

# Кинетика формирования тока в молекулярном диоде

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

*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины*

*ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03680, Украина*

E-mail: epetrov@bitp.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2011 г.

Используя кинетическую теорию электронного транспорта в низкоразмерных молекулярных системах, проведено исследование процесса формирования переходных и стационарных токов в системе «электрод 1–молекула–электрод 2» (молекулярный диод) для различных режимов зарядовой трансмиссии. В рамках HUMO–LUMO модели молекулы рассмотрена ситуация, когда образование токов вызвано фотовозбуждением молекулы либо изменением разности потенциалов на электродах. Выяснена определяющая роль неупругого дистанционного (туннельного) переноса электронов в изменении электронного состояния молекулы и, как следствие, в формировании трансмиссионных каналов для прыжковых (последовательных) и туннельных (дистанционных) компонент тока. Эффект неупругого туннелирования особенно заметен в условиях резонансной трансмиссии электронов.

Використовуючи кінетичну теорію електронного транспорту в низькорозмірних молекулярних системах, проведено дослідження процесу формування перехідних і стаціонарних струмів у системі «електрод 1–молекула–електрод 2» (молекулярний діод) для різних режимів зарядової трансмісії. У рамках HUMO–LUMO моделі молекули розглянуто ситуацію, коли утворення струмів викликано фотозбудженням молекули або зміною різниці потенціалів на електродах. З'ясовано визначальну роль непружного дистанційного (тунельного) перенесення електронів у зміні електронного стану молекули і, як наслідок, у формуванні трансмісійних каналів для стрибкових (послідовних) і тунельних (дистанційних) компонент струму. Ефект непружного тунелювання особливо помітний в умовах резонансної трансмісії електронів.

PACS: 05.60.Gg Квантовый транспорт;  
73.63.Nm Квантовые проволоки;  
**85.65.+h** Молекулярные электронные устройства.

Ключевые слова: электронная трансмиссия, туннелирование, молекулярный диод.

## 1. Введение

Идея формирования элементной базы электроники на основе органических соединений была выдвинута около 30 лет назад [1,2]. Однако экспериментальные и теоретические результаты, касающиеся проводимости отдельных молекул и молекулярных наноструктур в основном стали появляться только за последние 10–15 лет (см, например, обзоры [3–7] и сборники статей [8–13]). Одним из важных объектов исследования стал молекулярный диод. Он представляет собой систему «электрод 1–молекула–электрод 2» (1M2-система), где молекула выполняет роль транзистора электронов/дырок на их пути от одного электрода к другому. Было обнаружено, что для 1M2-систем вольт-амперные характеристики (ВАХ) заметно отличаются от линейных в широком диапазоне приложенных напряжений, причем

нелинейность обусловлена как неидентичной связью молекулы с каждым из электродов, так и спецификой падения электрического потенциала вдоль молекулы.

Основные пути формирования тока через молекулу — прыжковый и туннельный. Кинетическая теория электронной трансмиссии через молекулу показывает [14–17], что хотя оба пути работают параллельно, но туннельная трансмиссия зависит от характера прыжкового процесса. Причина в том, что прыжки электронов между молекулой и электродами (контактные транспортные процессы) приводят к кинетической перезарядке молекулы транспортируемыми электронами. В то же время процесс туннелирования зависит от того, в каком зарядовом состоянии находится молекула. Иными словами, кинетика формирования зарядового состояния молекулы определяет тип туннельного трансмиссионного канала.

В настоящей работе показано, что перезарядка молекулы может осуществляться не только за счет контактных прыжков, но и в результате дистанционного неупругого межэлектродного туннелирования электронов. Такой механизм дистанционной электронной трансмиссии становится особенно существенным при формировании фототока и электролюминесценции в молекулярном диоде.

