_* . Зменшення заселеності збудженого стану M_* незначне при нерезонансному режимі електронної трансмісії, але за резонансного режиму стає яскраво вираженим.

3.4 Висновки

У даному розділі було проведено детальний аналіз часової еволюції формування оптично індукованого струму у молекулярній 1M2-системі. Було показано, що часова еволюція загального фотоструму регулюється заселеностями молекулярних рівнів $P(\alpha; t)$, що входять у вирази (3.1) та (3.2). Останні у свою чергу розвиваються за рахунок кінетичних швидкостей (2.34).

Ефективність кожного з шляхів визначається значенням відповідної трансмісійної щілини ΔE_{α^*} , ($\alpha = +, -$). Якщо ΔE_{α^*} додатне, то електронна трансмісія за M_α -м каналом йде у нерезонансному режимі, тоді як для від'ємних ΔE_{α^*} струм формується у резонансному режимі. У резонансному режимі величини стрибкових і тунельної компоненти струму є суттєво більшими ніж величини тих самих компонент, що формуються при нерезонансному режимі зарядового переносу (це видно при порівнянні графіків на Рис. 3.6 та Рис. 3.7 з графіками на Рис. 3.3 та Рис. 3.4). У рамках НОМО-LUMO моделі напрямок електронного струму визначається фактором $\Lambda_{HL} = \Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)}\Gamma_L^{(1)}$, який відображає відмінність між міжелектродними електронними потоками $12 \rightarrow 1^+2^-$ та $1^-2^+ \leftarrow 12$. Було показано, що формування направленого потоку електронів можливе лише за умов асиметричного контакту молекули з електродами.

У випадках, коли відмінність між значеннями параметрів уширення $\Gamma_\lambda^{(r)}$ стає великою, спостерігається характерний кінетичний ефект у перехідній поведінці фотоструму. Пікові значення компонент струму стають набагато (приблизно на порядок) більшими за свої стаціонарні значення. Фізична причина цього ефекту полягає у тому, що фотозбудження молекули (процес $M_0 \rightarrow M_*$) ініціює процес молекулярної перезарядки (схеми на

Рис. 2.4 та Рис. 3.1). Перезарядка є результатом переходу електрона з молекули на один з електродів (процес $M_* \rightarrow M_+$) або переходом з електроду на молекулу (процес $M_* \rightarrow M_-$). Такі оптично індуковані переходи електронів формують початкову швидку фазу електронної трансмісії, яку можна спостерігати на графіках часової еволюції стрибкових компонент струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ та $I_{seq}^{(2)}(t)$. Молекулярна перезарядка характеризується контактними (стрибковими) константами швидкості. У випадку, коли характерний час перезарядки набагато менший за характерний час τ_{st} встановлення стаціонарного струму, максимальні значення перехідних струмів можуть ставати приблизно на порядок більшими порівняно з величиною стаціонарного струму (для прикладу можна порівняти графіки на Рис. 3.6 та Рис. 3.8).

Експериментальне дослідження перехідних фотострумів дозволить уточнити деталі контактних (молекула–електрод) та дистанційних (електрод–електрод) трансферних процесів у молекулярних системах типу молекулярного діода. У даному розділі показано, що задля досягнення найбільш ефективного формування фотоструму у таких системах енергія фотона $\hbar\omega = E_* - E_0$ повина перевищувати значення енергетичних щілин ΔE_{-0} та/або ΔE_{+0} (Рис. 2.3). Така ситуація відповідає взаємному розташуванню енергетичних рівнів у 1M2-системі, що зображені на Рис. 3.2 випадки (с) – (f).

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ФОРМУВАННЯ ФОТОСТРУМУ У МОЛЕКУЛЯРНОМУ ФОТОДІОДІ

У попередньому розділі нами було побудовано теорію формування фотоструму, за допомогою якої було описано процес формування перехідних фотострумів у молекулярному фотодіоді з моменту ввімкнення оптичного збудження молекули до моменту формування стаціонарного фотоструму. Проте, дана теорія не враховувала обмінної взаємодії між неспареними електронами, які знаходяться на різних МО (на НОМО і LUMO). Дійсно, на практиці для багатьох типів молекул енергії синглетного та триплетних збуджених молекулярних станів мають близькі значення, а отже для таких систем обмінною взаємодією між електронами можна знехтувати. Проте у деяких фотохромних молекулах енергії триплетних збуджених станів можуть знаходитися на десяті долі електронвольта нижче за енергію синглетного збудженого стану [158]. Таке розщеплення молекулярних рівнів виникає саме завдяки наявності сильної обмінної взаємодії між неспареними електронами, що утворюють синглетний та триплетні стани. Отже, для таких випадків вже не можна застосовувати теорію, яка не враховує обмінної взаємодії між електронами.

У даному розділі побудована теорія, що враховує обмінну взаємодію між неспареними електронами, які знаходяться на різних МО. Показано, що за таких умов виникають принципово нові ефекти у формуванні фотоструму за рахунок того, що триплетний збуджений стан починає відігравати роль кінетичної пастки для зарядів, що переносяться.

4.1 Врахування обмінної взаємодії у НОМО-LUMO моделі

Для побудови теорії, яка враховує обмінну взаємодію між неспареними електронами, що знаходяться на НОМО і LUMO, треба внести певні зміни у гамільтоніан (2.1). Оскільки необхідно врахувати обмінну взаємодію електронів, що знаходяться на молекулі, то зміни будуть стосуватися лише молекулярного доданку H_m повного гамільтоніану системи. У НОМО-LUMO моделі молекулярний гамільтоніан (2.19) після врахування обмінної взаємодії набуде вигляду

$$H_m = \sum_{\lambda} \left[\sum_{\sigma} (\varepsilon_{\lambda\sigma} + U_{\lambda} \hat{n}_{\lambda,-\sigma}) \hat{n}_{\lambda,\sigma} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda} (U_{\lambda\lambda'} \hat{n}_{\lambda} \hat{n}_{\lambda'} - J_{\lambda\lambda'} \hat{\mathbf{s}}_{\lambda} \hat{\mathbf{s}}_{\lambda'}) \right] \quad (4.1)$$

Тут, як і раніше $\varepsilon_{\lambda\sigma}$ – енергія електрону на λ -тій МО, параметри U_{λ} та $U_{\lambda\lambda'}$ визначають кулонівське відштовхування між електронами, що займають одну та різні МО, відповідно. Оператор числа електронів, які знаходяться на λ -й МО і мають проекцію спіну σ , має вигляд $\hat{n}_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda\sigma}$ (тут $a_{\lambda\sigma}^+$ та $a_{\lambda\sigma}$ оператори народження та знищення, відповідно), а оператор $\hat{n}_{\lambda} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{\lambda\sigma}$ є оператором повного числа електронів, які знаходяться на λ -й МО. Врахування обмінної взаємодії між неспареними електронами, що знаходяться на різних МО, відбувається за рахунок параметру $J_{\lambda\lambda'}$. Спіновий оператор електрону, що знаходиться на λ -й МО, позначено як $\hat{\mathbf{s}}_{\lambda}$.

Наявність обмінної взаємодії призводить до розщеплення енергії збудженого нейтрального молекулярного стану з енергією E_* на енергії E_S та E_T , що відповідають збудженим синглетному $M_*(S)$ та триплетним $M_*(T_m)$ молекулярним станам (тут $m=0, \pm 1$ – проекція спіну), відповідно. Оскільки, як і раніше, ми розглядаємо систему за умови відсутності

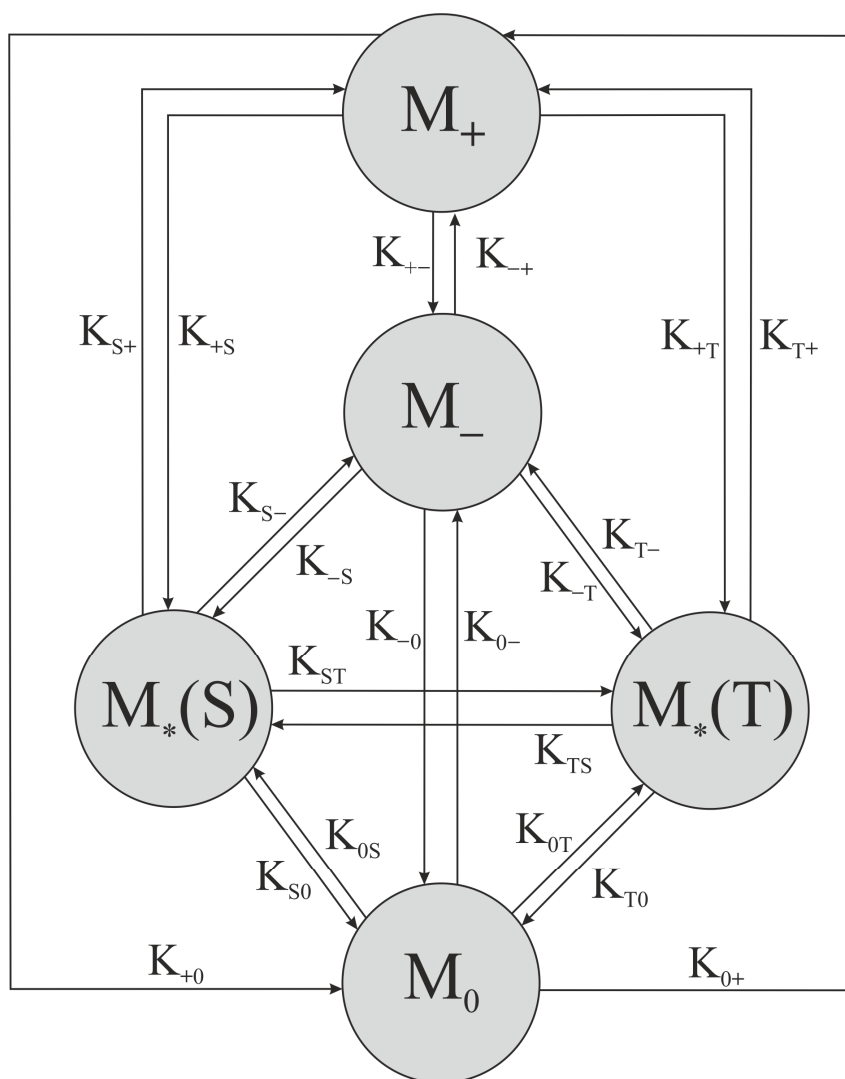


Рис. 4.1 Схема кінетичних процесів, що відбуваються у молекулярному фотодіоді, в рамках HOMO-LUMO моделі при урахуванні обмінної взаємодії.

зовнішнього магнітного поля, то молекулярний стан $M_*(T_m)$ є тричі виродженим по проекції спіну. Проте за таких умов у формуванні струму через молекулу будуть приймати участь п'ять молекулярних станів, а саме: нейтральні – основний M_0 та збуджені синглетний $M_*(S)$ і триплетні $M_*(T_m)$ стани; заряджені – M_+ та M_- стани. Зазвичай оптичне збудження переводить нейтральну молекулу із її основного стану M_0 (який за відсутності у фотохромних органічних молекулах іонів металів у більшості випадків має нульовий спін) у збуджений синглетний стан $M_*(S)$. Швидкість оптичних переходів із основного у триплетні стани $M_*(T_m)$ на

шість порядків менша за швидкість переходу із основного у синглетний збуджений стан $M_*(S)$, а отже такі переходи не відіграють суттєвої ролі. Якщо молекула не взаємодіє з електродами, то синглетний збуджений стан $M_*(S)$ може розпадатися або за рахунок зворотного переходу у основний стан, під час якого молекула випромінює фотон, або за рахунок переходу у триплетний стан $M_*(T_m)$. Якщо молекула взаємодіє з електродами, то збуджені стани $M_*(S)$ та $M_*(T_m)$ можуть трансформуватися у заряджені стани M_+ та M_- шляхом стрибку електрона з молекули на один з електродів, або стрибку електрона з електрода на молекулу, відповідно.

Оскільки у випадку врахування обмінної взаємодії змінився набір молекулярних станів, що приймають участь у формуванні струму через молекулу, то необхідно модернізувати систему кінетичних рівнянь (2.34). Як і раніше ми можемо використовувати інтегральні молекулярні заселеності $P(0;t) \equiv P(M_0;t)$, $P(S;t) \equiv P(M_*(S);t)$, $P(T;t) \equiv \sum_m P(M_*(T_m);t)$, $P(+;t) \equiv \sum_{\sigma_H} P(M_+(\sigma_H);t)$ і $P(-;t) \equiv \sum_{\sigma_L} P(M_-(\sigma_L);t)$. Ці заселеності визначають вірогідність знаходження молекули у своїх нейтральних та заряджених станах з відповідними енергіями E_0 , E_S , E_T , E_+ та E_- . Для часової еволюції заселеностей молекулярних рівнів маємо систему кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} \dot{P}(0;t) = & - \left(K_{0S} + 3K_{0T} + 2 \sum_{\nu=\pm} K_{0\nu} \right) P(0;t) + \\ & + \sum_{j=S,T} K_{j0} P(j;t) + \sum_{\nu=\pm} K_{\nu 0} P(\nu;t) \\ \dot{P}(S;t) = & - \left(K_{S0} + 3K_{ST} + \sum_{\nu=\pm} K_{S\nu} \right) P(S;t) + \\ & + K_{0S} P(0;t) + K_{TS} P(T;t) + (1/2) \sum_{\nu=\pm} K_{\nu S} P(\nu;t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{P}(T;t) &= -\left(K_{T0} + K_{TS} + \sum_{v=\pm} K_{Tv}\right)P(T;t) + 3K_{0T}P(0;t) + \\
&\quad + 3K_{ST}P(S;t) + (3/2)\sum_{v=\pm} K_{vT}P(v;t) \\
\dot{P}(+;t) &= -(K_{+0} + (1/2)K_{+S} + (3/2)K_{+T} + 2K_{+-})P(+;t) + \\
&\quad + 2K_{0+}P(0;t) + \sum_{j=S,T} K_{j+}P(j;t) + 2K_{-+}P(-;t) \\
\dot{P}(-;t) &= -(K_{-0} + (1/2)K_{-S} + (3/2)K_{-T} + 2K_{-+})P(-;t) + \\
&\quad + 2K_{0-}P(0;t) + \sum_{j=S,T} K_{j-}P(j;t) + 2K_{+-}P(+;t)
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Коефіцієнти 2, 3, $(1/2)$, $(3/2)$ біля відповідних констант швидкостей відображають трикратне виродження триплетного збудженого молекулярного стану і двократне виродження зарядових молекулярних станів. Можливі процеси переходів між молекулярними станами схематично зображені на Рис. 4.1.

При розв'язанні системи кінетичних рівнянь (4.2) необхідно врахувати умову нормування (2.15), яка має вигляд

$$P(0;t) + \sum_{j=S,T} P(j;t) + \sum_{v=\pm} P(v;t) = 1 \tag{4.3}$$

У системі (4.2) величини $K_{j\pm} = \sum_r K_{j\pm}^{(r)}$, $K_{\pm j} = \sum_r K_{\pm j}^{(r)}$, $K_{+-} = \sum_r \chi_{M_+ \rightarrow M_-}^{(r)}$ і $K_{-+} = \sum_r \chi_{M_- \rightarrow M_+}^{(r)}$ ($j = S, T$) означають константи швидкості, які характеризують одно- і двоелектронні молекулярні переходи, відповідно. Внутрішньомолекулярні переходи характеризуються трансферними швидкостями $K_{0j} = k_f^{(j)} + Q_{0j}$ та $K_{j0} = k_d^{(j)} + Q_{j0}$ ($j = S, T$), а також $K_{ST} = k_{ST}^{(i)} + Q_{ST}$ та $K_{TS} = k_{TS}^{(i)} + Q_{TS}$. Швидкість збудження та швидкість дегенерації збуджених станів ($k_f^{(j)}$ та $k_d^{(j)}$, відповідно) виникають внаслідок взаємодії молекули з зовнішнім ЕМП, у той час як швидкості $k_{ST}^{(i)}$ та $k_{TS}^{(i)}$ пов'язані з внутрішньомолекулярними спин-орбітальною та/або спин-

спіновою взаємодіями. Трансферні швидкості $Q_{0j} = \sum_r \chi_{M_0 \rightarrow M_*(j)}^{(r)}$, $Q_{j0} = \sum_r \chi_{M_*(j) \rightarrow M_0}^{(r)}$, $Q_{TS} = \sum_r \chi_{M_*(T) \rightarrow M_*(S)}^{(r)}$ та $Q_{ST} = \sum_r \chi_{M_*(S) \rightarrow M_*(T)}^{(r)}$, характеризують внутрішньомолекулярні переходи і зумовлені взаємодією молекули з електродами (2.4).

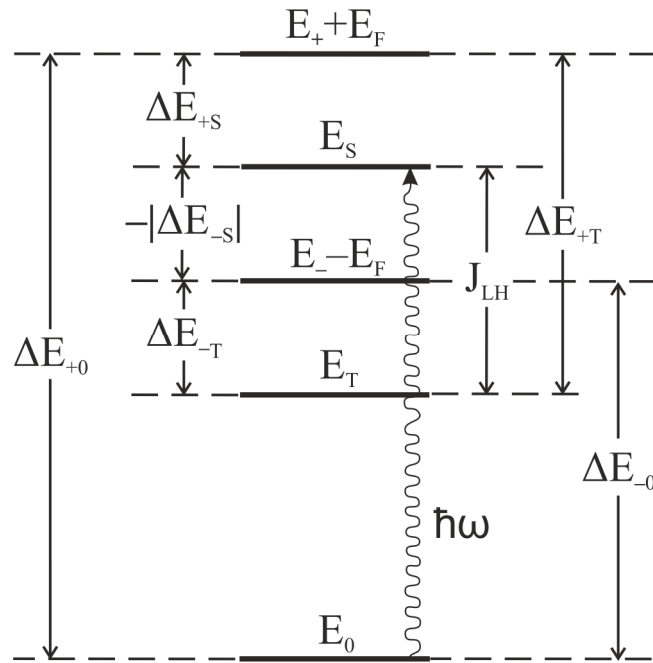


Рис. 4.2 Трансмісійні щілини у 1M2-системі.