## 2. Базисные уравнения

Будем исходить из общепринятого гамильтониана 1М2-системы, состоящего из трех частей,

$$H = H_{\text{electrode}} + H_{\text{mol}} + H', \quad (1)$$

где

$$H_{\text{electrode}} = \sum_{r=1,2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{r\mathbf{k}\sigma} a_{r\mathbf{k}\sigma}^+ a_{r\mathbf{k}\sigma} \quad (2)$$

относится к гамильтониану электродов ( $E_{r\mathbf{k}\sigma}$  — энергия электрона со спиновой проекцией  $\sigma$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$  в зоне проводимости  $r$ -го электрода; соответствующие операторы рождения и уничтожения электрона обозначены через  $a_{r\mathbf{k}\sigma}^+$  и  $a_{r\mathbf{k}\sigma}$ ). Гамильтониан молекулы

$$H_{\text{mol}} = \sum_{M(v)} E_{M(v)} |M(v)\rangle \langle M(v)| \quad (3)$$

определяется ее электронными термами  $E_{M(v)}$ , которые связаны с числом электронов на молекуле  $v$  и ее спином. Взаимодействие

$$H' = \sum_{r\mathbf{k}\sigma} \sum_{M(v)M'} [V_{M'(v+1);r\mathbf{k}\sigma} M(v) \times |M'(v+1)\rangle \langle M(v)| a_{r\mathbf{k}\sigma} + \text{э.с.}] \quad (4)$$

ответственно за переходы электрона между молекулой и электродами. Так, например, матричный элемент  $V_{M'(v+1);r\mathbf{k}\sigma} M(v) = \langle M'(v+1) | V_{\text{tr}} | r\mathbf{k}\sigma M(v) \rangle$  характеризует прыжок электрона из зоны проводимости  $r$ -го электрода на молекулу. (Явный вид матричного элемента можно получить, задав форму оператора переноса электрона  $V_{\text{tr}}$ .)

Прямые и обратные прыжки электрона между молекулой и электродами задают два пути формирования тока в 1М2-системе. Один приводит к компоненте тока  $I_{\text{seq}}^{(r)}(t)$ , которая отражает последовательный перенос электрона через молекулу от  $r$ -го электрода к другому

электроду. Вторая компонента  $I_{\text{dir}}^{(r)}(t)$  формируется за счет прямого туннельного переноса электрона между электродами. При этом молекулярные состояния участвуют в туннельном процессе виртуальным образом, т.е. переносимый электрон не захватывается молекулой как в случае последовательного переноса. В результате прямой туннельной межэлектродной трансмиссии электрона имеет место равенство  $I_{\text{dir}}^{(1)}(t) = I_{\text{dir}}^{(2)}(t) \equiv I_{\text{dir}}(t)$ . В случае же реального переноса электрона подобного равенства в общем случае не наблюдается, и потому  $I_{\text{seq}}^{(1)}(t) \neq I_{\text{seq}}^{(2)}(t)$ . Равенство токов  $I_{\text{seq}}^{(1)}(t)$  и  $I_{\text{seq}}^{(2)}(t)$  наступает только на временах  $t \gg \tau_{\text{st}}$ , где  $\tau_{\text{st}}$  — характерное время установления режима стационарной зарядовой трансмиссии в диоде.

Ниже применим кинетическую теорию электронного транспорта через молекулу (см. [14,18,19]) в таких 1М2-системах, где кулоновское отталкивание избыточных электронов/дырок на молекуле (появляющихся в процессе транспорта зарядов от одного электрода к другому) настолько велико, что при задаваемой разности потенциалов  $V$  молекула может находиться только в зарядово-нейтральном основном ( $v=2$ ), зарядово-нейтральном возбужденном ( $v=2^*$ ), а также однократно заряженных состояниях ( $v=1$  и  $v=3$ ). При наличии такого типа кулоновской блокады общий ток через  $r$ -й электрод имеет вид

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

а отдельные компоненты тока задаются выражениями

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) = I_0 \pi \hbar \sum_{vMM'} [\chi_{M(v) \rightarrow M'(v+1)}^{(r)} - \chi_{M(v) \rightarrow M'(v-1)}^{(r)}] P(M(v); t) \quad (6)$$

и

$$I_{\text{dir}}(t) = I_0 \pi \hbar \sum_{vMM'} [K_{1M(v) \rightarrow 2M'(v)} - K_{2M(v) \rightarrow 1M'(v)}] P(M(v); t) \quad (7)$$

( $I_0 = (|e|/\pi\hbar) \times 1 \text{ эВ} \approx 77,6 \text{ мкА}$  — единица тока). В свою очередь каждая из компонент представляет собой парциальный ток через  $v$ -й канал, вес которого определяется вероятностью  $P(M(v); t)$  нахождения молекулы в одном из своих состояний. Эволюция вероятностей описывается системой кинетических уравнений

$$\dot{P}(M(v); t) = - \sum_{rM'} \left\{ \left[ \chi_{M(v) \rightarrow M'(v+1)}^{(r)} + \chi_{M(v) \rightarrow M'(v-1)}^{(r)} + \sum_{r' \neq r} K_{rM(v) \rightarrow r'M'(v)} \right] P(M(v); t) - \left[ \chi_{M'(v+1) \rightarrow M(v)}^{(r)} P(M'(v+1); t) + \chi_{M'(v-1) \rightarrow M(v)}^{(r)} P(M'(v-1); t) + \sum_{r' \neq r} K_{r'M'(v) \rightarrow rM(v)} P(M'(v); t) \right] \right\}, \quad (8)$$

причем  $v, v \pm 1 = 2, 2^*, 1, 3$ . Дополнительно должно соблюдаться условие нормировки

$$\sum_{vM} P(M(v); t) = 1. \quad (9)$$

В выражениях (6)–(8) величины

$$\chi_{M(v) \rightarrow M'(v+1)}^{(r)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k\sigma} |V_{M'(v+1);rk\sigma M(v)}|^2 \times \\ \times f_r(E_{rk\sigma}) \delta[E_{rk\sigma} + E_{M(v)} - E_{M'(v+1)}] \quad (10)$$

и

$$\chi_{M(v) \rightarrow M(v-1)}^{(r)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k\sigma} |V_{rk\sigma M'(v-1);M(v)}|^2 \times \\ \times [1 - f_r(E_{rk\sigma})] \delta[E_{M(v)} - E_{rk\sigma} - E_{M'(v-1)}] \quad (11)$$

представляют собой контактные скорости соответственно прямого и обратного прыжкового переноса электрона между  $r$ -м электродом и молекулой, тогда как

$$K_{rM(v) \rightarrow r'M'(v)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k\sigma} \sum_{k'\sigma'} f_r(E_{rk\sigma}) [1 - f_{r'}(E_{r'k'\sigma'})] \times \\ \times \left[ \sum_{\tilde{M}} \left[ \frac{V_{M'(v);r'k'\sigma' \tilde{M}(v-1)} V_{rk\sigma \tilde{M}(v-1);M(v)} + \frac{V_{r'k'\sigma' M'(v); \tilde{M}(v+1)} V_{\tilde{M}(v+1);rk\sigma M(v)}}{\mathcal{E}(M(v)) - E_{r'k'\sigma'} - \mathcal{E}(\tilde{M}(v-1))} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{V_{r'k'\sigma' M'(v); \tilde{M}(v+1)} V_{\tilde{M}(v+1);rk\sigma M(v)}}{E_{rk\sigma} + \mathcal{E}(M(v)) - \mathcal{E}(\tilde{M}(v+1))} \right] \right]^2 \times \\ \times \delta[E_{rk\sigma} + E_{M(v)} - E_{r'k'\sigma'} - E_{M'(v)}] \quad (12)$$

есть скорость прямого туннельного переноса электрона от электрода  $r$  к электроду  $r'$  при сохранении исходного состояния молекулы (упругое туннелирование  $M'(v) = M(v)$ ) или при изменении состояния молекулы (неупругое туннелирование  $M'(v) \neq M(v)$ ). Скорости как контактного, так и дистанционного переноса электрона содержат функции распределения Ферми

$$f_r(E_{rk\sigma}) = \frac{1}{\exp[(E_{rk\sigma} - \mu_r)/k_B T] + 1}, \quad (13)$$

где  $\mu_r$  — химический потенциал  $r$ -го электрода,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