У рамках НОМО-LUMO моделі, використовуючи гамільтоніан (2.1) – (2.5) з урахуванням модернізованого молекулярного гамільтоніану (4.1) у наближенні широких зон, отримуємо наступні вирази для констант швидкостей одноелектронних процесів зарядки і розрядки молекули

$$\begin{aligned} K_{+j} &= (\Gamma_L/\hbar) [1 - N(\Delta E_{+j})], & K_{+0} &\approx \Gamma_H/\hbar \\ K_{j-} &= (\Gamma_H/\hbar) N(\Delta E_{-j}), & K_{0-} &\approx 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

та

$$\begin{aligned} K_{-j} &= (\Gamma_H/\hbar) [1 - N(\Delta E_{-j})], & K_{-0} &\approx \Gamma_L/\hbar \\ K_{j+} &= (\Gamma_L/\hbar) N(\Delta E_{+j}), & K_{0+} &\approx 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

відповідно. У виразах (4.4) та (4.5) величини $\Gamma_\lambda = \sum_r \Gamma_\lambda^{(r)}$ визначаються виразами (2.23), а функція розподілу $N(\Delta E_{vj})$ визначається виразом (2.24).

Трансмісійні щілини, представлені на Рис. 4.2, визначаються виразами

$$\Delta E_{+j} = (E_+ + E_F) - E_j, \quad \Delta E_{-j} = E_- - (E_j + E_F) \quad (4.6)$$

де E_F – енергія Фермі, що є однаковою для обох електродів (у нашій задачі).

Фізичним змістом трансмісійних щілин $\Delta E_{+j} = E(1^- M_+ 2) - E(1 M_*(j) 2) = \Delta E(1 M_+ 2^-) - E(1 M_*(j) 2)$ та $\Delta E_{-j} = E(1^+ M_- 2) - E(1 M_*(j) 2) = \Delta E(1 M_- 2^+) - E(1 M_*(j) 2)$ є різниця між енергіями 1M2-системи у заряджених та збуджених станах. Відповідними енергіями є $E(1 M_*(j) 2)$ (енергія нейтральної молекули у $M_*(j)$ -му збудженому стані), $E(1^- M_+ 2) = E(1 M_+ 2^-)$ (молекула позитивно заряджена; електрон, що переноситься, знаходиться на рівні Фермі одного з ідентичних металевих електродів), $E(1^+ M_- 2) = E(1 M_- 2^+)$ (електрон, що переноситься, залишив рівень Фермі і знаходиться на молекулі). Відповідно до молекулярного гамільтоніану (4.1) енергії молекули $E(M(N)) = E_0, E_j, E_v$ ($j = S, T; v = +, -$) визначаються величинами $\varepsilon_H, \varepsilon_L, U_H, U_{HL}$ та J_{HL} . Таким чином, в рамках НОМО-LUMO моделі маємо $\Delta E_{\pm S} = \Delta E_{\pm*}$ та $\Delta E_{\pm T} = \Delta E_{\pm*} + J_{HL}$, де $\Delta E_{+*} = E_F - (\varepsilon_L + U_{HL} + (3/4)J_{HL})$ та $\Delta E_{-*} = (\varepsilon_H + U_H + U_{HL} + (3/4)J_{HL}) - E_F$.

Окрім констант контактних швидкостей переходів (4.4) і (4.5), параметри уширення також визначають як константи швидкостей переходів двоелектронної перезарядки молекули, так і константи швидкостей внутрішньомолекулярних переходів, що пов'язані із взаємодією молекули з електродами. Маємо відповідні вирази для констант швидкостей переходів:

$$\begin{aligned}
K_{vv'} &= \frac{1}{\pi\hbar} \sum_{r,r'} F_{vv'}^{(rr')}, \quad (v' \neq v = +, -) \\
F_{vv'}^{(rr')} &= (\delta_{v,+} \delta_{\lambda,H} \delta_{v',-} \delta_{\lambda',L} + \delta_{v,-} \delta_{\lambda,L} \delta_{v',+} \delta_{\lambda',H}) \times \\
&\times \left\{ \frac{\Gamma_{\lambda}^{(r)} \Gamma_{\lambda'}^{(r')}}{\Gamma_0} (\phi_{v0} - \phi_{v'0}) + \frac{\Gamma_{\lambda'}^{(r)} \Gamma_{\lambda}^{(r')}}{\Gamma_*} \left[\frac{1}{4} (\phi_{vS} - \phi_{v'S}) + \frac{3}{4} (\phi_{vT} - \phi_{v'T}) \right] \right\} \times \\
&\times \theta(\Delta E_{v0} - \Delta E_{v'0})
\end{aligned} \tag{4.7}$$

та

$$\begin{aligned}
Q_{jj'} &= \frac{1}{\pi\hbar} \left\{ \frac{\Gamma_L^2}{\Gamma_+} (\phi_{+j'} - \phi_{+j}) + \frac{\Gamma_H^2}{\Gamma_-} (\phi_{-j'} - \phi_{-j}) \right\} \theta(E_j - E_{j'}) \\
&\quad (j' \neq j = S, T)
\end{aligned} \tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}
Q_{j0} &= \frac{1}{\pi\hbar} \Gamma_H \Gamma_L \sum_{v=+,-} \Gamma_v^{-1} (\phi_{v0} - \phi_{vj}) \\
Q_{0j} &= 0, \quad (j = S, T)
\end{aligned} \tag{4.9}$$

у виразах (4.7) – (4.9) $\theta(x)$ – тета функція, $\Gamma_0 = 2 \sum_r (\Gamma_H^{(r)} + \Gamma_L^{(r)})$,

$\Gamma_* = \Gamma_S = \Gamma_T = \sum_r (\Gamma_H^{(r)} + \Gamma_L^{(r)})$, $\Gamma_+ = \sum_r (\Gamma_H^{(r)} + 2\Gamma_L^{(r)})$, $\Gamma_- = \sum_r (\Gamma_L^{(r)} + 2\Gamma_H^{(r)})$, а

також введено позначення

$$\begin{aligned}
\phi_{vj} &= \arctan \left(\frac{\Delta E_{vj}}{2\Gamma_j} \right) \approx \frac{\pi}{2} \left[\frac{\Delta E_{vj}}{|\Delta E_{vj}|} - \frac{\Gamma_j}{\pi \Delta E_{vj}} \right] \\
\phi_{vj} &= \arctan \left(\frac{\Delta E_{vj}}{2\Gamma_v} \right) \approx \frac{\pi}{2} \left[\frac{\Delta E_{vj}}{|\Delta E_{vj}|} - \frac{\Gamma_v}{\pi \Delta E_{vj}} \right]
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Для визначення решти констант швидкостей приймаємо до уваги, що оптичне збудження молекули пов'язане лише з синглет-синглетним переходом $M_0 \rightarrow M_*(S)$, у той час як інтенсивність магнітно-дипольного переходу $M_0 \rightarrow M_*(T_m)$ нехтовно мала. Тому у системі кінетичних рівнянь (4.2) можна покласти $K_{0S} = k_f$, $K_{0T} \approx 0$, $K_{S0} = k_f + Q_{S0}$, $K_{T0} \approx Q_{T0}$. (За відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів, переходи

$M_0 \rightarrow M_*(S), M_*(T_m), M_+, M_-$, спричинені взаємодією молекули з електродами, не відбуваються).

НОМО-LUMO модель дозволяє знайти конкретні вирази для компонент струмів (2.9) та (2.12). Для 1М2-системи у випадку відсутності прикладеної різниці потенціалів маємо для стрибкової компоненти струму

$$I_{seq}^{(r)}(t) = (-1)^{r+1} I_0 \pi \hbar \left\{ \left[\sum_{j=S,T} K_{j-}^{(r)} P(j;t) + \left(K_{+0}^{(r)} + (1/2) K_{+S}^{(r)} + (3/2) K_{+T}^{(r)} + 2R_{+-}^{(r)} \right) P(+;t) \right] - \right. \\ \left. - \left[\sum_{j=S,T} K_{j+}^{(r)} P(j;t) + \left(K_{-0}^{(r)} + (1/2) K_{-S}^{(r)} + (3/2) K_{-T}^{(r)} + 2R_{-+}^{(r)} \right) P(-;t) \right] \right\} \quad (4.11)$$

де

$$R_{vv'}^{(r)} = \frac{1}{\pi} \left(F_{vv'}^{(rr)} + F_{vv'}^{(12)} + F_{vv'}^{(21)} \right), \quad (v \neq v') \quad (4.12)$$

і для тунельної компоненти струму

$$I_{dir}(t) = I_0 \Lambda_{HL} \sum_{j=S,T} \sum_{v=+,-} \Gamma_v^{-1} (\phi_{v0} - \phi_{vj}) P(j;t) \quad (4.13)$$

тут введено позначення

$$\Lambda_{HL} = \Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)} \quad (4.14)$$

(як і у попередньому розділі величину $I_0 = (|e|/\pi\hbar) \times 1 \text{ eV} \approx 77.6 \mu\text{A}$ – взято як одиницю струму. Таким чином для того, щоб отримати величину струму у амперах, енергетичні величини такі як $\Gamma_\lambda^{(r)}$, $\hbar k_f$, $\hbar K_{ST}^{(i)}$ та $\hbar K_{\alpha\beta}$ необхідно брати у електронвольтах).

4.2 Вплив обмінної взаємодії на формування фотоструму

Вирази (4.11) та (4.13), що описують часову еволюцію компонент струму, повністю визначаються поведінкою заселеності молекулярних станів. Вони в свою чергу визначаються системою кінетичних рівнянь (4.2) та відповідними константами швидкостей. Отже, відповідно до виразів (4.4), (4.5), (4.7) – (4.9) впливає, що усі трансферні процеси знову можна описати за допомогою двох наборів параметрів: уширення молекулярних рівнів $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ та трансмісійних щілин $\Delta E_{\alpha\beta}$.

Процеси переносу зарядів в 1М2-системі залежать від декількох параметрів. Параметри уширення молекулярних рівнів $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$ пов'язані із взаємодією молекули з електродами. Нами було розглянуто ситуацію, коли струми, що проходять через молекулу, не перевищують 1 нА. З іншого боку, теплові процеси у молекулярній системі теж повинні бути враховані. Для визначеності ми вибрали параметри уширення молекулярних рівнів порядку 10^{-5} еВ і менше. Це дає максимальні значення струмів порядку 0.1 нА. Фізично такі значення параметрів уширення можуть бути реалізовані, коли хромофорна група молекули відокремлена від електродів, наприклад, за допомогою декількох насичених зв'язків, що виконують роль ізоляторів.

Трансмісійні щілини $\Delta E_{\alpha\beta}$ відносяться до параметрів, які визначають режим зарядової трансмісії. Трансмісія по певному каналу відбувається резонансним чином при від'ємних значеннях відповідної трансмісійної щілини. При позитивних значеннях трансмісійної щілини трансмісія відбувається нерезонансним чином. Нами розглядається ситуація, коли трансмісійні щілини ΔE_{+S} та ΔE_{+T} додатні і мають досить великі значення, такі, що діркова провідність не дає відчутного вкладу у фотострум. Трансмісійна щілина ΔE_{-S} взята від'ємною, а знак трансмісійної щілини

$\Delta E_{-T} = \Delta E_{-S} + J_{HL}$ залежить від величини обмінної взаємодії J_{HL} . Зважаючи на те, що обмінна взаємодія у органічних молекулах може мати значення від нехтовно малих до десятих долей електронвольта [160], ми розглянемо два фізично різних випадки: коли трансмісійна щілина ΔE_{-T} має додатний або від'ємний знак (результати для випадку $\Delta E_{-T} > 0$ мають співпадати з результатами, отриманими у попередньому розділі для випадку, коли вплив обмінної взаємодії не враховувався). За відсутності у молекулі металевих іонів спин-орбітальна взаємодія та взаємодія між електронними і ядерними спінами є малими, і тому швидкості $K_{ST}^{(i)}$ та $K_{TS}^{(i)} = K_{ST}^{(i)} \exp(-J_{HL}/k_B T)$ внутрішньо молекулярних синглет-триплетних переходів між збудженими станами молекули не перевищують значення 10^6 c^{-1} .

Існує три можливі механізми оптичного збудження молекули, що приєднана до електродів. Перший реалізується завдяки прямому оптичному збудженню молекули світлом, що має частоту ω [1,87,154], або комбінації лазерних імпульсів з частотами ω та 2ω [84,89,90]. Другий механізм полягає у взаємодії молекулярних НОМО-LUMO переходів з електрон-дірочними екситонами в електродах. Третій механізм молекулярного збудження пов'язаний з наявністю поверхневих плазмонів, що формуються біля поверхні електродів [87,161]. Реалізація певного з механізмів залежить від просторової структури 1М2-системи, типу електродів, відношення між енергіями збудження у молекулі та електродах, а також від деяких інших параметрів. Наприклад, частоти плазмонного збудження сильно залежать від форми наноелектродів та від показника діелектричної проникності навколишнього середовища [162], тому плазмонні частоти можуть відрізнятися від частот внутрішньомолекулярних оптичних переходів. Крім того, час життя плазмонів досить малий (порядку 10 фс), а отже це може завадити передачі плазмонного збудження на молекулу.

Оскільки нашою основною метою є дослідження впливу внутрішньомолекулярної обмінної взаємодії між неспареними електронами на НОМО і LUMO на формування фотоструму, то швидкості оптичного збудження k_f та висвічення k_d , розглядалися як фіксовані параметри. Для конкретики покладемо $k_f = k_d$. Така умова задовольняється у випадку, коли реалізується механізм прямого оптичного збудження/висвічення молекули і відповідає моделі 1M2-системи, у якій фотохромна частина молекули відділена від поверхні електродів за допомогою молекулярних ланок спейсерів (насиченими зв'язками). Аналітичний вираз для константи k_f поданий у виразі (2.18) (також див. [158]).

При розрахунках нами було використано наступні параметри $\Delta E_{+0} = 2.0$ еВ, $\Delta E_{+S} = 0.4$ еВ, $\Delta E_{-0} = 1.4$ еВ, $\Delta E_{-S} = -0.2$ еВ, $\Gamma_H^{(2)} = \Gamma_L^{(1)} = 10^{-7}$ еВ, $k_f = k_d = 10^{10}$ с $^{-1}$, $k_{ST}^{(i)} = 10^6$ с $^{-1}$, $T = 300$ °К. Інші параметри розрахунків приведено у таблиці 2.

Таблиця 4.1

Параметри НОМО-LUMO моделі¹

Рис.	J_{HL}	$\Gamma_H^{(1)}$	$\Gamma_L^{(2)}$
4.3	10^{-4}	10^{-6}	10^{-5}
4.4	0.4	10^{-6}	10^{-5}
4.5	0.4	10^{-5}	10^{-6}
4.6	змінна величина	10^{-6}	10^{-5}

4.2.1 Швидка кінетична фаза

За умов відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів, а також при помірній інтенсивності освітлення молекули і досить слабкому зв'язку молекули з електродами, кінетика зарядового переносу складається з

Примітка. Величини J_{HL} та $\Gamma_\lambda^{(r)}$ приведено у електронвольтах.

швидкої і повільної фази часової еволюції. Така двофазова кінетика спостерігалася і у попередньому випадку, коли ми не враховували обмінну взаємодію. Зважаючи на те, що величина $k_f \gg (\Gamma_H/\hbar), (\Gamma_L/\hbar)$, початковий етап часової еволюції фотоструму пов'язаний із швидкою кінетичною фазою. Швидка фаза відбувається на часах порядку $\Delta t \sim k_f^{-1}$ і визначається перерозподілом заселеностей молекулярних станів $P(0;t)$ та $P(S;t)$, які викликані електро-дипольними $M_0 \rightleftharpoons M_*(S)$ переходами між основним синглетним та збудженим синглетним станами молекули. Переходи $M_0 \rightleftharpoons M_*(T_m)$ між основним синглетним та збудженими триплетними станами дозволені лише у магнітно-дипольному наближенні, а тому ці переходи не дають суттєвого внеску у молекулярне збудження ($K_{OT} \sim 10^{-6} k_f$). Відповідний розв'язок системи кінетичних рівнянь (4.2) має вигляд

$$\begin{aligned} P(0;t) &\simeq (1/2)(1 + e^{-t/\tau_f})P(f;t) \\ P(S;t) &\simeq (1/2)(1 - e^{-t/\tau_f})P(f;t) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Тут $\tau_f \simeq (2k_f)^{-1} \sim 100$ пс – характерний час для швидкої фази. Величина $P(f;t) = P(0;t) + P(S;t)$ змінюється повільно протягом швидкої фази, так що $P(f;t \sim \tau_f) \approx 1$. Однак, функція $P(f;t)$ починає помітно змінюватися на часах порядку $\Delta t \sim \tau_s$, де $\tau_s (\gg \tau_f)$ – характерний час становлення стаціонарного режиму зарядової трансмісії. Такий самий характерний час визначає часову еволюцію решти заселеностей молекулярних станів $P(n;t)$, ($n = T, +, -$).

Швидка кінетична фаза трансформується у повільну на часах $t > 4\tau_f$, таким чином, величини $P(S;t \simeq 4\tau_f) \simeq P(0;t \simeq 4\tau_f) \simeq (1/2)$ та $P(n;t \simeq 4\tau_f) \simeq 0$ можна брати у якості початкових умов для опису часової еволюції протягом

повільної кінетичної фази. Повільна кінетична фаза відображає перехідні процеси, які пов'язані з переносом зарядів, що розпочинаються, як тільки молекула переходить у збуджений стан. Фізично повільна кінетична фаза відображає процес встановлення стаціонарного фотоструму у 1M2-системі. Обидві кінетичні фази чітко розрізняються на Рис. 4.3 – Рис. 4.5.

4.2.2 Випадок слабкої обмінної взаємодії

На Рис. 4.3 представлено графік часової еволюції фотоструму для випадку слабкої обмінної взаємодії між неспареними електронами, що утворюють синглетний і триплетні збуджені стани молекули. За слабкої обмінної взаємодії виконується умова $J_{HL} \ll |\Delta E_{-*}| = |\Delta E_{-S}| \approx |\Delta E_{-T}|$. Як видно з графіку різниця між піковими та стаціонарними значеннями компонент струму нехтовно мала. Окрім того, стаціонарне значення стрибкової компоненти струму трохи перевищує стаціонарне значення тунельної компоненти струму. Причина полягає у тому, що за умови $E_T \approx E_S$ переходи між збудженими станами $M_*(S)$ та $M_*(T_m)$ малоефективні. Згідно з нашими оцінками $Q_{ST} \approx (1/8\pi\hbar) [\Gamma_L^2/\Delta E_{+*} + \Gamma_H^2/|\Delta E_{-*}|] \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$, отже $K_{ST} \approx k_{ST}^{(i)}$. Таким чином, характерний час синглет-триплетних переходів $\tau_{ST} = (K_{ST})^{-1} \sim 1 \text{ мкс}$.

Для часів $t \geq 4\tau_f$ та при врахуванні умови $K_{ST} \ll (\Gamma_H/\hbar), (\Gamma_L/\hbar)$, аналітичний розв'язок системи рівнянь (4.2) має вигляд

$$\begin{aligned} P(0(S);t) &\approx P_{0(S)} + (1 - P_{0(S)})e^{-t/\tau_s} \\ P(-;t) &\approx P_- (1 - e^{-t/\tau_s}), \quad P(+;t) \approx 0 \\ P(T;t) &\approx P_T (1 - e^{-t/\tau'_s}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Цей розв'язок описує часову еволюцію молекулярних заселеностей до їх стаціонарних значень

$$\begin{aligned} P_{0(S)} &\approx \Gamma_L / (2\Gamma_L + \Gamma_H), \quad P_- \approx \Gamma_H / (2\Gamma_L + \Gamma_H) \\ P_+ &\approx 0, \quad P_T \approx (2/3)(\hbar K_{ST} / \Gamma_H) \end{aligned} \quad (4.17)$$

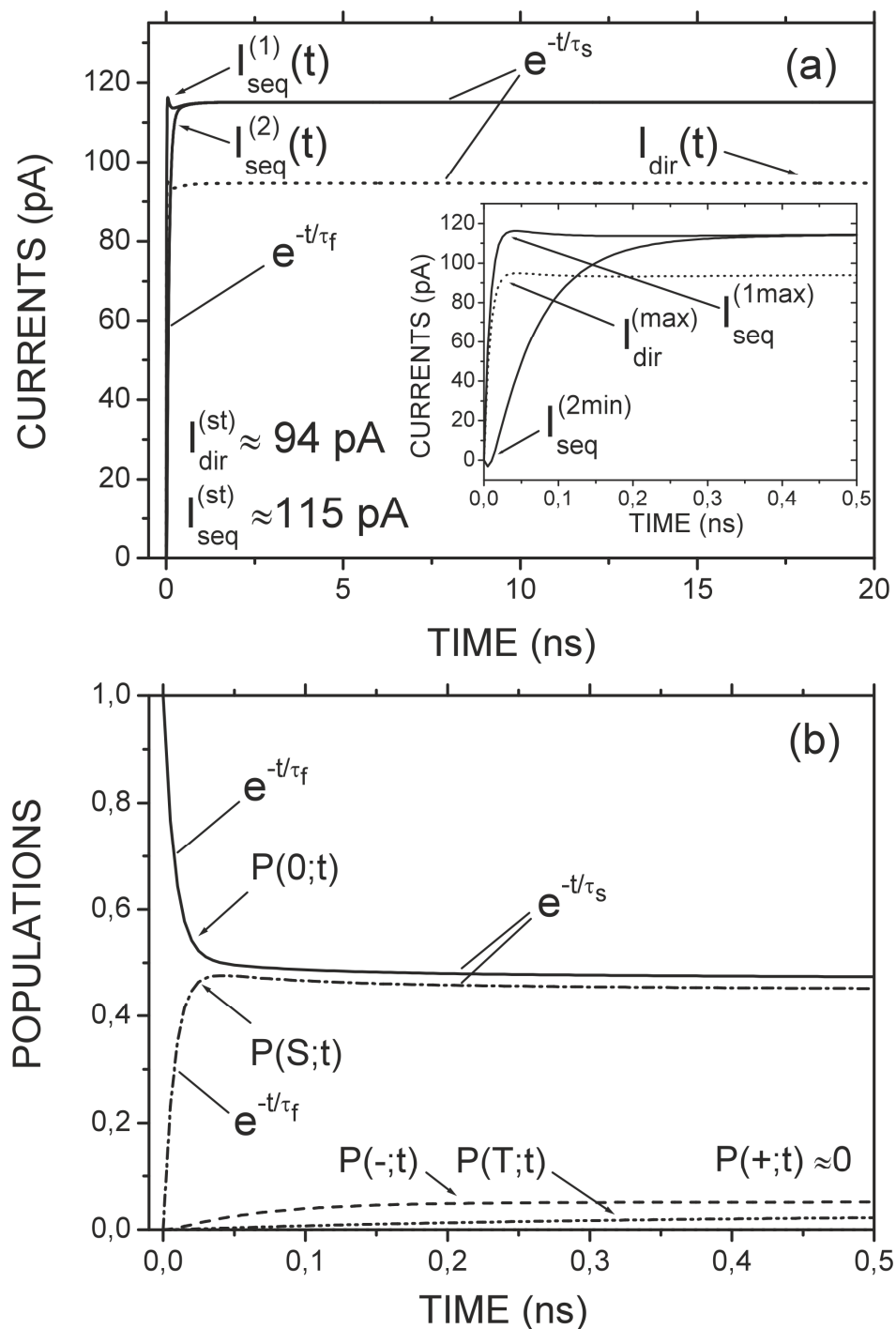


Рис. 4.3 Перехідні стрибкові та тунельна компоненти струму (суцільні та пунктирні криві, відповідно) (a); часова еволюція заселеностей молекулярних станів (b).

Величини $\tau_s \approx (\Gamma_L/\hbar)^{-1} \sim 1$ нс та $\tau'_s \approx (\Gamma_H/\hbar)^{-1} \sim 10$ нс характеризують повільну кінетичну фазу. Оскільки для всіх моментів часу $P(T;t) \ll 1$, то збуджений триплетний стан фактично не приймає участі у формуванні

фотоструму, а отже часові еволюції компонент струму пов'язані з заселеністю $P(S;t)$ та, у меншій мірі, з заселеністю $P(-;t)$. Це впливає з виразів (4.11) та (4.13), які приймають вигляд

$$I_{seq}^{(r)}(t) \approx (-1)^{(r+1)} I_0 \pi \left[\Gamma_H^{(r)} P(S;t) - \Gamma_L^{(r)} P(-;t) \right] \quad (4.18)$$

та

$$I_{dir}(t) \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL} / \Gamma_-) P(S;t) \quad (4.19)$$

відповідно. Максимальні значення величин цих компонент

$$I_{seq}^{(1\max)} \approx (I_0 \pi / 2) \Gamma_H^{(1)} \quad (4.20)$$

та

$$I_{dir}^{(\max)} \approx (I_0 \pi / 2) (\Lambda_{HL} / \Gamma_-) \quad (4.21)$$

а також їх стаціонарні значення

$$I_{seq}^{(st)} \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL} / \Gamma_+) \quad (4.22)$$

та

$$I_{dir}^{(st)} \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL} \Gamma_L / \Gamma_- \Gamma_+) \quad (4.23)$$

отримуємо з виразів (4.18) та (4.19) при умовах $P(S;t \approx 4\tau_f) \approx (1/2)$ та $P(-;t \approx 4\tau_f) \approx 0$ для максимальних значень, та при умовах $P(S;t \gg \tau_s) = P_s$ та $P(-;t \gg \tau_s) = P_-$ для стаціонарних значень (див. вирази (4.15) – (4.17)). Той факт, що максимальні і стаціонарні значення компонент струму практично не відрізняються, впливає із специфічних властивостей трансмісійного режиму. Такий трансмісійний режим формується за умови $\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} \gg \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}$ (цю умову використано при розрахунках графіків на Рис. 4.3 – Рис. 4.5). Це означає, що фактор (4.14) редукується до вигляду $\Lambda_{HL} \approx \Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} > 0$, а тому стаціонарний потік електронів направлений від електроду **1** до електроду **2**. Таким чином, якщо $\Gamma_H^{(1)} \ll \Gamma_L^{(2)}$, то лімітуючий фактор трансмісійного процесу буде пов'язаний із трансфером електрону (реальним чи віртуальним) з

електроду 1 на збуджену молекулу. Тому величини $I_{seq}^{(1max)}$, $I_{seq}^{(st)}$, $I_{dir}^{(max)}$ та $I_{dir}^{(st)}$ пропорційні величині $\Gamma_H^{(1)}$ і є близькими за значеннями.

4.2.3 Випадок сильної обмінної взаємодії

На Рис. 4.4 та Рис. 4.5 зображено графіки часової еволюції компонент струму при тому ж фіксованому значенні фактора $\Lambda_{HL} \approx \Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)}$, але для випадку коли $E_+ + E_F > E_S > E_- - E_F > E_T$ (див. схему на Рис. 4.2). За таких умов вирази (4.11) та (4.13) редукуються до наступних виразів

$$I_{seq}^{(r)}(t) \approx (-1)^{(r+1)} I_0 \pi \left[\Gamma_H^{(r)} P(S;t) - \left(\Gamma_L^{(r)} + (3/2)\Gamma_H^{(r)} \right) P(-;t) \right] \quad (4.24)$$

та

$$I_{dir}(t) \approx I_0 \pi (\Lambda_{HL}/\Gamma_-) \left[P(S;t) + (\Gamma_-/2\pi\Delta E_{-T}) P(T;t) \right] \quad (4.25)$$

У даному випадку, на відміну від випадку, коли $E_T \approx E_S$, збуджений триплетний молекулярний стан починає відігравати суттєву роль у формуванні струму. Оскільки тепер $K_{ST} \approx Q_{ST} \approx (1/2\hbar)(\Gamma_H^2/\Gamma_-) \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$, то швидкість синглет-триплетних переходів, які викликані взаємодією молекули з електродами, стають співвимірними із швидкостями стрибкового та тунельного електронного переносу. Характерний час синглет-триплетних переходів між збудженими молекулярними станами $\tau_{ST} = (K_{ST})^{-1} \sim 10 \text{ нс}$ стає набагато меншим ніж для випадку $E_S \approx E_T$. Відповідно до наших оцінок $K_{T0} \approx Q_{T0} \approx (1/2\hbar)(\Gamma_H\Gamma_L/\Delta E_{-T})$, а отже $\tau_{T0} = (K_{T0})^{-1} \sim 0.1 \text{ мкс}$. Відповідно до умови $E_S > E_T > E_0$, константи швидкості K_{TS} та K_{0T} дуже малі, а тому вони не дають суттєвого вкладу в кінетику формування фотоструму. З огляду на вищесказане, для часів $t \geq 4\tau_f$ заселеність збудженого триплетного молекулярного стану сильно зростає. Це означає, що триплетний стан починає відігравати роль кінетичної пастки для зарядів, що переносяться. Як

наслідок, для часів $t \geq 4\tau_f$ маємо зростання заселеності молекулярного стану $M_*(T)$, у той час як заселеності молекулярних станів M_0 , $M_*(S)$ та M_- зменшуються. Часова еволюція заселеностей молекулярних станів представлена на Рис. 4.4 (с) та Рис. 4.5 (b). Зростання заселеностей $P(S;t)$ та $P(-;t)$ відбувається лише на часах швидкої кінетичної фази і супроводжується формуванням збудженого синглетного молекулярного стану (порівняти з (4.16)).

Розглянемо випадок $\Gamma_L^{(2)} \gg \Gamma_H^{(1)}$. Для часів $t \geq 4\tau_f$ розв'язок системи кінетичних рівнянь (4.2) буде мати вигляд

$$\begin{aligned} P(0(S);t) &\approx P_{0(S)} + (1/2 - P_{0(S)})e^{-t/\tau_s} + (1/4)(\Gamma_H/\Gamma_L)(e^{-t/\tau'_s} - e^{-t/\tau_s}) \\ P(T;t) &\approx P_T(1 - e^{-t/\tau_s}), \quad P(+;t) \approx 0 \\ P(-;t) &\approx P_-(1 - e^{-t/\tau_s}) + (1/2)(\Gamma_H/\Gamma_L)(e^{-t/\tau'_s} - e^{-t/\tau_s}) \end{aligned} \quad (4.26)$$

тут

$$\begin{aligned} P_{0(S)} &\approx (8/3)N(\Delta E_{-T}) \\ P_T &\approx 1 - (1/3)N(\Delta E_{-T})[8 + 7(\Gamma_H/\Gamma_L)] \\ P_- &\approx (7/3)(\Gamma_H/\Gamma_L)N(\Delta E_{-T}) \\ P_+ &\approx 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

стаціонарні значення молекулярних заселеностей. Величини $\tau_s \approx (2\Gamma_H/3\hbar)^{-1}$ та $\tau'_s \approx (\Gamma_L/\hbar)^{-1}$ визначають характерні часи повільної кінетичної фази. Оскільки $\Gamma_H \approx \Gamma_H^{(1)} = 10^{-6}$ еВ, то $\tau_s \sim 6$ пс $\gg \tau_f$.

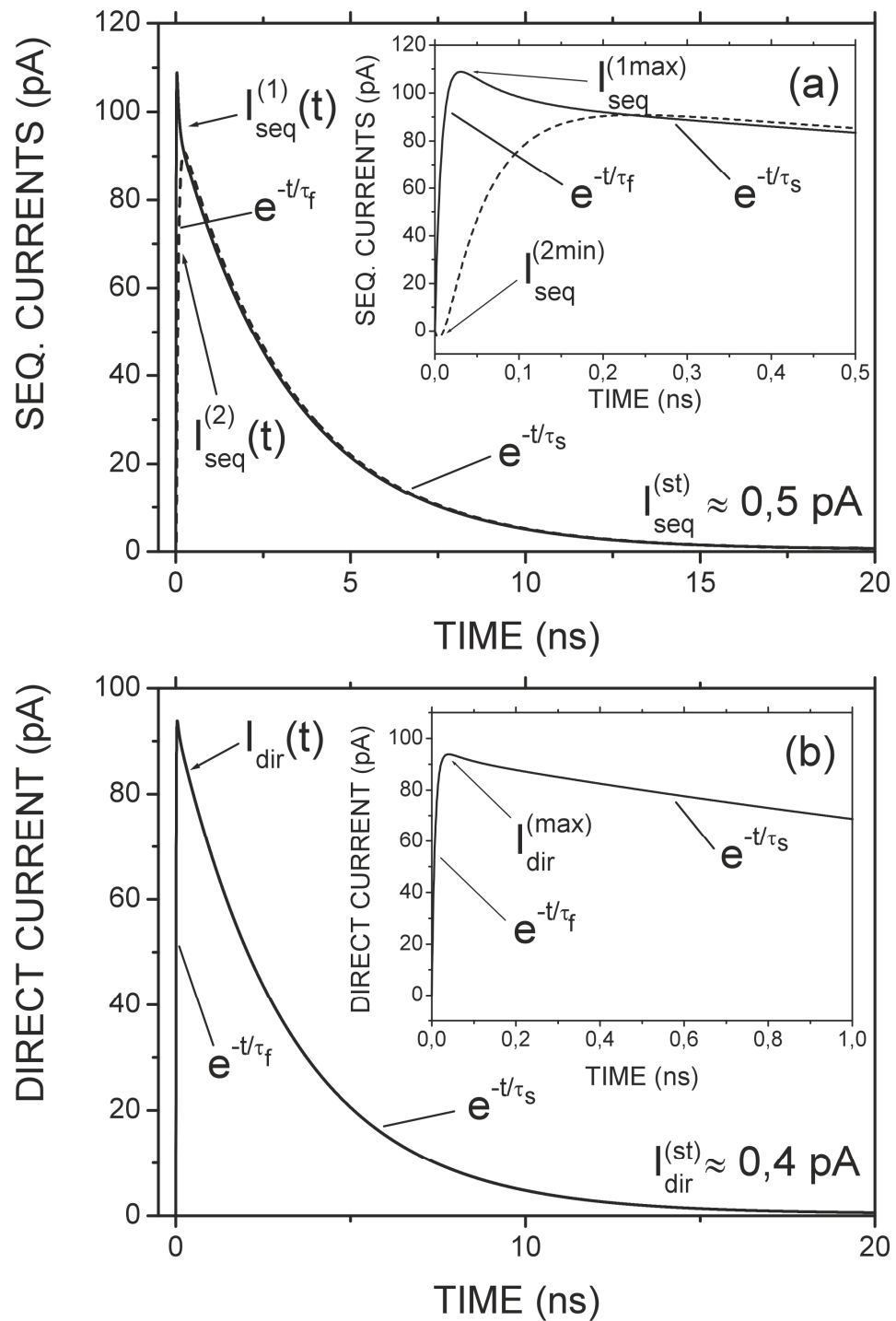


Рис. 4.4 Перехідні стрибкові (а) та туальна (b) компоненти струму. На вставках показано швидку фазу еволюції. Параметри розрахунків такі самі як і для Рис. 4.3, крім параметра обмінної взаємодії $J_{HL} = 0.4$ eВ. Видно сильне зменшення стаціонарних струмів відносно пікових значень порівняно з випадком слабкої обмінної взаємодії.

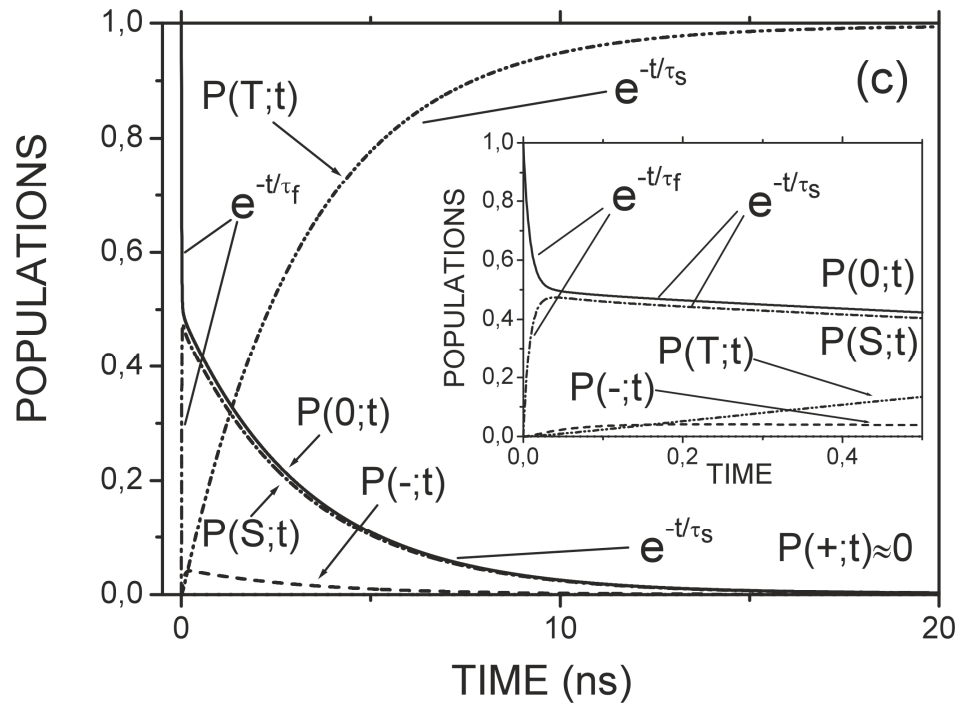


Рис. 4.4 Часова еволюція заселеностей молекулярних станів (с)

Незважаючи на те, що максимальні значення компонент струму залишаються близькими до значень аналогічних компонент струму за малої обмінної взаємодії, спостерігається велика відмінність між стаціонарними значеннями компонент струму для розглянутих випадків (порівняйте графіки на Рис. 4.3 та Рис. 4.4). Аналітичні розрахунки дають наближені вирази для компонент струму

$$I_{seq}^{(st)} \approx (I_0 \pi / 2) (\Lambda_{HL} / \Gamma_-) N(\Delta E_{-T}) \quad (4.28)$$

та

$$I_{dir}^{(st)} \approx I_0 (\Lambda_{HL} / 2 \Delta E_{-T}) \quad (4.29)$$

Отримані стаціонарні значення компонент струму на два порядки менші за аналогічні компоненти струму, що формуються за умови слабкої обмінної взаємодії $J_{HL} = 10^{-8}$ еВ.