В выражении (12) величина

$$\mathcal{E}(M(v)) \simeq E_{M(v)} - (i/2)\Gamma_{M(v)} \quad (14)$$

представляет собой энергию молекулы, модифицированную взаимодействием с электродами. В данной работе рассматривается 1M2-система со слабым взаимодействием молекулы с электродами. При такой ситуации индивидуальные свойства молекулы не нарушаются, поэтому малым смещением уровней энергии можно пренебречь. Однако в (14) сохраняется уширение уровней энергии молекулы. Это уширение играет принципиальную роль при резонансном режиме электронной трансмиссии через молекулу. Уширение определяется величиной  $\Gamma_{M(v)} = \sum_{r=1,2} [\Gamma_{M(v)M(v-1)}^{(r)} + \Gamma_{M(v)M(v+1)}^{(r)}]$ , где, например,

$$\Gamma_{M(v)M(v-1)}^{(r)} \simeq 2\pi \sum_{M'k\sigma} |V_{M(v);rk\sigma M'(v-1)}|^2 \times \\ \times \delta[E_{M(v)} - E_{M'(v-1)} - E_{rk\sigma}]. \quad (15)$$

Величина  $\Gamma_{M(v)}$  выполняет роль параметра контактного уширения, обусловленного взаимодействием молекулы с  $r$ -м электродом.

### 3. НОМО–LUMO модель

Приведенные выше выражения для тока, а также кинетические уравнения для вероятностей нахождения молекулы в том или ином зарядовом состоянии позволяют изучать трансмиссию электронов как в широком диапазоне приложенной к электродам разности потенциалов  $V$ , так и в условиях светового воздействия. Для получения конкретных результатов рассмотрим широко используемую модель 1M2-системы, где молекула участвует в трансмиссии электронов через две активные молекулярные орбитали (МО): НОМО (Н) и LUMO (L). Связь данных МО с зонными состояниями  $rk$  задается величинами  $\beta_{rk;\lambda}$  ( $r=1,2$ ,  $\lambda=L,H$ ) (см. рис. 1). При этом оператор переходов между соответствующими одноэлектронными состояниями имеет вид

$$V_{tr} = \sum_{\lambda} \sum_{rk\sigma} [\beta_{rk\lambda} a_{rk\sigma}^+ a_{\lambda\sigma} + \beta_{rk\lambda}^* a_{\lambda\sigma}^+ a_{rk\sigma}]. \quad (16)$$

Ниже используем форму (16) для вычисления матричных элементов, входящих как в выражения для скоростей (10)–(12), так и в параметры контактного уширения (15). Будем полагать, что молекула в основном (зарядово-нейтральном) состоянии  $M(v=2) \equiv M_0$  имеет нулевой спин, причем НОМО дважды заполнена электронами, а LUMO не содержит электронов. Возбужденное состояние молекулы образуется вследствие перехода одного электрона с НОМО на LUMO. Для конкретности рассмотрим часто встречающуюся си-

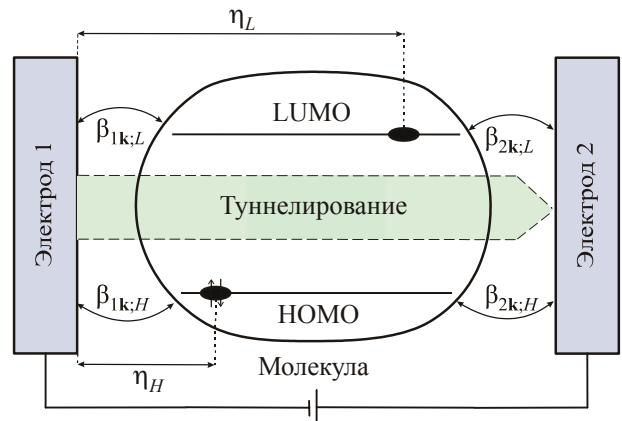


Рис. 1. Контактная связь молекулы с электродами. Параметры  $\beta_{rk;\lambda}$  характеризуют взаимодействие НОМО ( $\lambda = H$ ) и LUMO ( $\lambda = L$ ) с  $k$ -м уровнем зоны проводимости  $r$ -го электрода. Положение основной части плотности распределения электрона на указанных МО обозначено через  $\eta_H$  и  $\eta_L$ .