Розглянемо випадок $\Gamma_L^{(2)} \ll \Gamma_H^{(1)}$. У цьому випадку різниця між максимальними та стаціонарними значеннями компонент струму стає ще більшою (порівняйте графіки на Рис. 4.3 – Рис. 4.5). Окрім того, зважаючи на

вирази (4.20) та (4.21) бачимо, що максимальні значення для стрибкової та тунельної компонент струму сильно відрізняються. Якісне пояснення цього явища полягає у тому, що формування стрибкової компоненти струму ввімкнення відбувається за рахунок стрибку електрону з суміжного електроду на збуджену молекулу та утворення стану 1M2-системи з від'ємно зарядженою молекулою (стрибок електрона зі збудженої молекули на електрод не відбувається, оскільки при цьому утворюється стан 1M2-системи з позитивно зарядженою молекулою, а це енергетично не вигідно). Швидкість стрибку електрона з r -го електроду на молекулу пропорційна параметру уширення $\Gamma_H^{(r)}$. Саме тому для часів $t < \tau_f$ компоненти струму $I_{seq}^{(1)}(t)$ та $I_{seq}^{(2)}(t)$ є, відповідно, додатними та від'ємними. Окрім того, маємо $I_{seq}^{(1\max)} / |I_{seq}^{(2\min)}| = \Gamma_H^{(1)} / \Gamma_H^{(2)} \gg 1$. З іншого боку швидкість тунельного переносу електрона обмежена найменшим з параметрів уширення $\Gamma_H^{(1)}$ або $\Gamma_L^{(2)}$ (ці величини визначають фактор $\Lambda_{HL} \approx \Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)}$). У нашому випадку тунельна компонента струму ввімкнення пропорційна $\Gamma_L^{(2)}$. Саме тому, відповідно до виразів (4.20) та (4.21) отримуємо $I_{seq}^{(1\max)} / I_{dir}^{(\max)} \approx 2(\Gamma_H^{(1)} / \Gamma_L^{(2)}) \approx 20$. Що стосується стаціонарних значень компонент струму, то вони стають у 10^4 разів менше, ніж їх відповідні максимальні значення.

Для часів $t \geq 4\tau_f$ часова еволюція компонент струму до своїх стаціонарних значень (4.28) та (4.29) описується виразами

$$\begin{aligned}
 P(0(S); t) &\approx P_{0(S)} + (1/2 - P_{0(S)})e^{-t/\tau_{S2}} \\
 P(T; t) &\approx P_T(1 - e^{-t/\tau_{S2}}) - (4/5)(e^{-t/\tau_{S2}} - e^{-t/\tau_{S1}}) \\
 P(-; t) &\approx P_-(1 - e^{-t/\tau_{S2}}) + (4/5)(e^{-t/\tau_{S2}} - e^{-t/\tau_{S1}}) \\
 P(+; t) &\approx 0
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

де

$$\begin{aligned}
P_{0(S)} &\approx (16/21)(\Gamma_L/\Gamma_H) N(\Delta E_{-T}) \\
P_T &\approx 1 - (2/3) N(\Delta E_{-T}) [1 + (8/7)(\Gamma_L/\Gamma_H)] \\
P_- &\approx (2/3) N(\Delta E_{-T}), \quad P_+ \approx 0
\end{aligned} \tag{4.31}$$

є стаціонарними значеннями заселеностей молекулярних станів. У виразі (4.30) чітко простежується двоєкспоненційна кінетика з характерними часами повільної фази $\tau_{s1} \approx (3\Gamma_H/2\hbar)^{-1}$ та $\tau_{s2} \approx (7\Gamma_L/8\hbar)^{-1}$. Оскільки $\Gamma_H/\hbar \approx 2.5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, то маємо $\tau_{sj} \approx 0.4 \text{ нс}$, і тому встановлення стаціонарного режиму фотоструму відбувається впродовж ще коротшого проміжку часу ніж для випадків, що зображені на Рис. 4.3 та Рис. 4.4. Оцінимо час життя τ_- проміжного молекулярного стану M_- . Відповідно до виразів (4.5) цей час визначається співвідношенням $\tau_- = [K_{-S} + K_{-T} + K_{-0}]^{-1}$. Маємо $\tau_- = \hbar / [\Gamma_H (2 - N(\Delta E_{-T})) + \Gamma_L]$, отже $\tau_- \sim 0.1 \div 1 \text{ нс}$. Це значення є того ж порядку, що і характерні часи τ_s повільної кінетичної фази.

Для вичерпного опису впливу обмінної взаємодії на формування фотоструму у 1M2-системі нами було побудовано графік залежності стаціонарних значень компонент струму в залежності від величини обмінної взаємодії Рис. 4.6. Трансмісійна щілина ΔE_{-S} залишається весь час від'ємною, у той час як трансмісійна щілина ΔE_{-T} змінює свій знак при величині

обмінної взаємодії $J_{HL} = 0.2 \text{ eV}$. На Рис. 4.6 видно суттєву залежність величин стаціонарних компонент струмів від значень обмінної взаємодії. Перехідний інтервал між зоною сильного резонансу ($J_{HL} < 0.2 \text{ eV}$) та зоною сильного нерезонансу ($J_{HL} > 0.2 \text{ eV}$) виділено сірим кольором. У формуванні перехідних процесів беруть участь збуджені молекулярні стани $M_*(S)$ та $M_*(T)$.

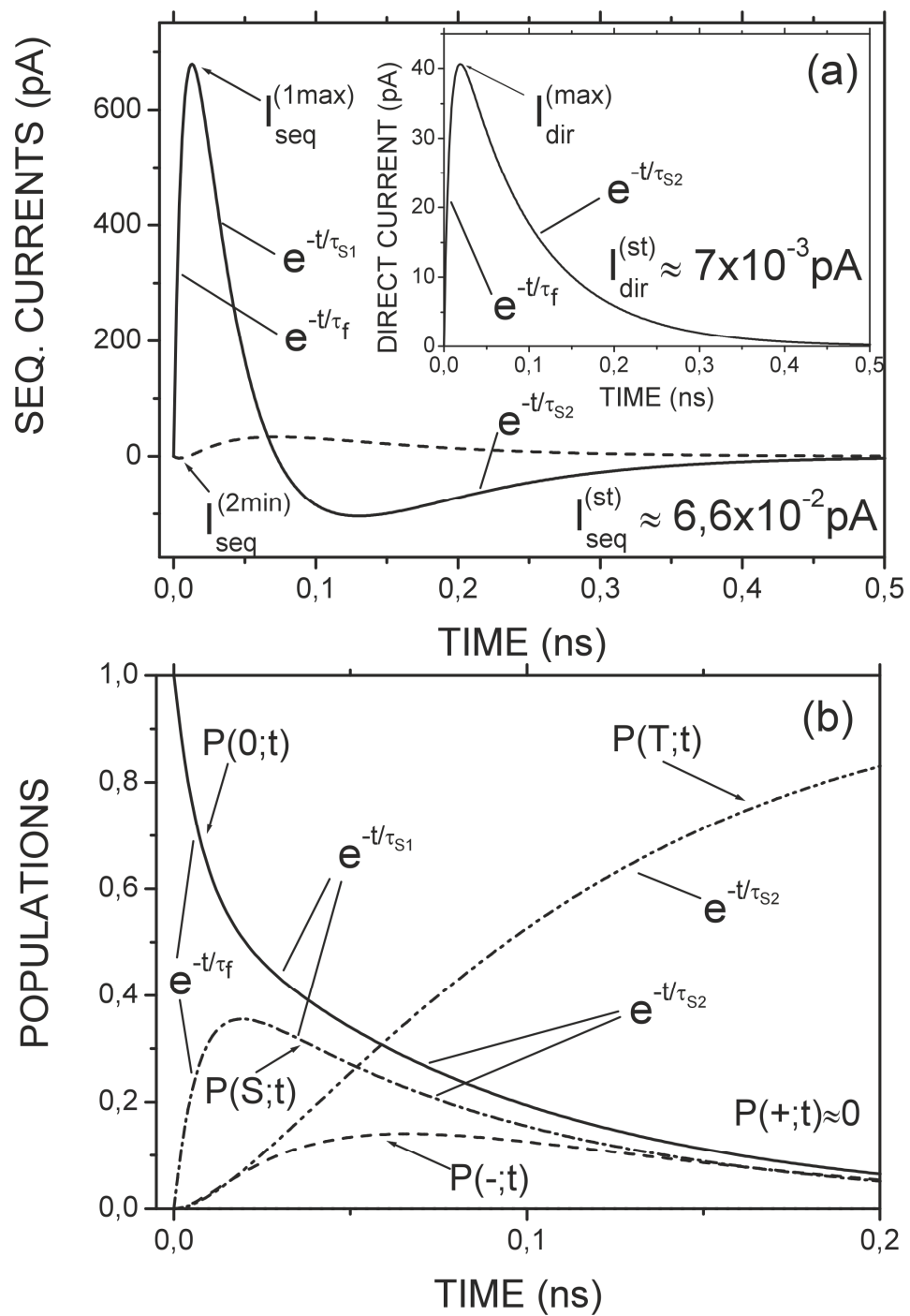


Рис. 4.5 Перехідні стрибкові і тунельний струми (а) та еволюція заселеностей молекулярних станів (b). Випадок $\Gamma_L^{(2)} \ll \Gamma_H^{(1)}$. Спостерігається збільшення величин пікових значень струму і зменшення величин стаціонарних струмів порівняно з випадком, представленим на Рис. 4.4.

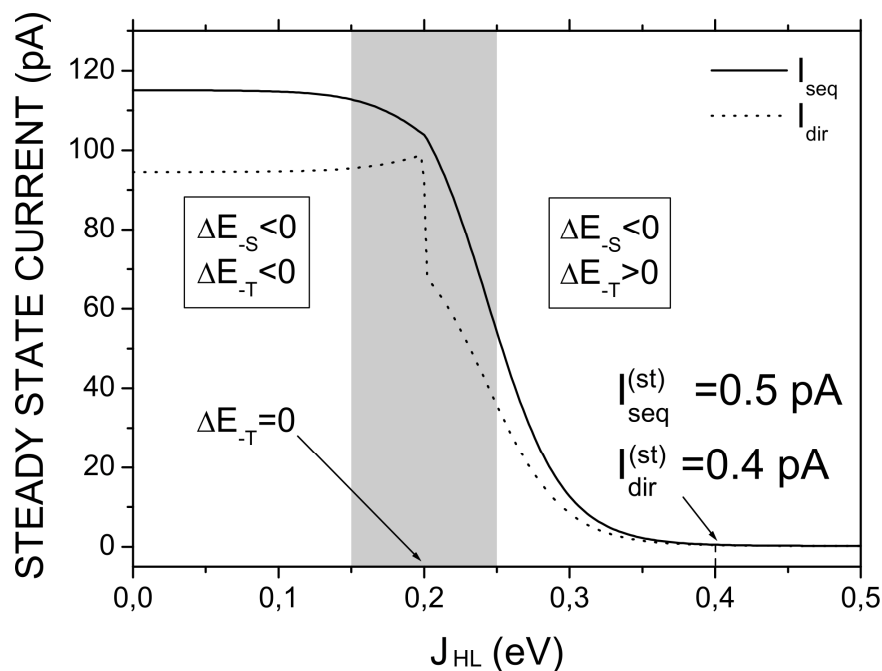


Рис. 4.6 Залежність величин стаціонарних струмів від величини обмінної взаємодії.

4.3 Висновки

У даному розділі нами було розглянуто процес формування фотоструму за умов, коли оптичні внутрішньомолекулярні переходи $M_0 \rightleftharpoons M_*(S)$ між синглетними молекулярними станами відбуваються протягом характерного часу τ_f , що є набагато меншим за характерний час τ_s встановлення стаціонарного фотоструму. За таких умов зарядова трансмісія у 1M2-системі обмежена кінетичними процесами, що пов'язані як із стрибками електрона між молекулою і приєднаними електродами (стрибковий шлях), так і дистанційним переносом електронів з одного електроду на інший (тунельний шлях). Дослідження проводилися у рамках НОМО-LUMO моделі з використанням відповідних констант швидкостей (4.4), (4.5) та (4.7) – (4.9). У рамках даної моделі було показано, що і стрибкові і тунельна компоненти струму визначаються загальним набором параметрів $\Gamma_\lambda^{(r)}$ та $\Delta E_{\pm j}$. Було показано, що залежно від асиметрії взаємодії між електродами і молекулою, і

особливо від знаків та величин трансмісійних щілин, величини перехідних фотострумів можуть бути співвимірними з величинами стаціонарних фотострумів або помітно їх перевищувати. Важливим фізичним результатом є те, що у органічних молекулах з фотохромною групою, яка відділена від металевих електродів групами спейсерами (насиченими зв'язками), внутрішньомолекулярна обмінна взаємодія (яка обумовлює розщеплення збуджених синглетного та триплетного молекулярних станів) відіграє принципову роль у генерації пікових перехідних фотострумів, а також у пригніченні стаціонарних фотострумів. Наявність піків обумовлена трансформацією резонансного режиму електронної трансмісії (за участю збудженого синглетного стану) у нерезонансний режим (за участю збудженого триплетного стану). Така трансформація відповідає кінетиці пригнічення стаціонарного фотоструму.

Отримані результати дозволяють сформулювати умови, при яких формування фотоструму у 1M2-системі відбувається з максимальною ефективністю:

1. Енергія 1M2-системи із молекулою, що перебуває у збудженому синглетному стані, має бути вищою за енергію цієї системи, коли молекула перебуває у зарядженому стані, тобто повинні задовольнятися умови $E(1M_*(S)2) > E(1^-M_+2), E(1M_+2)$ та/або $E(1M_*(S)2) > E(1^+M_-2), E(1M_-2^+)$. За таких умов трансмісійні щілини ΔE_{+S} та/або ΔE_{-S} (див. (4.6)) від'ємні, і тому зарядова трансмісія відбувається у резонансному режимі. У даному розділі був розглянутий випадок, коли $\Delta E_{+S(T)} > 0$ та $\Delta E_{-S} < 0$ (див. Рис. 4.3 – Рис. 4.6), тому у формуванні фотоструму приймав участь лише стан системи із відновленою молекулою. Зокрема, з огляду на умову $\Delta E_{-S} < 0$ (див. Рис. 4.2), резонансний режим зарядової трансмісії реалізувався завдяки

стрибкам електрона з електроду на частково заселену НОМО збудженої молекули, тобто за схемами $1M_*(S)2 \rightarrow 1^+M_-2$ та $1M_*(S)2 \rightarrow 1M_-2^+$.

2. Потік електронів з одного електроду на інший повинен бути набагато більшим за зворотний потік. У НОМО-LUMO моделі різниця між цими потоками (для стаціонарних потоків) пропорційна фактору (4.14). Тому максимальний струм спостерігається за умови $\Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)} \gg \Gamma_H^{(2)}\Gamma_L^{(1)}$ або $\Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)} \ll \Gamma_H^{(2)}\Gamma_L^{(1)}$. У розглянутому нами випадку, фактор $\Lambda_{HL} = \Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)}$, а тому формування фотоструму визначалося потоком електронів від електроду **1** на електрод **2**. Таким чином, оскільки у нашому випадку зарядова трансмісія відбувалася за участю проміжного молекулярного стану M_- , максимальні значення компонент струму (4.20) та (4.21) були пропорційними параметру уширення $\Gamma_H^{(1)}$. (У випадку, коли зарядова трансмісія йде за участю проміжного стану M_+ , відповідні максимальні значення компонент струму мають бути пропорційними параметру уширення $\Gamma_L^{(2)}$).

3. Стаціонарні компоненти струму мало відрізняються від своїх максимальних значень лише за умови, коли формування пікових струмів визначається найменшою контактною константою швидкості стрибка електрону для швидкої кінетичної фази. У той же час обмінна взаємодія між неспареними електронами на НОМО і LUMO повинна бути настільки малою, щоб швидкості внутрішньомолекулярних синглет-триплетних переходів були малими у порівнянні із швидкостями зарядової трансмісії. Така ситуація відображена на Рис. 4.3. Представлений результат отримано за умов $J_{HL} \ll |\Delta E_{-S}|$ та $\Gamma_H^{(1)} \ll \Gamma_L^{(2)}$. З іншого боку, відмінність між максимальними значеннями перехідних струмів та їх стаціонарними значеннями стає дуже великою, якщо внутрішньомолекулярна обмінна взаємодія стає настільки великою, що починають виконуватися умови $E(1M_*(S)2) >$

$> E(1^+M_-2), E(1M_-2^+)$ та/або $E(1M_*(S)2) > E(1^-M_+2), E(1M_+2^-)$ (див. Рис. 4.2).

Загальний висновок полягає у тому, що оптичне збудження помірної інтенсивності може генерувати великий (порівняно зі стаціонарними значеннями) піковий фотострум ввімкнення у молекулярному діоді, навіть за умови відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів. Таке трапляється лише у випадках, коли збуджений триплетний стан веде себе як кінетична пастка для зарядів, що переносяться (Рис. 4.4 та Рис. 4.5). Пікові перехідні струми стають особливо великими, якщо енергія синглет-синглетного збудження $\hbar\omega = E_S - E_0$ починає перевищувати одну з енергій системи $E_- - (E_0 + E_F)$ або $(E_+ + E_F) - E_0$. У даному розділі було розглянуто випадок, коли даний фотоефект спостерігався при умові $(E_+ + E_F) - E_0 > \hbar\omega > E_- - (E_0 + E_F)$ (див. схему на Рис. 4.2).

РОЗДІЛ 5

ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В 1M2-СИСТЕМІ ПРИ УМОВІ РАПТОВОГО ВВІМКНЕННЯ РІЗНИЦІ ПОТЕНЦІАЛІВ

У попередніх розділах була розглянута ситуація, коли струм у 1M2-системі був обумовлений рушійною силою, яка пов'язана із фотозбудженням молекули. В рамках НОМО-LUMO моделі були отримані розв'язки системи рівнянь для опису часової еволюції заселеностей молекулярних станів, знайдені наближені аналітичні вирази для пікових і стаціонарних фотострумів. Проте, за допомогою НОМО-LUMO моделі можна описати не лише процеси формування струмів у молекулярному фотодіоді спричинені фотозбудженням. Ця модель може бути також використана у ситуації, коли виникнення струму пов'язане з наявністю прикладеної до електродів різниці потенціалів $V \neq 0$. За таких умов формування струму через молекулярний діод відбувається завдяки зміні взаємного положення енергетичних рівнів молекули та електродів, яке призводить до змінени величин трансмісійних щілин. У такому випадку можливе виникнення пікових струмів ввімкнення/вимкнення. Якщо ж молекула містить фотохромну групу, то можливо спостерігати явище електролюмінесценції.

5.1 Явище електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді

Будемо розглядати еволюцію струму у 1M2-системі за умови швидкої зміни прикладеної до електродів різниці потенціалів від $V = V_i = 0$ до деякого значення $V = V_f \neq 0$. Припустимо, що при міжелектродному переносі електрона, частина енергії переносу може піти на здійснення переходу молекули із основного стану M_0 у збуджений стан M_* . При цьому будемо вважати, що у нашому випадку обмінна взаємодія між неспареними

електронами на HOMO і LUMO є нехтовно малою (енергії синглетного і триплетних збуджених рівнів $E_T \approx E_S = E_*$). Таким чином, при спонтанному переході молекули зі збудженого стану M_* у основний стан M_0 молекула може випромінювати квант світла з енергією $\hbar\omega = E_* - E_0$. Фізично перехід $M_0 \rightarrow M_*$ може бути обумовлений як контактними електронними стрибками,

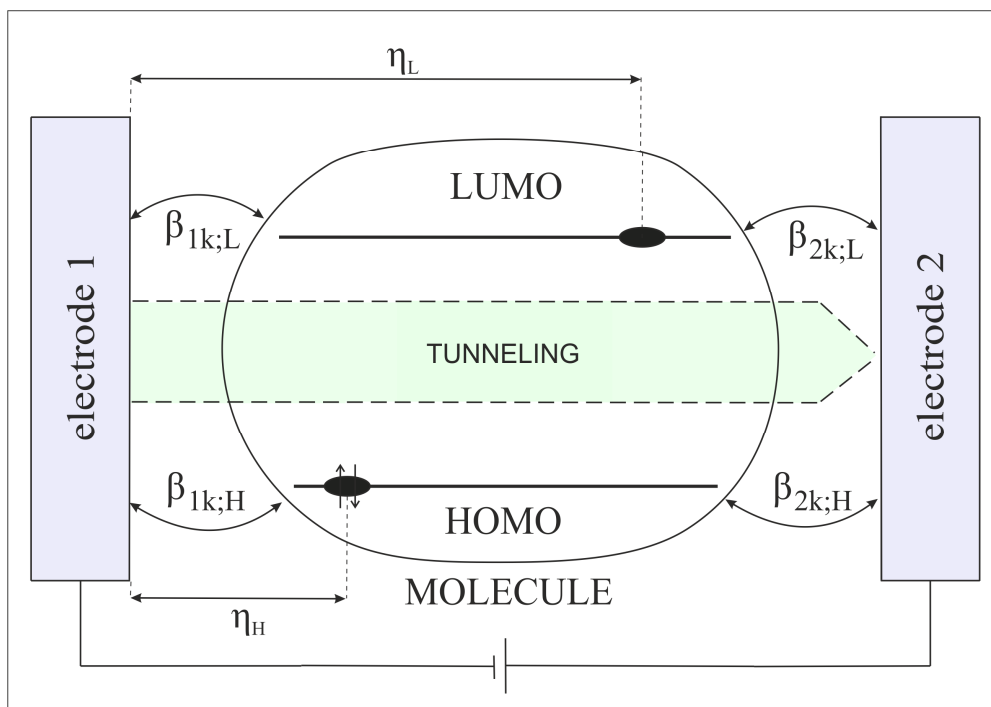


Рис. 5.1 Схематичне зображення молекулярного фотодіода, до електродів якого під'єднано різницю електричних потенціалів.

що приводять до проміжної перезарядки молекули $M_0 \rightleftharpoons M_{-(+)} \rightleftharpoons M_*$, так і завдяки непружному тунельному переносу електрона. У другому випадку зарядові стани молекули M_- та M_+ приймають участь у тунелюванні віртуальним чином.

Інтенсивність електролюмінесценції $J_{lum}(t) = J_0 P_*(t)$ пропорційна вірогідності знаходження молекули у збудженому стані M_* . Тому для опису електролюмінесценції введемо величину

$$\zeta = P_*(t) = J_{lum}(t)/J_0 \quad (5.1)$$

Відмінність 1M2-системи, що розглядається, від тієї, що розглядалася у попередніх розділах, полягає у наявності прикладеної до електродів різниці потенціалів (порівняйте Рис. 2.2 та Рис. 5.1). З огляду на це, необхідно дещо модернізувати нашу модель. Для цього позначимо геометричне положення

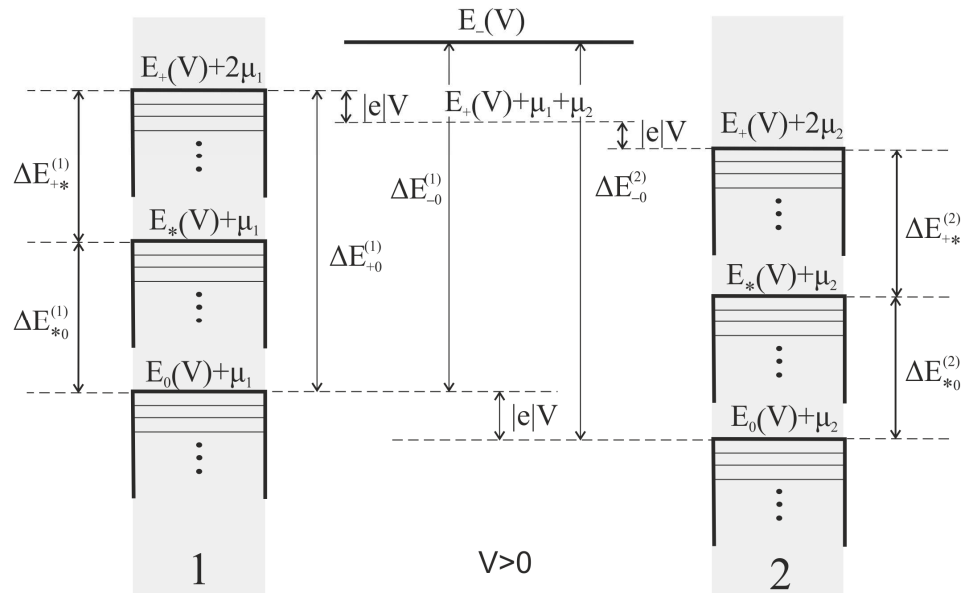


Рис. 5.2 Трансмісійні щілини у 1M2-системі при $V > 0$.

основної частини електронної густини на НОМО та LUMO як η_H та η_L , відповідно (див. Рис. 5.1; η_λ – параметр відносної геометричної відстані від першого електроду до центру розподілу електронної густини на λ -тій орбіталі). Задля знаходження залежностей величин трансмісійних щілин $\Delta E_{\alpha'\alpha}^{(r)}$ від прикладеної різниці потенціалів V , будемо для визначеності вважати, що електрод 1 заземлено. Таким чином, хімічні потенціали електродів будуть рівними $\mu_1 = E_F$ та $\mu_2 = E_F - |e|V$. Енергія електрона на λ -тій МО ($\lambda = H, L$), буде мати вигляд $\varepsilon_\lambda(V) = \varepsilon_\lambda + |e|\eta_\lambda V$, де ε_λ – енергія електрона при $V = 0$ (див. Рис. 5.2). Враховуючи заповнюваність електронами НОМО і LUMO, отримуємо

$$\begin{aligned}
\Delta E_{-0}^{(1)} &= \Delta E_{-0} - \eta_L |e|V \\
\Delta E_{-*}^{(1)} &= \Delta E_{-*} - \eta_H |e|V \\
\Delta E_{-0}^{(2)} &= \Delta E_{-0} + (1 - \eta_L) |e|V \\
\Delta E_{-*}^{(2)} &= \Delta E_{-*} + (1 - \eta_H) |e|V
\end{aligned} \tag{5.2}$$

та

$$\begin{aligned}
\Delta E_{+0}^{(1)} &= \Delta E_{+0} + \eta_H |e|V \\
\Delta E_{+*}^{(1)} &= \Delta E_{+*} + \eta_L |e|V \\
\Delta E_{+0}^{(2)} &= \Delta E_{+0} - (1 - \eta_H) |e|V \\
\Delta E_{+*}^{(2)} &= \Delta E_{+*} - (1 - \eta_L) |e|V
\end{aligned} \tag{5.3}$$

У формулах (5.2) та (5.3) величини $\Delta E_{\nu\nu'}$ являють собою початкові (при $V = 0$) трансмісійні щілини. Індекси ν приймають значення $\nu = 0, *, +, -$.

Розглядаючи процеси, що виникають у 1М2-системі під дією прикладеної різниці потенціалів $V \neq 0$, необхідно дещо модернізувати систему кінетичних рівнянь (2.34), оскільки тепер вже не можна нехтувати швидкостями переходів системи зі стану з нейтральною молекулою у стан із зарядженою молекулою (швидкості K_{0+} та K_{0-}). Такі переходи можуть відбуватися за рахунок реалізації від'ємних значень величин трансмісійних щілин $\Delta E_{0+}(V)$ або $\Delta E_{0-}(V)$ через вплив прикладеної до електродів різниці потенціалів. Враховуючи виродженості молекулярних станів маємо (схему можливих кінетичних процесів подано на Рис. 5.3)

$$\begin{aligned}
\dot{P}_0(t) &= -(2K_{0+} + 2K_{0-} + 4K_{0*})P_0(t) + K_{+0}P_+(t) + K_{-0}P_-(t) + R_{*0}P_*(t) \\
\dot{P}_*(t) &= -(K_{*+} + K_{*-} + R_{*0})P_*(t) + 2K_{+*}P_+(t) + 2K_{-*}P_-(t) + 4K_{0*}P_0(t) \\
\dot{P}_-(t) &= -(K_{-0} + 2K_{-*})P_-(t) + 2K_{0-}P_0(t) + K_{*-}P_*(t) \\
\dot{P}_+(t) &= -(K_{+0} + 2K_{+*})P_+(t) + 2K_{0+}P_0(t) + K_{*+}P_*(t)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

де

$$R_{*0} = K_{*0} + k_b \tag{5.5}$$

Величина $k_b = k_{lum} + k_{conv}$ включає в себе константи швидкостей люмінесценції та внутрішньої конверсії, відповідно. Для знаходження заселеностей молекулярних станів у 1M2-системі необхідно розв'язати систему кінетичних рівнянь (5.4) (фотозбудження у даній системі рівнянь відсутнє, швидкість переходу K_{0*} повністю визначається прикладеною різницею потенціалів). Початкові значення $P_v(0)$ знаходимо, розв'язуючи дану систему покладаючи $\dot{P}_v(t) = 0$ і $V = 0$. Далі використовуємо отримані

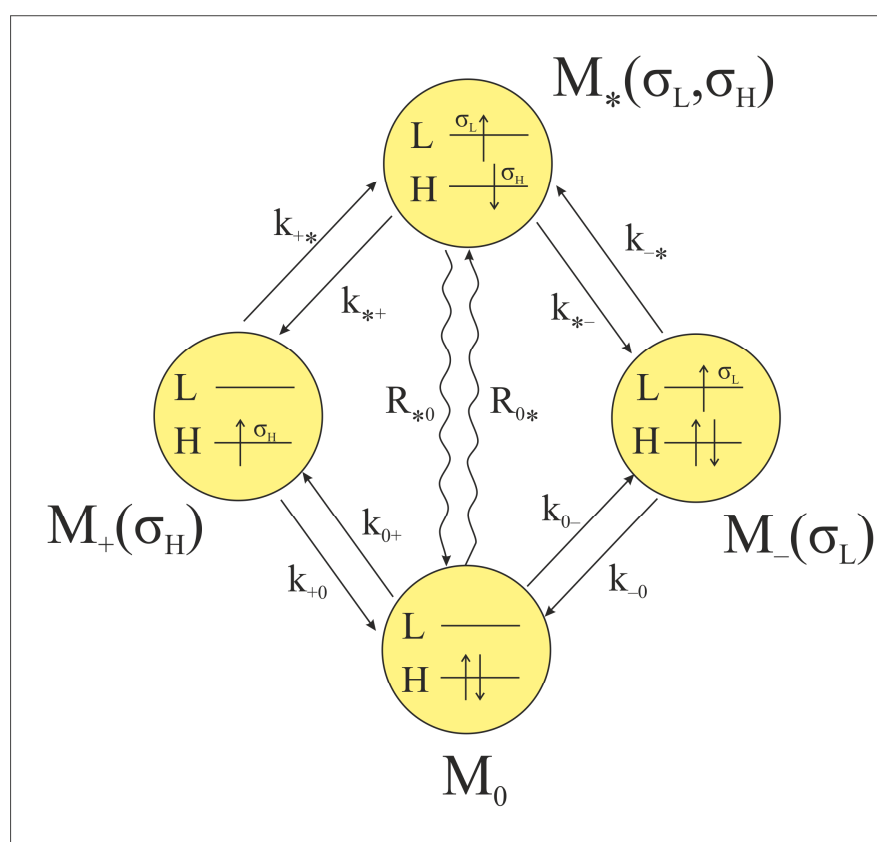


Рис. 5.3 Кінетична схема перехідних процесів у 1M2-системі за умов наявності прикладеної до електродів різниці потенціалів.

початкові умови для розв'язку системи (5.4) при умові швидкої зміни прикладеної напруги з $V = V_i = 0$ до $V = V_f \neq 0$. Використовуючи знайдені залежності заселеностей молекулярних станів $P(j;t)$ і загальні формули для компонент струмів (2.9) і (2.12), знаходимо вирази, що описують часову еволюцію компонент струмів в системі для моменту часу $t > 0$. При цьому у

рамках НОМО-LUMO моделі швидкості електронних переходів визначаються за формулами (2.10), (2.11) і (2.14), але на відміну від процесу формування фотоструму кінетика транспортних процесів розглядається при $V \neq 0$. Це означає, що поява резонансних шляхів трансмісії пов'язана не тільки із вихідними положеннями енергетичних рівнів молекули, але і з величиною і знаком V , що прямо слідує із виразів (5.2) та (5.3) для трансмісійних щілин.

Для визначеності будемо розглядати ситуацію, коли $V > 0$. Тоді, згідно з (2.24), резонансний стрибок електрону з r -го електроду на молекулу, що знаходиться у стані $M_{0(*)}$, є можливим за умов, коли відповідна трансмісійна щілина $\Delta E_{-0(*)}^{(r)}$ в (5.2) стає від'ємною, а різниця потенціалів задовольняє умовам $V \geq V_{-0(*)}^{(r)} > 0$, де

$$\begin{aligned} V_{-*}^{(1)} &\equiv \Delta E_{-*} / |e| \eta_H, & (\Delta E_{-*} > 0) \\ V_{-*}^{(2)} &\equiv -\Delta E_{-*} / |e| (1 - \eta_H), & (\Delta E_{-*} < 0) \\ V_{-0}^{(1)} &\equiv \Delta E_{-0} / |e| \eta_L \end{aligned} \quad (5.6)$$

Аналогічним чином отримуємо умови для здійснення резонансних стрибків електрона з молекули, яка знаходиться у збудженому або основному станах, на r -й електрод (або, що теж саме, стрибків дірки з r -го електроду на молекулу). Умови визначаються нерівністю $V \geq V_{+0(*)}^{(r)} > 0$, де

$$\begin{aligned} V_{+*}^{(1)} &\equiv -\Delta E_{+*} / |e| \eta_L, & (\Delta E_{+*} < 0) \\ V_{+*}^{(2)} &\equiv \Delta E_{+*} / |e| (1 - \eta_L), & (\Delta E_{+*} > 0) \\ V_{+0}^{(2)} &\equiv \Delta E_{+0} / |e| (1 - \eta_H) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Наявність резонансних значень різниці потенціалів $V_{-0(*)}^{(r)}$ та $V_{+0(*)}^{(r)}$, визначених за формулами (5.6) та (5.7), може проявити себе не тільки у стрибкових, а і у дистанційних компонентах струму, що є суттєвим. Зокрема, у процесах, що призводять до електролюмінесценції, особливу роль відіграє непружне

тунелювання, що призводить до прямого переходу $M_0 \rightarrow M_*$, лише якщо у відповідності до (2.30) має місце нерівність

$$V \geq V_{*0} \equiv \Delta E_{*0} / |e| (1 + \eta_L - \eta_H) \quad (5.8)$$

де ΔE_{*0} – початкова (при $V = 0$) різниця енергій між збудженим та основним станами молекули.