туацию, когда электронные плотности на НОМО и LUMO пространственно разделены так, что обменное взаимодействие между синглетным и триплетным возбужденными состояниями молекулы мало. В этом случае каждое возбужденное зарядово-нейтральное состояние молекулы достаточно характеризовать проекциями спинов двух электронов, находящихся на НОМО и LUMO. Соответствующие проекции обозначим через  $\sigma_H$  и  $\sigma_L$ , и тогда  $M(v=2^*) \equiv M_* = M_*(\sigma_L, \sigma_H)$ . Если молекула окислена, то на НОМО остается только один электрон, поэтому состояние положительно заряженной (окисленной) молекулы задается проекцией спина  $\sigma_H$ , т.е.  $M(v=1) \equiv M_+ = M_+(\sigma_H)$ . Аналогично, проекция спина  $\sigma_L$  определяет состояние отрицательно заряженной (восстановленной) молекулы. Поэтому  $M(v=3) \equiv M_- = M_-(\sigma_L)$ . Вычисления показывают, что все контактные матричные элементы  $V_{M'(v+1);rk\sigma M(v)}$  выражаются через одноэлектронные матричные элементы  $\beta_{rk;\lambda}$ . Например,  $V_{M_-(\sigma_L);rk\sigma M_0} = \beta_{rk;L} \delta_{\sigma_L, \sigma}$ ,  $V_{rk\sigma M_*(\sigma_L, \sigma_H); M_-(\sigma'_L)} = \beta_{rk;H}^* \delta_{\sigma'_L, \sigma_L} \delta_{\sigma_H, -\sigma}$ . Как следствие, прыжковые скорости переходов  $\chi_{M(v) \rightarrow M'(v')}$  определяются через контактные константы скоростей  $K_{v \rightarrow v'}^{(r)}$ . Так, скорости перехода электрона от  $r$ -го электрода на молекулу, находящуюся в нейтральном ( $v=2, 2^*$ ) и окисленном ( $v=1$ ) состояниях, даются выражениями

$$\begin{aligned} \chi_{M_0 \rightarrow M_-(\sigma_L)}^{(r)} &= K_{0 \rightarrow -}^{(r)}, \\ \chi_{M_*(\sigma_L, \sigma_H) \rightarrow M_-(\sigma'_L)}^{(r)} &= \delta_{\sigma'_L, \sigma_L} K_{* \rightarrow -}^{(r)}, \\ \chi_{M_+(\sigma_H) \rightarrow M_0}^{(r)} &= K_{+ \rightarrow 0}^{(r)}, \\ \chi_{M_+(\sigma_H) \rightarrow M_*(\sigma_L, \sigma'_H)}^{(r)} &= \delta_{\sigma'_H, \sigma_H} K_{+ \rightarrow *}^{(r)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Что касается скоростей обратных переходов электрона от нейтральной ( $v=2, 2^*$ ) или восстановленной ( $v=3$ ) молекулы на  $r$ -й электрод, то они имеют вид

$$\begin{aligned} \chi_{M_0 \rightarrow M_+(\sigma_H)}^{(r)} &= K_{0 \rightarrow +}^{(r)}, \\ \chi_{M_*(\sigma_L, \sigma_H) \rightarrow M_+(\sigma'_H)}^{(r)} &= \delta_{\sigma'_H, \sigma_H} K_{* \rightarrow +}^{(r)}, \\ \chi_{M_-(\sigma_L) \rightarrow M_0}^{(r)} &= K_{- \rightarrow 0}^{(r)}, \\ \chi_{M_-(\sigma_L) \rightarrow M_*(\sigma'_L, \sigma_H)}^{(r)} &= \delta_{\sigma'_L, \sigma_L} K_{- \rightarrow *}^{(r)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Общее выражение для констант контактных скоростей сводится к простой форме

$$K_{v \rightarrow v'}^{(r)} \simeq \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\lambda}^{(r)} N(\Delta E_{v'v}^{(r)}), \quad (19)$$

где необходимо положить  $\lambda = H$  (если  $v=2, v'=1$  или  $v=3, v'=2^*$ ) и  $\lambda = L$  (если  $v=2, v'=3$  или  $v=1, v'=2^*$ ). В выражении (19)

$$\Gamma_{\lambda}^{(r)} \simeq 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{rk;\lambda}|^2 \delta(E - E_{rk\sigma}) \quad (20)$$

есть одноэлектронный параметр контактного уширения. В общем случае этот параметр (как и более общее