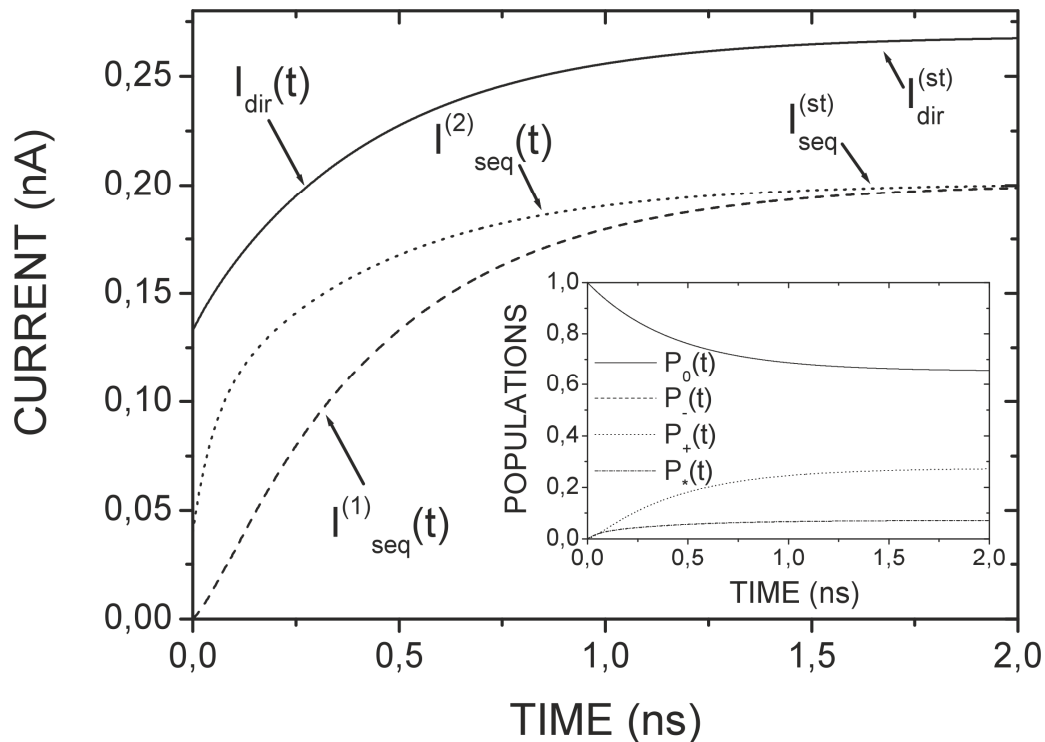


Рис. 5.4 Еволюція стрибкових та тунельної компонент струму у відповідь на швидку зміну прикладеної різниці потенціалів з $V = 0$ до $V > 0$.

На Рис. 5.4 показано графік еволюції струмів до їх стаціонарних значень у молекулярному фотодіоді при стрибкоподібному ввімкненні різниці потенціалів від $V = 0$ до $V = 1.6$ В. Для розрахунків будемо використовувати наступний набір параметрів: $\Delta E_{*0} = 1.6$ еВ, $\Delta E_{-0} = 1.3$ еВ, $\Delta E_{+0} = 1.8$ еВ, $\Delta E_{+*} = 0.2$ еВ, $\Delta E_{-*} = -0.3$ еВ, $\Gamma_L^{(1)} = 10^{-6}$ еВ, $\Gamma_L^{(2)} = 10^{-5}$ еВ, $\Gamma_H^{(1)} = 10^{-6}$ еВ, $\Gamma_H^{(2)} = 10^{-7}$ еВ, $k_b = 10^5$ с $^{-1}$, $\eta_L = 0.85$, $\eta_H = 0.1$, $T = 300$ К. При вибраних значеннях параметрів маємо $V_{*0} \approx 0.91$ В і, таким чином, у відповідності до умови (5.8) стає можливим темнове збудження молекули за рахунок енергії, яка вивільнюється при непружному тунелюванні електрону.

Проте, слід зазначити, що вірогідність знаходження молекули у стані M_* мала (а отже, електролюмінесценція не є великою), що обумовлено конкурентними кінетичними процесами, які визначають безрадіаційні переходи збудженої молекули як у основний, так і у заряджений стани. В цілому, вага того чи іншого стану молекули в 1M2-системі регулюється ефективністю непружних контактних і дистанційних стрибків електронів,

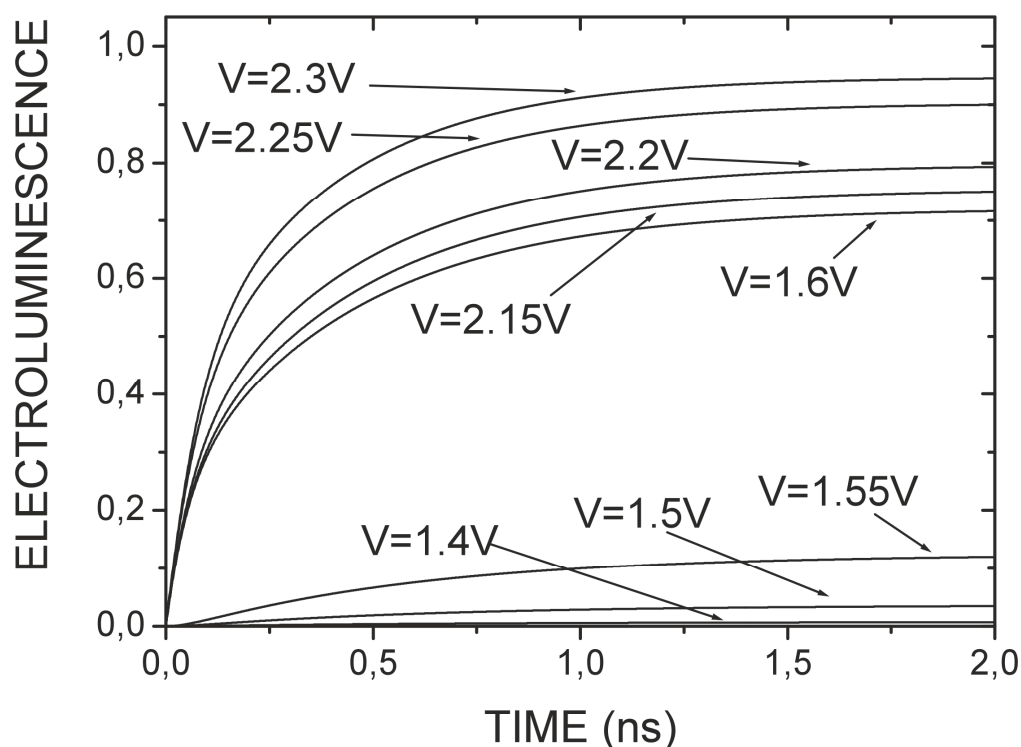


Рис. 5.5 Встановлення стаціонарної електролюмінесценції у молекулярному фотодіоді при різних значеннях прикладеної різниці потенціалів V . Помітні зміни спостерігаються поблизу резонансних значень прикладених напруг.

яка в свою чергу прямо залежить від величини зв'язків HOMO і LUMO з електродами, а також від реалізації резонансного або нерезонансного режиму електронної трансмісії. Роль другого фактору демонструється на Рис. 5.5. Режим трансмісії задається величиною прикладеної різниці потенціалів. Спостерігаються два помітних стрибка величини заселеності збудженого молекулярного стану $P_*(t)$ при поступовому збільшенні величини прикладеної до електродів різниці потенціалів, а у відповідності до виразу (5.1) і стрибки у електролюмінесценції. Перший стрибок відбувається при

зміні прикладеної різниці потенціалів з $V = 1.55$ В до $V = 1.6$ В, і саме у цей інтервал потрапляє резонансне значення $V = V_{+0}^{(2)} \simeq 1.56$ В. Другий скачок виявляється при порівнянні еволюційних кривих при $V = 2.2$ В та $V = 2.25$ В. Резонансна величина $V = V_{-0}^{(1)} \simeq 2.24$ В потрапляє саме у цей інтервал різниць потенціалів. Наступний скачок (не показано на Рис. 5.5) спостерігається для значень $V \geq V_{-*}^{(1)} \simeq 3$ В.

5.2 Формування пікових перехідних струмів ввімкнення і вимкнення

Розглянемо систему, що складається з двох електродів і молекули, яка розташована між ними і містить дві термінальні групи (Рис. 5.6). Формування струму у такій системі можна розглядати за допомогою моделі, подібної до моделі НОМО-LUMO, проте, замість НОМО і LUMO орбіталей, електрони будуть заселяти електронні рівні термінальних груп 1 та 2. Нехай зв'язок термінальних груп 1 та 2 з лівим та правим електродами характеризується параметрами Γ_L та Γ_R (що є уширеннями відповідних одноелектронних рівнів з енергіями E_1 і E_2), відповідно, а самі групи пов'язані між собою взаємодією β . Для більшості реальних систем виконується умова $D^2 = \Delta E^2 + 4\beta^2 \gg (\Gamma_L)^2 + (\Gamma_R)^2$, де $\Delta E = E_1 - E_2$. Тому взаємодія β приводить до формування колективізованих рівнів енергії молекули $E_I = 1/2(E_1 + E_2 - D)$ і $E_{II} = 1/2(E_1 + E_2 + D)$. Трансмісія електронів йде саме за участю цих рівнів. На малюнку Рис. 5.7 показано схему взаємного розміщення рівнів енергій електрону, коли електрон з енергією E_{Lk} з лівого електроду потрапляє на рівні молекули з енергіями E_I або E_{II} , а потім потрапляє на правий електрод, маючи енергію E_{Rq} . Ефективність трансмісії

електрону від одного електроду до іншого визначається відповідними трансмісійними щілинами $\Delta E_{rj} = E_j - \mu_r$, де $r = L, R$ і $j = I, II$.

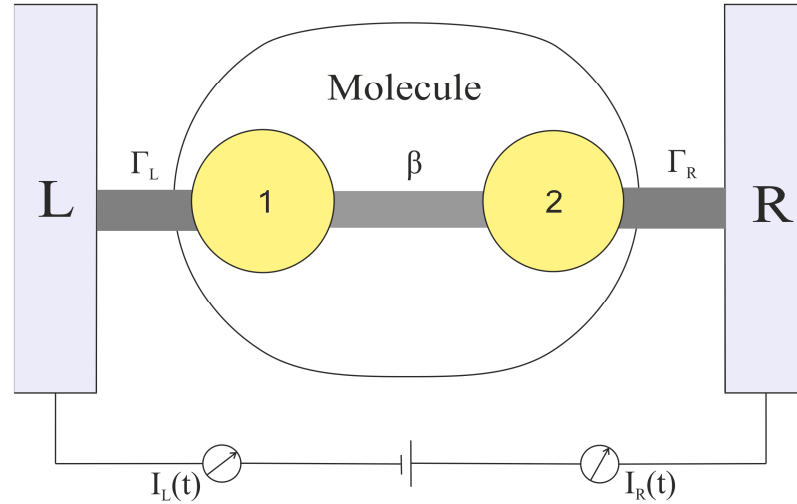


Рис. 5.6 Молекула контактує з електродами через свої термінальні групи 1 та 2, які пов'язані між собою взаємодією β .

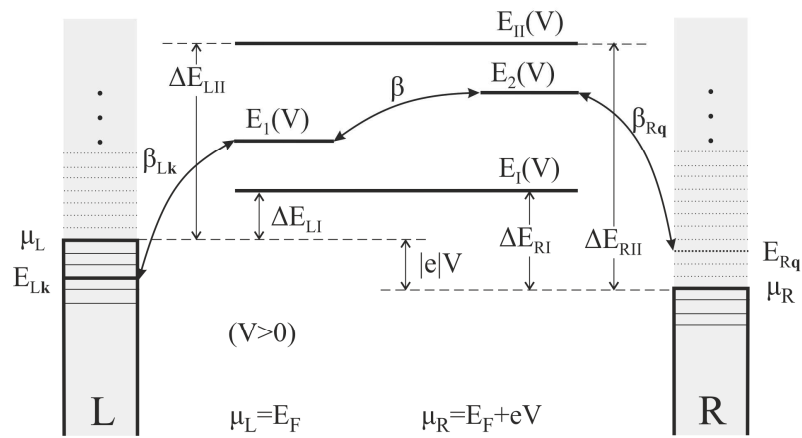


Рис. 5.7 Схема розташування енергетичних рівнів зарядженої молекули відносно рівня Фермі електродів.

Хімічний потенціал r -го електроду μ_r визначає зміщення рівня Фермі електроду. У відповідності до теорії трансмісії електрону [155], залежність струму через r -й електрод від часу $I_r(t) = I_{hop}^{(r)}(t) + I_{dir}(t)$ (див. вираз (2.8)) складається з стрибкової та тунельної компонент. Обидві компоненти струму

включають в себе перенос електрону вздовж V -го трансмісійного каналу, який пов'язаний із зарядовим станом молекули. Коли енергетичні щілини ΔE_{rj} додатні, трансмісія електронів через молекулу має нерезонансний характер, і тому стрибковий механізм переносу електрона обумовлений температурною активацією. Тунельна компонента струму при цьому може навіть переважати стрибкову компоненту струму. Коли одна чи більше енергетичних щілин стає від'ємною, то один чи декілька рівнів молекули (у нашому випадку не більше двох рівнів) знаходяться нижче рівня Фермі лівого (при $V > 0$) або правого (при $V < 0$) електродів.

Для дослідження процесів формування струмів у даній системі необхідно записати і розв'язати систему кінетичних рівнянь, подібну до (5.4), зважаючи на те, що у даному випадку молекула може знаходитися у таких станах: електронейтральному стані M_0 , коли на молекулі немає додаткового електрона; M_I або M_{II} , коли молекула з додатковим електроном має енергію E_I або E_{II} , відповідно; M_2 , коли молекула містить два додаткових електрони. Енергія молекули з двома додатковими електронами буде мати вигляд $E_2 = E_I + E_{II} + U$, де U – параметр, що визначає кулонівське відштовхування між додатковими електронами. Далі за допомогою загальних формул для компонент струмів (2.9) та (2.12) і загальних виразів для швидкостей електронних переходів (2.10), (2.11) та (2.14) знайдемо часову еволюцію струмів за умови швидкого ввімкнення прикладеної різниці потенціалів від $V = V_i = 0$ до $V = V_f \neq 0$. Система кінетичних рівнянь буде мати вигляд:

$$\begin{cases}
\dot{P}_0(0;t) = - \left[2 \sum_{\alpha=I,II} K_{0 \rightarrow \alpha} + 4K_{0 \rightarrow 2} \right] P(0;t) + \\
+ 2 \sum_{\alpha=I,II} K_{\alpha \rightarrow 0} P(\alpha;t) + 4K_{2 \rightarrow 0} P(2;t) \\
\dot{P}(\alpha;t) = - [K_{\alpha \rightarrow 0} + 2K_{\alpha \rightarrow 2} + K_{\alpha \rightarrow \alpha'}] P(\alpha;t) + \\
+ K_{0 \rightarrow \alpha} P(0;t) + 2K_{2 \rightarrow \alpha} P(2;t) + K_{\alpha' \rightarrow \alpha} P(\alpha';t) \\
\dot{P}(2;t) = - \left[\sum_{\alpha=I,II} K_{2 \rightarrow \alpha} + K_{2 \rightarrow 0} \right] P(2;t) + \\
+ \sum_{\alpha=I,II} K_{\alpha \rightarrow 2} P(\alpha;t) + K_{0 \rightarrow 2} P(2;t)
\end{cases} \quad (5.9)$$

тут коефіцієнти при швидкостях переходів відповідають виродженостям молекулярних рівнів. Для аналітичних розрахунків останнім виразом у (5.9) можна знехтувати, оскільки молекулярний стан M_2 має велику енергію (за рахунок кулонівської блокади), а тому заселеність $P(2;t) \approx 0$ для всіх значень t .

Далі розв'язуємо систему кінетичних рівнянь (5.9) та знаходимо компоненти струмів за загальними формулами (2.9) та (2.12) (процедура знаходження цілком аналогічна до тієї, яка буда використана у попередніх розділах). Бачимо, що при стрибкоподібній зміні різниці потенціалів від $V=0$ до $V=V_f > 0$, потік електронів, які приходять на молекулу з лівого електрода, перевищує потік електронів, котрі переходять з молекули на правий електрод, і відповідно $I^{(L)}(t) \gg I^{(R)}(t)$. Лише для часів $t \gg \tau_{st}$, де τ_{st} — характерний час, протягом якого в 1М2-системі встановлюється стаціонарний струм $I^{(st)}$, що відповідає різниці потенціалів V_f . Теорія показує, що при швидкому перемиканні V_i на V_f тунельна компонента струму увімкнення $I_{dir}(t) = I_{dir}^{(L)}(t) = I_{dir}^{(R)}(t)$, яка пов'язана з прямою міжелектродною трансмісією електронів, практично не відрізняються від

свого стаціонарного значення. Однак стрибкові компоненти струму $I_{hop}^{(L)}(t)$ та $I_{hop}^{(R)}(t)$, на часах $t \ll \tau_{st}$ помітно відрізняються одна від одної.

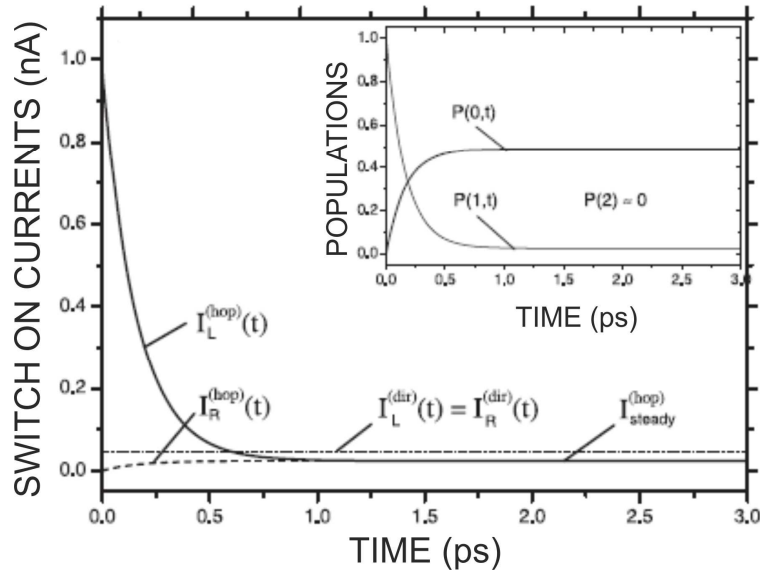


Рис. 5.8 Струми увімкнення у молекулярному діоді при $V = V_f > 0$.