выражение (15), из которого получена форма (20)) зависит от энергии  $E$ . Однако, если контакт осуществляется с электродом, имеющим широкую зону проводимости (как, например, для благородных металлов), то зависимостью от  $E$  можно пренебречь [5]. Ниже параметр  $\Gamma_{\lambda}^{(r)}$  берется независимым от  $E$ . В (19) присутствует также функция распределения

$$N(\Delta E_{v'v}^{(r)}) = \left\{ \exp \left[ \frac{\Delta E_{v'v}^{(r)}}{k_B T} \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta E_{v'v}^{(r)} &= [E_{M'(v+1)} - (E_{M(v)} + \mu_r)] \delta_{v', v+1} + \\ &+ [(E_{M'(v-1)} + \mu_r) - E_{M(v)}] \delta_{v', v-1} \end{aligned} \quad (22)$$

— трансмиссионная энергетическая щель между состояниями 1M2-системы, определяющая характер электронной трансмиссии в зависимости от приложенной разности потенциалов  $V$ . Важной особенностью распределения (21) является то, что при отрицательной трансмиссионной щели ( $\Delta E_{v'v}^{(r)} < 0$ ) и условии  $\exp[-\Delta E_{v'v}^{(r)}/k_B T] \gg 1$  прыжковый перенос электрона от электрода на молекулу ( $v' = v+1$ ) или от молекулы на электрод ( $v' = v-1$ ) проходит безактивационно ( $N(\Delta E_{v'v}^{(r)}) \simeq 1$ ), т.е. резонансным образом. Однако при  $\Delta E_{v'v}^{(r)} > 0$  тот же процесс требует температурной активации, т.е. осуществляется нерезонансным образом. Это обусловлено тем, что  $N(\Delta E_{v'v}^{(r)}) \simeq \exp[-\Delta E_{v'v}^{(r)}/k_B T] \ll 1$ .

Чтобы найти зависимость  $\Delta E_{v'v}^{(r)}$  от  $V$ , примем для определенности, что электрод 1 заземлен, так что химические потенциалы электродов будут  $\mu_1 = E_F$  и  $\mu_2 = E_F - |e|V$  ( $E_F$  — энергия Ферми,  $|e|$  — абсолютный заряд электрона). Если обозначить через  $\eta_H$  и  $\eta_L$  местоположение центра электронной плотности соответственно на НОМО и LUMO (в единицах межэлектродного расстояния, см. рис. 1), то энергия электрона на  $\lambda = H, L$  запишется как  $\varepsilon_{\lambda}(V) = \varepsilon_{\lambda} + |e|\eta_{\lambda}V$ , где  $\varepsilon_{\lambda}$  — энергия электрона при  $V=0$ . Учитывая заполняемость электронами НОМО и LUMO, получаем (см. также рис. 2)

$$\begin{aligned} \Delta E_{-0(*)}^{(1)} &= \Delta E_{-0(*)} - \eta_{L(H)} |e|V, \\ \Delta E_{-0(*)}^{(2)} &= \Delta E_{-0(*)} + (1 - \eta_{L(H)}) |e|V \end{aligned} \quad (23)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta E_{+0(*)}^{(1)} &= \Delta E_{+0(*)} + \eta_{H(L)} |e|V, \\ \Delta E_{+0(*)}^{(2)} &= \Delta E_{+0(*)} - (1 - \eta_{H(L)}) |e|V. \end{aligned} \quad (24)$$

В (23) и (24) величины  $\Delta E_{v'v}$  представляют собой исходные (при  $V=0$ ) трансмиссионные щели. Здесь и ниже вместо  $v=2, 2^*, 1, 3$  мы используем короткие обозначения  $v=0, *, +, -$  соответственно.

Использование независящего от энергии  $E$  параметра (20) позволяет получить аналитические выражения для скоростей (12) туннельного переноса электро-

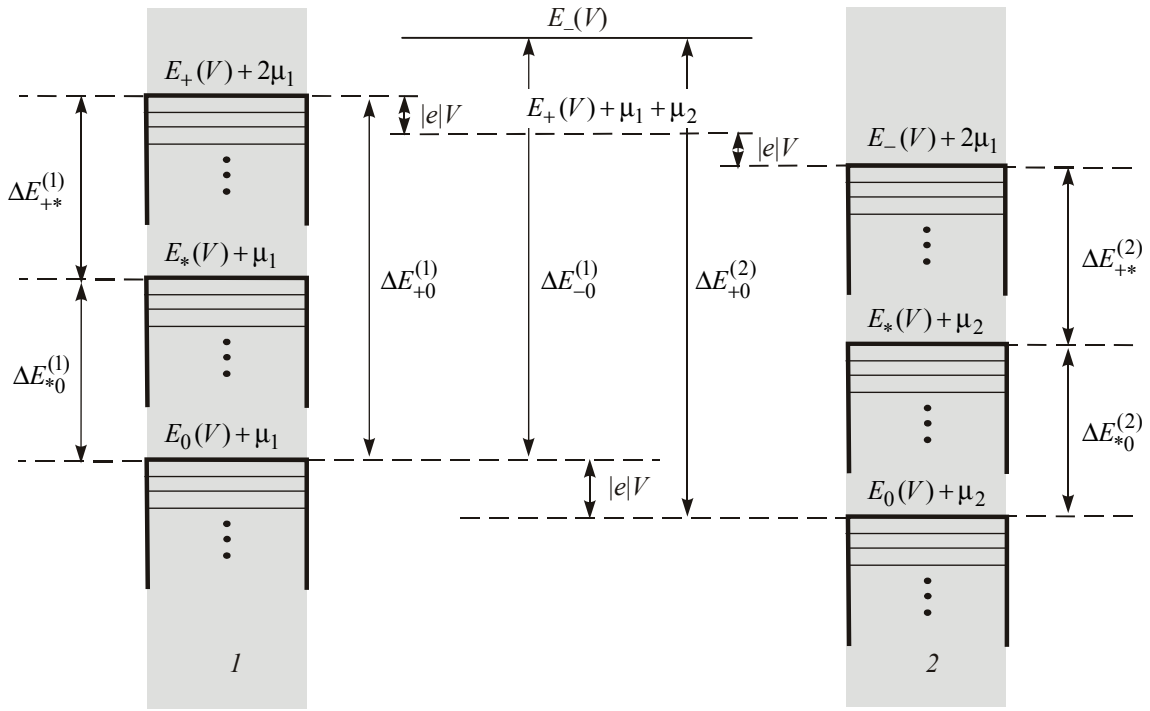


Рис. 2. Трансмиссионные щели в 1M2-системе при  $V > 0$ .

на от электрода  $r$  к электроду  $r'$ . В случае упругого туннелирования ( $M'(v) = M(v)$ ) эти скорости имеют вид ( $\Gamma_\lambda = \Gamma_\lambda^{(1)} + \Gamma_\lambda^{(2)}$ )

$$\begin{aligned}
 K_{rM_0 \rightarrow r'M_0} &\simeq \frac{2}{\pi\hbar} \left[ \frac{\Gamma_L^{(r)}\Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow 0,0}^{(L;r',r)} + \frac{\Gamma_H^{(r)}\Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow 0,0}^{(H;r',r)} \right], \\
 K_{rM_+(\sigma_H) \rightarrow r'M_+(\sigma'_H)} &\simeq \frac{1}{\pi\hbar} \left[ \frac{\Gamma_H^{(r)}\Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow 0,0}^{(H;r',r)} + \right. \\
 &\quad \left. + 2\delta\sigma'_{H,\sigma_H} \frac{\Gamma_L^{(r)}\Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow *,*}^{(L;r',r)} \right], \\
 K_{rM_-(\sigma_L) \rightarrow r'M_-(\sigma'_L)} &\simeq \frac{1}{\pi\hbar} \left[ \frac{\Gamma_L^{(r)}\Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow 0,0}^{(L;r',r)} + \right. \\
 &\quad \left. + 2\delta\sigma'_{L,\sigma_L} \frac{\Gamma_H^{(r)}\Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow *,*}^{(H;r',r)} \right], \\
 K_{rM_*(\sigma_H,\sigma_L) \rightarrow r'M_*(\sigma'_H,\sigma'_L)} &\simeq \frac{1}{\pi\hbar} \left[ \delta\sigma'_{L,\sigma_L} \frac{\Gamma_H^{(r)}\Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow *,*}^{(H;r',r)} + \right. \\
 &\quad \left. + \delta\sigma'_{H,\sigma_H} \frac{\Gamma_L^{(r)}\Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow *,*}^{(L;r',r)} \right], \quad (25)
 \end{aligned}$$