При резонансному стрибку електронів з лівого електроду на молекулу максимальні значення стрибкових компонент струмів увімкнення визначаються виразами

$$I_{hop}^{(L)}(0) = 2\pi I_0 \Gamma_L \quad (5.10)$$

та

$$I_{hop}^{(R)}(0) = 2\pi I_0 \Gamma_R \quad (5.11)$$

у той час як їх стаціонарні значення співпадають і рівні

$$I_{hop}^{(st)} = 2\pi I_0 \Gamma_L \Gamma_R / (2\Gamma_L + \Gamma_R) \quad (5.12)$$

тут Γ_L і Γ_R – параметри зв'язку молекули з лівим і правим електродами відповідно. Звідси видно, що при $\Gamma_L \gg \Gamma_R$, максимальний струм увімкнення перевищує стаціонарний струм через молекулу у $2\Gamma_L/\Gamma_R$ рази, а отже може бути більшим на декілька порядків (на Рис. 5.8 показано випадок $\Gamma_L/\Gamma_R = 10$). Звернемо увагу, що через значну відмінність між

трансмійними параметрами Γ_L і Γ_R , внесок тунельної компоненти у формування струмів ввімкнення є нехтовно малим. Ці струми повністю визначаються зарядкою та розрядкою молекули за рахунок стрибкового механізму переносу електронів.

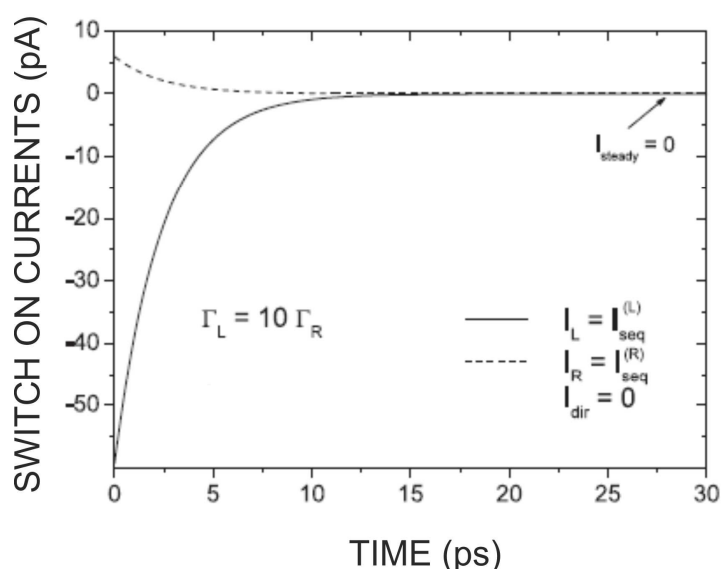


Рис. 5.9 Струми вимкнення у молекулярному діоді. Тунельна компонента струму $I_{dir} = 0$.

У протилежність струмам ввімкнення, струми вимкнення формуються при нульовій різниці потенціалів на електродах. Тому тунельна компонента струму вимкнення принципово відсутня. Самі ж струми вимкнення пов'язані із розрядкою молекули, коли надлишковий заряд на молекулі перестрибує на прилеглі електроди. Слід зазначити, що струми вимкнення мають протилежні знаки, при цьому струм стікання вище на той електрод, який більш сильно контактує з молекулою (наприклад Рис. 5.9) Для розрахунків графіків, що приведені на Рис. 5.8 та Рис. 5.9 були використані наступні параметри розрахунків: $\Gamma_L = 10^{-5}$ eB, $\Gamma_R = 10^{-6}$ eB, $\Delta E_1 = 1.6$ eB, $\Delta E_2 = 1.8$ eB, $V_f = 2$ V.

5.3 Висновки

У даному розділі було показано важливу роль непружних електрон-транспортних процесів при формуванні струму у квантовій 1M2-системі, у якій молекула, яка знаходиться між металевими електродами, відіграє роль трансмітера електронів. Були отримані рівняння, що описують часову еволюцію стрибкових та тунельної компонент струму до своїх стаціонарних значень за умови швидкої зміни прикладеної до електродів різниці потенціалів. Ефект непружного тунелювання особливо помітний за умови резонансної трансмісії електронів, що відбувається за участю заряджених станів молекули M_+ та M_- . Саме при досягненні таких умов спостерігаються стрибки у інтенсивності молекулярної люмінесценції.

Врахування поведінки струмів увімкнення і вимкнення у молекулярних наносистемах є дуже важливим при конструювання пристроїв молекулярної електроніки, таких як діоди, транзистори, елементи пам'яті, підсилювачі, трансмітери та ін. Нехтування розрахунками струмів увімкнення та вимкнення при конструюванні таких приладів може призвести до перегорання елементів у процесі роботи приладу внаслідок проходження крізь них пікових струмів, що багатократно перевищують робочі струми у системі.

ВИСНОВКИ

Головні результати дисертаційної роботи полягають у наступному:

1. Показано, що за умови помірної інтенсивності освітлення молекули, поява фотоструму у молекулярному фотодіоді можлива навіть за відсутності прикладеної до електродів різниці потенціалів, а направленість фотоструму обумовлена асиметрією зв'язку молекули з електродами.
2. Виявлено двоекспоненційну кінетику процесу формування фотоструму. Показано, що швидка кінетична фаза пов'язана з фотозбудженням молекули і формуванням пікових струмів, а повільна кінетична фаза пов'язана із заселенням заряджених молекулярних станів і формуванням стаціонарних струмів. Знайдено залежність пікових та стаціонарних фотострумів від сили зв'язку молекули з електродами та від зарядового стану, який реалізується у процесі електронного переносу.
3. Показано, що при сильній обмінній взаємодії між неспареними електронами, які знаходяться на різних МО, триплетний збуджений стан стає кінетичною пасткою для зарядів, що переносяться і, таким чином, принципово впливає на формування стаціонарного фотоструму.
4. Показано, що за низьких температур, стрибкові компоненти струму суттєво заморожуються, внаслідок чого сумарний фотострум формується за рахунок непружного тунелювання електронів.
5. Виявлено наявність резонансних значень прикладеної різниці потенціалів, при яких спостерігаються стрибкоподібні зміни інтенсивності електролюмінесценції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Petrov E.G. Transient currents in a molecular photo-diode / E.G. Petrov, V.O. Leonov, V. May, P. Hanggi // Chem. Phys. – 2012. – Vol. 407. – P.53-64.
2. Петров Э.Г. Кинетика формирования тока в молекулярном диоде / Э.Г. Петров, В.А. Леонов, Е.В. Шевченко // ФНТ. – 2012. – Vol. 38, № 5. – P. 549-559.
3. Petrov E.G. Transient photocurrent in molecular junctions: singlet switching on and triplet blocking / E.G. Petrov, V.O. Leonov, V. Snitsarev // J. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 138. – P. 184709.
4. Леонов В.А. Пиковый и стационарный фототоки в молекулярном диоде / В.А. Леонов, Э.Г. Петров // Письма ЖЕТФ. – 2013. – Vol. 97, № 9, – P. 634-641.
5. Петров Э.Г. Переходные токи включения и выключения в органических наноструктурах / Э.Г. Петров, В.А. Леонов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2011. – Vol. 9, № 1. – P. 49-54.
6. Петров Э.Г. Переходные токи включения и выключения в органических наноструктурах / Э.Г. Петров, В.О. Леонов // II міжнародна конференція «Наноструктурні матеріали – 2010: Білорусь–Росія–Україна», 19-22 жовтня 2010: збірка тез. – Україна, Київ, 2010. – С.19.
7. Petrov E.G. Switch on/off currents in linear device “electrode-molecule-electrode” / E.G. Petrov, V.O. Leonov // 8-th International Conference on “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”, 17-22 May 2010: program and abstracts. – Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2010. – P. 262.

8. Петров Э.Г Контактные переходные токи в устройствах «электрод-молекула-электрод» / Э.Г. Петров, В.А. Леонов, Е.В. Шевченко // Десятая международная научно-практическая конференция «Исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 09-11 декабря 2010: сборник тезисов. – Россия, Санкт-Петербург, 2010. – С. 313-315.

9. Leonov V.O. Photocurrent in molecular diode / V.O. Leonov, E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko // III Young Scientists Conference “Modern Problems of Theoretical Physics”, 21-23 December 2011: program and abstracts. – Ukraine, Kyiv, 2011. – P. 101.

10. Shevchenko Ye.V. Transition electro luminescence and phosphorescence in molecular junctions / Ye.V. Shevchenko, V.O. Leonov, E.G. Petrov // 9-th International Conference “Electronic Processes in Organic Materials”, 20-24 May 2013: program and abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P. 28-29.

11. Леонов В.А. Влияние обменного взаимодействия на формирование фототока в молекулярном диоде / В.А. Леонов, Э.Г. Петров// “Міжнародна конференція молодих вчених і аспірантів «ІЕФ-2013»”, 20-23 травня 2013: збірка тез. – Україна, Ужгород, 2013. – P. 70-71.

12. Carter F.L. Molecular Electronic Devices / F.L. Carter // Marcel Dekker, New York. – 1982.

13. Aviram A.J. Molecules for memory, logic, and amplification / A.J. Aviram // Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 5687-5692

14. Metzger R.M. Electrical Rectification by a Molecule: The Advent of Unimolecular Electronic Devices / R.M. Metzger // Acc. Chem. Res. – 1999. – Vol. 32. – P. 950-957.

15. Nitzan A. Electron Transmission Through Molecules And Molecular Interfaces / A. Nitzan // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 52. – P. 681-750.
16. Hänggi P. Preface / P. Hänggi, M. Ratner, S. Yaliraki // *Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 281. – P. 111.
17. Joachim C. Molecular electronics / C. Joachim, M.A. Ratner // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2005. – Vol. 102. – P. 8800
18. Cuniberti G. Introducing Molecular Electronics / G. Cuniberti, G.F. Fagas, K. Richter // *Lecture Notes in Physics.* – 2005. – Vol. 680. – P. 1-10.
19. Galperin M. Molecular transport junctions: vibrational effects / M. Galperin, M.A. Ratner, A. Nitzan // *J. Phys. C – Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19. – P. 103201.
20. Chen F. Electron Transport in Single Molecules: From Benzene to Graphene / F. Chen, N.J. Tao // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42. – P. 429-438.
21. Burghardt I. Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems / I. Burghardt, V. May, D.A. Micha, E.R. Bittner // Springer-Verlag, Berlin. – 2009.
22. Lee C. Molecular wires and gold nanoparticles as molewares for the molecular scale electronics / C. Lee, Y. Kang, K. Lee, S.R. Kim, D.-J. Won, J.S. Noh, H.K. Shin, C.K. Song, Y.S. Kwon, H.-M. So, J. Kim // *Curr. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 2 – P. 39-45.
23. McCreery R.L. Molecular Electronic Junctions / R.L. McCreery // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 4477-4496
24. McConnell H.M. Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals / H.M. McConnell // *J. Chem. Phys.* – 1961. – Vol. 35 – P. 508

25. Mann B. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers / B. Mann, H. Kuhn // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42. – P. 4398.
26. Wold D.J. Formation of Metal–Molecule–Metal Tunnel Junctions: Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip / D.J. Wold, C.D. Frisbie // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 2970-2971.
27. Müller K.H. Effect of the atomic configuration of gold electrodes on the electrical conduction of alkanedithiol molecules / K.H. Müller // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 045403.
28. Cheng F. Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules / F. Cheng, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, N. Tao // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 15874-15881.
29. Magoga M. Conductance and transparency of long molecular wires / M. Magoga, C. Joachim // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56. – P. 4722-4729.
30. Vuillaume D. The metal/organic monolayer interface in molecular electronic devices / D. Vuillaume, S. Lenfant // Microelectronic Engineering. – 2003. – Vol. 70. – P. 539-550.
31. Sandorfy C. LCAO MO Calculations on Saturated Hydrocarbons and their Substituted Derivatives / C. Sandorfy // Can. J. Chem. – 1955. – Vol. 33. – P. 1337-1351.
32. Kohler E.E. Molecular orbital coefficients and transition dipoles of real polyenes / B.E. Kohler, L.I. Malysheva, A.I. Onipko // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 103. – P. 6068.

33. Onipko A. Tunneling across molecular wires: an analytical exactly solvable model / A. Onipko, Yu. Klimenko, L. Malysheva, S. Stafström // *Solid State Commun.* – 1998. – Vol. 108. – P. 555-559.

34. Tomfohr J.K. Complex band structure, decay lengths, and Fermi level alignment in simple molecular electronic systems / J.K. Tomfohr, O.F. Sankey // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P 245105.

35. Simmons J.G. Conduction in thin dielectric films / J.G. Simmons // *J. Phys. D.* – 1971. – Vol. 4. – P. 613.

36. Wang W Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices / W. Wang, T. Lee, M.A. Reed // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 035416.

37. Segal D. Activated Conduction in Microscopic Molecular Junctions / D. Segal, A. Nitzan, M.A. Ratner, W.B. Davis // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104. – P. 2790-2793.

38. Rampi M.A. A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials / M.A. Rampi, G.M. Whitesides // *Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 281. – P. 373-391.

39. Fowler R.H. Electron Emission in Intense Electric Fields / R.H. Fowler, L.W. Nordheim // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1928. – Vol. 119. – P. 173-181.

40. Onipko A. Noncanonical Wannier-Stark ladders and surface state quantization in finite crystals subjected to a homogeneous electric field / A. Onipko, L. Malysheva // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63. – P. 235410.

41. Onipko A. Tunneling through a tilted tight-binding band / A. Onipko, L. Malysheva // *Ann. New York Ac. Sci.* – 2002. – Vol. 960. – P. 143-152.

42. Xue Y. Microscopic study of electrical transport through individual molecules with metallic contacts. II. Effect of the interface structure / Y. Xue, M.A. Ratner // *Phy. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 115407.

43. Xue Y. End group effect on electrical transport through individual molecules: A microscopic study / Y. Xue, M.A. Ratner // *Phy. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 085403.

44. Kergueris C. Electron transport through a metal-molecule-metal junction / C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 12505-12513.

45. Yaliraki S.N. Molecule-interface coupling effects on electronic transport in molecular wires / S.N. Yaliraki, M.A. Ratner // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109. – P. 5036.

46. Yaliraki S.N. Conductance of Molecular Wires: Influence of Molecule-Electrode Binding / S. N. Yaliraki, M. Kemp, M.A. Ratner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – P. 3428–3434.

47. Emberly E.G. Models of electron transport through organic molecular monolayers self-assembled on nanoscale metallic contacts / E.G. Emberly, G. Kirczenow // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 235412.

48. Basch H. Molecular binding at gold transport interfaces. IV. Thiol chemisorption / H. Basch, M.A. Ratner // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 5771.

49. Mujica V. Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism / V. Mujica, M. Kemp M. A. Ratner // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101. – P. 6849.

50. Hall L.E. Formalism, analytical model, and a priori Green's-function-based calculations of the current-voltage characteristics of molecular wires / L.E. Hall, J.R. Reimers, N.S. Hush, K.Silverbrook // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. – P. 1510.

51. Tian W. Conductance spectra of molecular wires / W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J.I. Henderson, C.P. Kubiak // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109. – P. 2874.

52. Nitzan A. On the electrostatic potential profile in biased molecular wires / A. Nitzan, M. Galperin, G.-L. Ingold, H. Grabert // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 117. – P. 10837.

53. Lang N.D. Carbon-Atom Wires: Charge-Transfer Doping, Voltage Drop, and the Effect of Distortions / N. D. Lang, Ph. Avouris // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84. – P. 358–361.

54. Mujica V. Molecular wire conductance: Electrostatic potential spatial profile / V. Mujica, A.E. Roitberg, M. Ratner // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. – P. 6834.

55. Bachtold A. Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes / A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, P.L. McEuen // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84. – P. 6082–6085.

56. Петров Э.Г. Трансмиссия электронов через линейную молекулу: роль делокализованных и локализованных электронных состояний в формировании тока / Э. Г. Петров // ФНТ. – 2005. – Vol. 31. – P. 445-462.

57. Petrov E.G. Towards a many-body theory for the combined elastic and inelastic transmission through a single molecule / E.G. Petrov // Chem. Phys. – 2006. – Vol. 326. – P. 151-175.

58. Petrov E.G. Kinetics of Charge Transfer Processes in Molecular Junctions / E.G. Petrov // Ukr. J. Phys. – 2011. – Vol. 56, № 7. – P. 721-731.

59. Troisi A. Molecular Signatures in the Transport Properties of Molecular Wire Junctions: What Makes a Junction “Molecular”? / A. Troisi M. A. Ratner// Small. –2006. – Vol. 2 – P. 172-181

60. Landauer R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices / R. Landauer // Philos. Mag. – 1970. – Vol. 21. – P. 863-867.

61. Büttiker M. Four-Terminal Phase-Coherent Conductance / M. Büttiker // Phys. Rev. Lett.– 1986. – Vol. 57. – P. 1761.

62. Sumi H. V–I Characteristics of STM Processes as a Probe Detecting Vibronic Interactions at a Redox State in Large Molecular Adsorbates Such as Electron-Transfer Metalloproteins / H. Sumi // J. Phys. Chem. B.– 1998. – Vol. 102.– P. 1833-1844.

63. Troisi A. Modeling the inelastic electron tunneling spectra of molecular wire junctions / A. Troisi, M. A. Ratner// Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 033408.

64. Petrov E.G. Magnetic Field Control of an Electron Tunnel Current through a Molecular Wire / E.G. Petrov, I.S. Tolokh, V. May// J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 108 – P. 4386.

65. Nitzan A. Electron Transport in Molecular Wire Junctions / A. Nitzan, M. Ratner // Science. – Vol. 300. – P. 1384- 1389.

66. Datta S. Electrical Resistance: an Atomistic View / S. Datta // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – P. S433.
67. Petrov E.G. Kinetic Theory for Electron Transmission through a Molecular Wire / E.G. Petrov, V. May, P. Hänggi // Chem. Phys. – 2005. – Vol. 319. – P. 380-408.
68. Petrov E.G. Electron-transfer Properties of Quantum Molecular Wires / E.G. Petrov, I.S. Tolokh, A.A. Demidenko, V.V. Gorbach // Chem. Phys. – 1995. – Vol. 193. – P. 237-253.
69. Petrov E.G. Nonlinear Electron Current through a Short Molecular Wire / E.G. Petrov, P. Hänggi // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86. – P. 2862-2865.
70. Nitzan A. A Relationship between Electron-Transfer Rates and Molecular Conduction / A. Nitzan // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105. – P. 2677-2679.
71. Petrov E.G. Spin-boson description of electron transmission through a molecular wire / E.G. Petrov, V. May, P. Hänggi // Chem. Phys. – 2004. – Vol. 296. – P. 251-266.
72. Petrov E.G. Kinetic rectification of charge transmission through a single molecule / E.G. Petrov, V. May, P. Hänggi // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 045408.
73. Petrov E.G. Kinetic control of the current through a single molecule / E.G. Petrov, Ya.R. Zelinskyy, V. May, P. Hänggi // Chem. Phys. – 2006. – Vol. 328. – P. 173-182.
74. Galperin M. Inelastic effects in molecular junctions in the Coulomb and Kondo regimes: Nonequilibrium equation-of-motion approach / M. Galperin, A. Nitzan, M.A. Ratner // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 035301.

75. Hettler M.H. Current Collapse in Tunneling Transport through Benzene / M.H. Hettler, W. Wenzel, M. R. Wegewijs, H. Schoeller // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90. – P. 076805.
76. Petrov E.G. Controlling electron transfer processes through short molecular wires Original Research Article / E.G. Petrov, V. May, P. Hänggi // *Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 281. – P.211-224
77. Petrov E.G. Role of paramagnetic ions in the formation of the low-temperature current through a molecular wire / E.G. Petrov // *Low Temp. Phys.* – 2002. – Vol. 28. – P. 630.
78. Nitzan A. Electron Transport in Molecular Wire Junctions / A. Nitzan, M.A. Ratner // *Science.* – 2003. – Vol. 300. – P. 1384-1389.
79. Winkelmann C.B. Optical Switching of Porphyrin-Coated Silicon Nanowire Field Effect Transistors / C.B. Winkelmann, I. Ionica, X. Chevalier, G. Royal, C. Bucher, V. Bouchiat // *Nano. Lett.* – 2007. – Vol. 7. – P. 1454–1458.
80. Kumar A.S. Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments / A.S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A.K. Flatt, J.M. Tour, P. S. Weiss // *Nano. Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 1644–1648.
81. Molen S.J. Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal–Molecule–Metal Devices / S.J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J.S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B.J. van Wees, B.L. Feringa, C. Schönenberger // *Nano. Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 76–80.
82. Lehmann J. Molecular Wires Acting as Coherent Quantum Ratchets / J. Lehmann, S. Kohler, P. Hänggi, A. Nitzan // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88. – P. 228305.

83. Lehmann J. Laser controlled molecular switches and transistors / J. Lehmann, S. Camalet, S. Kohler, P. Hänggi // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 368. – P. 282-288.

84. Lehmann J. Rectification of laser-induced electronic transport through molecules / J. Lehmann, S. Kohler, P. Hänggi, A. Nitzan // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 118. – P. 3283.

85. Galperin M. Optical properties of current carrying molecular wires / M. Galperin, A. Nitzan // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 124. – P. 234709.

86. Fainberg B.D. Light-induced current in molecular tunneling junctions excited with intense shaped pulses / B. D. Fainberg, M. Jouravlev, A. Nitzan // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 245329.

87. Fainberg B.D. Light-induced current in molecular junctions: Local field and non-Markov effects / B.D. Fainberg, M. Sukharev, T.-H. Park, M. Galperin // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – P. 205425.

88. Buker B. Understanding the electroluminescence emitted by single molecules in scanning tunneling microscopy experiments / J. Buker, G. Kirczenow // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 125107.

89. Lehmann J. Vibrational effects in laser-driven molecular wires / J. Lehmann, S. Kohler, V. May, P. Hänggi // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121. – P. 2278.

90. Kohler S. Driven quantum transport on the nanoscale / S. Kohler, J. Lehmann, P. Hänggi // Phys. Rep. – 2005. – Vol. 406. – P. 379-443

91. Kohler S. Molecular electronics: Ultrafast stop and go / S. Kohler, P. Hänggi // Nature Nanotechnology. – 2007. – Vol. 2. – P. 675-676.

92. Franco I. Laser-induced currents along molecular wire junctions / I. Franco, M. Shapiro, P. Brumer // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 244906.

93. Kaiser F.J. Molecular electronics in junctions with energy disorder / F.J Kaiser, P. Hänggi, S. Kohler // New J. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 065013.

94. Welack S. The influence of ultrafast laser pulses on electron transfer in molecular wires studied by a non-Markovian density-matrix approach / S. Welack, M. Schreiber, U. Kleinekathöfer // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 124. – P. 044712.

95. Photoinduced Removal of the Franck–Condon Blockade in Single-Electron Inelastic Charge Transmission / V. May, O. Kühn // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – P. 1095–1099.

96. Gimzewski J.K. Photon emission with the scanning tunneling microscope / J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.H. Coombs, R.R. Schlittler // Z. Phys. B. – 1988. – Vol. 72. – P. 497-501.

97. Gimzewski J.K. Enhanced Photon Emission in Scanning Tunnelling Microscopy / J.K. Gimzewski, J.K. Sass, R.R. Schlittler, J. Schott // Europhys. Lett. – 1989. – Vol. 8 – P. 435-440.

98. Berndt R. Photon Emission at Molecular Resolution Induced by a Scanning Tunneling Microscope / R. Berndt, R. Gaisch, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, W.D. Schneider, M. Tschudy // Science. – 1993. – Vol. 262. – P. 1425-1427.

99. Deng W. STM-induced photon emission from self-assembled porphyrin molecules on a Cu(100) surface / W. Deng, D. Fujita, T. Ohgi, S. Yokoyama, K. Kamikado, S. Mashiko // J. Chem.Phys. – 2002. – Vol. 117. – P. 4995-5000.

100. Qiu X.H. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision / X.H. Qiu, G.V. Nazin, W. Ho // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – P. 542-546.

101. Cavar E. Fluorescence and Phosphorescence from Individual C60 Molecules Excited by Local Electron Tunneling / E. Cavar, M.C. Blüm, M. Pivetta, F. Patthey, M. Chergui, W.D. Schneider // *Phys.Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 196102.

102. Rossel F. Plasmon enhanced luminescence from fullerene molecules excited by local electron tunneling / F. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey, W.D. Schneider // *Opt. Express*. – 2009. – Vol. 17. – P.2714-2721.

103. Kabakchiev A. Electroluminescence from individual pentacene nanocrystals / A. Kabakchiev, K. Kuhnke, T. Lutz, K. Kern // *Chem. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 11. – P. 3412

104. Dong Z.C. Vibrationally Resolved Fluorescence from Organic Molecules near Metal Surfaces in a Scanning Tunneling Microscope / Z.C. Dong, X.L. Guo, A.S. Trifonov, P.S. Dorozhkin, K. Miki, K. Kimura, S. Yokoyama, S. Mashiko // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 086801.

105. Guo X.L. Nanoscale organic electroluminescence from tunnel junctions / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, Y. Wakayama, D. Fujita, K. Kimura, S. Yokoyama, S. Mashiko // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 233204.

106. Liu H.W. Plasmon-enhanced molecular fluorescence from an organic film in a tunnel junction / H.W. Liu, Y. Ie, T. Yoshinobu, Y. Aso, H. Iwasaki, R. Nishitani // *App. Phys. Lett.* – 2006. – Vol 88. – P. 061901.

107. Uemura T. Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine / T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya,

A. Saito, M. Aono, Y. Kuwahara // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 448. – P. 232-236.

108. Liu H.W. STM fluorescence of porphyrin enhanced by a strong plasmonic field and its nanoscale confinement in an STM cavity / H.W. Liu, R. Nishitani, T.Z. Han, Y. Ie, Y. Aso, H. Iwasaki // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 125415.

109. Yan L.F. Mutual enhancement between plasmon and molecular fluorescence of conjugated polymer on metal substrates induced by STM / L.F. Yan, H.W. Liu, H. Iwasaki // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 433. – P. 312-316.

110. Dong Z.C. Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons / Z.C. Dong, X.L. Zhang, H.Y. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L.G. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J.L. Yang, J.G. Hou // Nat. Photonics. – 2010. – Vol. 4. – P. 50-54.

111. Barnes W.L. Surface plasmon subwavelength optics / W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen // Nature. – 2003. – Vol. 424. – P. 824-830.

112. Ritchie R.H. Surface plasmons in solids / R.H. Ritchie // Surf. Sci. – 1973. – Vol. 34. – P. 1-19.

113. Raether H. Surface Plasmons / H. Raether // Springer Series, New York. – 1988.

114. Barnes W.L. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density / W.L. Barnes // J. Modern Opt. – 1998. – Vol. 45. – P. 661-699.

115. Kretschmann E. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light / E. Kretschmann, H. Raether // Z. Naturforsch. – 1968. – Vol. 23. – P. 2135-2136.

116. Otto A. Excitation of Non-Radiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection / A. Otto // Z. Phys. – 1968. – Vol. 216. – P. 398-410.

117. Glass A.M. Enhanced two-photon fluorescence of molecules adsorbed on silver particle films / A.M. Glass, A. Wokaun, J.P. Heritage, J.G. Bergman, P.F. Liao, D.H. Olson // Phys.Rev. B. – 1981. – Vol. 24. – P. 4906-4909.

118. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy / M. Moskovits // Rev. Mod. Phys. – 1985. – Vol. 57. – P. 783-826.

119. Fort E. Surface enhanced fluorescence / E. Fort, S. Grésillon // J. Phys. D. – 2008. – Vol 41. – P. 013001.

120. Stranik O. Optimization of Nanoparticle Size for Plasmonic Enhancement of Fluorescence / O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh, B.D. MacCraith // Plasmonics. – 2007. – Vol. 2. – P. 15-22.

121. Kühn S. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna / S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, V. Sandoghdar // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97. – P. 017402.

122. Anger P. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96. – P. 113002.

123. Carminati R. Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle / R. Carminati, J.J. Greffet, C. Henkel, J.M. Vigoureux // Opt. Comm. – 2006. – Vol. 261. – P. 368-375.

124. Ringler M. Shaping Emission Spectra of Fluorescent Molecules with Single Plasmonic Nanoresonators / M. Ringler, A. Schwemer, M. Wunderlich,

A. Nichtl, K. Kürzinger, T.A. Klar, J. Feldmann // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 203002.

125. Baffou G. Molecular quenching and relaxation in a plasmonic tunable system / G. Baffou, C. Girard, E. Dujardin, G.C. des Francs, O.J.F. Martin // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 121101.

126. Issa N.A. Fluorescence near metal tips: The roles of energy transfer and surface plasmon polaritons / N.A. Issa, R. Guckenberger // Opt. Express. – 2007. – Vol. 15. – P. 12131_12144.

127. Coombs J.H. Photon emission experiments with the scanning tunnelling microscope / J.H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass, R.R. Schlittler // J. Microsci. – 1988. – Vol. 152. – P. 325-336.

128. Berndt R. Scanning Tunneling Microscopy / R. Berndt // Springer-Verlag, Berlin. – 1998. – P. 97-134.

129. Johansson P. Theory for light emission from a scanning tunneling microscope / P. Johansson, R. Monreal, P. Apell // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42. – P. 9210-9213.

130. Persson B.N.J. Theory of photon emission in electron tunneling to metallic particles / B.N.J. Persson, A. Baratoff // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 3224-3227.

131. Downes A. Photon Emission from Si(111)-(7×7) Induced by Scanning Tunneling Microscopy: Atomic Scale and Material Contrast / A. Downes, M.E. Welland // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 81. – P. 1857-1860.

132. Daffertshofer M. Fluorescence quenching of ultrathin anthracene films by dielectric and metallic substrates / M. Daffertshofer, H. Port, H.C. Wolf // Chem. Phys. – 1995. – Vol. 200. – P. 225-233.

133. Gebauer W. Luminescence quenching of ordered π -conjugated molecules near a metal surface: Quaterthiophene and PTCDA on Ag(111) / W. Gebauer, A. Langner, M. Schneider, M. Sokolowski, E. Umbach // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 155431.

134. Schneider M. Luminescence of molecules adsorbed on surfaces of wide gap materials / M. Schneider, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski // J. Lumin. – 2004. – Vol. 110. – P. 275-283.

135. Flaxer E. Molecular Light Emission Induced by Inelastic Electron Tunneling / E. Flaxer, O. Sneh, O. Cheshnovsky // Science. – 1993. – Vol. 262. – P. 2012-2014.

136. Guo X.L. Molecular fluorescence from ZnTBP porphyrin molecular layers on Cu(100) induced by tunnelling currents / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, S. Mashiko, T. Okamoto // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – P. S402.

137. Guo X.L. STM-induced molecular fluorescence from porphyrin molecules on metal substrates / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, S. Mashiko // Appl. Phys. A. – 2005. – Vol. 81. – P. 367-370.

138. Liu H.W. Scanning Tunneling Microscope (STM)-Excited Molecular Fluorescence from Porphyrin Thin Films / H.W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, T. Yoshinobu, Y. Aso, H. Iwasaki // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 44. – P. L566-L569.

139. Liu H.W. Bias dependence of tunneling-electron-induced molecular fluorescence from porphyrin films on noble-metal substrates / H.W. Liu, Y. Ie, R. Nishitani, Y. Aso, H. Iwasaki // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 115429.

140. Okada A. Anomalous Light Emission from Metal Phthalocyanine Films on Au(111) Activated by Tunneling-Current-Induced Surface Plasmon / A. Okada, K. Kanazawa, K. Hayashi, N. Okawa, T. Kurita, O. Takeuchi, H. Shigekawa // *App. Phys. Express.* – 2010. – Vol. 3. – P. 015201.

141. Guo X.L. Tunneling-electron-induced molecular luminescence from a nanoscale layer of organic molecules on metal substrates / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, S. Yokoyama, S. Mashiko, T. Okamoto // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 969-971.

142. Guo X.L. STM-induced light emission from the surface of H₂TBP porphyrin/PFP porphyrin/Cu(100) / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, S. Mashiko // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 241. – P. 28-32.

143. Uehara Y. Single molecule spectrum of rhodamine 6G on highly oriented pyrolytic graphite / Y. Uehara, S. Ushioda // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 181905.

144. Wu S.W. Intramolecular photon emission from a single molecule in a scanning tunneling microscope / S.W. Wu, G.V. Nazin, W. Ho // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 205430.

145. Guo X.L. Erratum to “STM-induced light emission from the surface of H₂TBP porphyrin/PFP porphyrin/Cu(100)” / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, S. Mashiko // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol 252. – P. 1187-1188.

146. Guo X.L. Erratum: “Tunneling-electron-induced molecular luminescence from a nanoscale layer of organic molecules on metal substrates” / X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, S. Yokoyama, S. Mashiko, T. Okamoto // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 2706.

147. Liu H.W. Molecular fluorescence from H₂TBP porphyrin film on Ag substrate excited by tunneling electrons / H.W. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, K. Sudoh, M. Nowicki, T. Yoshinobu, Y. Aso, H. Iwasaki // *Ultramicroscopy*. – 2006. – Vol. 106. – P. 785-788.

148. Liu H.W. Substrate effect of STM-induced luminescence from porphyrin molecules / H.W. Liu, Y. Ie, R. Nishitani, T.Z. Han, Y. Aso, H. Iwasaki // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol 516. – P. 2727-2730.

149. Nishitani R. Calculation of plasmon enhanced molecular fluorescence in scanning tunnel microscopy using effective medium model for molecules on metal substrate / R. Nishitani, H.W. Liu, H. Iwasaki // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2009. – Vol. 27. – P. 993-996.

150. Cavar E. Electronic and Optical Properties of Supported C₆₀ Molecules Studied by Scanning Tunneling Microscopy / E. Cavar // Ph.D. Thesis, École Polytechnique, Fédérale de Lausanne. – 2005.

151. Lof R.W. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C₆₀ / R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P. 3924-3927.

152. Wu S.W. Control of Relative Tunneling Rates in Single Molecule Bipolar Electron Transport / S.W. Wu, G.V. Nazin, X. Chen, X.H. Qiu, W. Ho // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – P. 236802.

153. Aviram A. Molecular rectifiers / A. Aviram, M.A. Ratner // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 29. – P. 277-283.

154. Volkovich R. Transient dynamics in molecular junctions: Coherent bichromophoric molecular electron pumps / R. Volkovich, U. Peskin // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Vol. 83. – P. 033403.

155. Petrov E.G. Giant switch-on and switch-off currents in device “electrode–molecule–electrode” / E.G. Petrov, M.V. Koval // *Phys. Lett. A.* – 2008. – Vol. 372. – P. 5651-5656.

156. Petrov E.G. Transient switch-on/off currents in molecular junctions / E.G. Petrov, Ye. V. Shevchenko, V. May and P. Hänggi // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134. – P. 204701.

157. Akhiezer A.I. *Methods of Statistical Physics* / A.I. Akhiezer, S.V. Peletminsky // Pergamon Press, Oxford. – 1981.

158. Wang L. Charge transmission through single molecules: Effects of nonequilibrium molecular vibrations and photoinduced transitions / L. Wang, V. May // *Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 375. – P. 252-264

159. Meir Y. Transport through a strongly interacting electron system: Theory of periodic conductance oscillations / Y. Meir, N.S. Wingreen, P.A. Lee // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 66. – P. 3048.

160. Yashchuk V. Multifunctional Macromolecules and Structures as One-Way Exciton Conductors / V. Yashchuk, V. Syromyatnikov, T. Ogul'chansky, A. Kolendo, T. Prot, J. Błażejowski, V. Kudrya // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 353. – P. 287-300.

161. Zelinskyy Ya. Photoinduced Switching of the Current through a Single Molecule: Effects of Surface Plasmon Excitations of the Leads / Ya. Zelinskyy, V. May // *Nano. Lett.* – 2011. – Vol. 12. – P. 446-452.

162. Grigorchuk N. Resonance plasmon linewidth oscillations in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix / N. Grigorchuk // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – P. 064306.

ПОДЯКИ

Насамперед автор щиро вдячний науковому керівнику дисертаційної роботи члену-кореспонденту НАН України, доктору фіз.-мат. наук, професору Ельмару Григоровичу Петрову за запропонований напрямок досліджень, за щиросердий підхід та розуміння, за всебічну підтримку у процесі роботи та плідне обговорення результатів, що істотно вплинуло на динаміку роботи.

Також велика подяка співавтору Є.В. Шевченко за плідну співпрацю, іншим співробітникам відділу квантової теорії молекул та кристалів ІТФ ім. М. М. Боголюбова НАН України за участь в обговоренні результатів та критичні зауваження на семінарах.

Велику подяку автор висловлює шкільному вчителю з фізики В.І. Голосинському, з яким були зроблені перші кроки у світі фізичної науки.