причем скорости положительны, если  $\mu_r > \mu_{r'}$ . При получении аналитических выражений (25) предполагалось, что при комнатной температуре и ниже функция распределения Ферми (13) может быть заменена тета-функцией  $\Theta(\mu_r - E_{r\mathbf{k}})$ . Кроме того, была принята во внимание невозможность одновременного обращения

в нуль разностей энергий  $E_{M(v)} - E_{r\mathbf{k}\sigma'} - E_{\tilde{M}(v-1)}$  и  $E_{r\mathbf{k}\sigma} + E_{M(v)} - E_{\tilde{M}(v+1)}$ , содержащихся в знаменателях выражения (12) [21]. Данный факт указывает на то, что резонансное туннелирование вдоль путей, включающих виртуальные состояния молекулы с зарядами  $\tilde{M}(v-1)$  и  $\tilde{M}(v+1)$ , происходит при отличных друг от друга значениях  $V$ . Поэтому вкладом смешивания указанных трансмиссионных путей в общее туннелирование электрона можно пренебречь. Как следствие, в каждой из скоростей (25) присутствует только два слагаемых, отвечающих своему пути туннелирования электрона.

Аналогично, для скоростей, характеризующих неупругое межэлектродное туннелирование электрона ( $M'(v) \neq M(v)$ ), находим

$$\begin{aligned}
 K_{rM_0 \rightarrow r'M_*(\sigma_L,\sigma_H)} &\equiv K_{0 \rightarrow *}^{(r)} = \\
 &= \frac{1}{\pi\hbar} \left[ \frac{\Gamma_L^{(r)}\Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow *,0}^{(L;r',r)} + \frac{\Gamma_L^{(r)}\Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow *,0}^{(H;r',r)} \right] \times \\
 &\quad \times \Theta(E_{M_0} + \mu_r - E_{M_*} - \mu_{r'}), \\
 K_{rM_*(\sigma_L,\sigma_H) \rightarrow r'M_0} &\equiv K_{* \rightarrow 0}^{(r)} = \\
 &= \frac{1}{\pi\hbar} \left[ \frac{\Gamma_H^{(r)}\Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow 0,*}^{(L;r',r)} + \frac{\Gamma_H^{(r)}\Gamma_L^{(r')}}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow 0,*}^{(H;r',r)} \right] \times \\
 &\quad \times \Theta(E_{M_*} + \mu_r - E_{M_0} - \mu_{r'}). \quad (26)
 \end{aligned}$$

Помимо неупругого межэлектродного туннельного переноса электрона величины (26) определяют внутримолекулярную прямую

$$K_{0*} = \sum_{r=1,2} K_{0 \rightarrow *}^{(r)} \quad (27)$$

и внутримолекулярную обратную

$$K_{*0} = \sum_{r=1,2} K_{* \rightarrow 0}^{(r)} \quad (28)$$

скорости переходов между основным и возбужденным состояниями молекулы. В выражениях (25) и (26) введена функция

$$\Phi_{v \rightarrow v', \tilde{v}'}^{(\lambda; r, r')} = \arctg \frac{2\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r)}}{\Gamma_\lambda} - \arctg \frac{2\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r')}}{\Gamma_\lambda}, \quad (29)$$

которая через трансмиссионные щели (23) и (24) определяет зависимость скоростей упругого и неупругого туннелирования электронов от приложенной разности потенциалов. Важно отметить, что функция (29) задает резонансный или нерезонансный режим трансмиссии электронов при туннелировании. Действительно, пусть  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r)} / \Gamma_\lambda \gg 1$  и  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r')} / \Gamma_\lambda \gg 1$ . Пользуясь асимптотикой  $\arctg x \approx \pi/2 - 1/x$ , справедливой при  $x \gg 1$ , видим, что при  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r)} > 0$  и  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r')} > 0$  значение  $\Phi_{v \rightarrow v', \tilde{v}'}^{(\lambda; r, r')} \approx (\Gamma_\lambda / 2)[(\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r)})^{-1} - (\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r')})^{-1}]$  много меньше 1 и, таким образом, туннельный ток мал. Поскольку обе трансмиссионные щели положительны, туннельный ток формируется во внерезонансном режиме. Однако, если, например  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r)} > 0$ , но  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r')} < 0$ , то  $\Phi_{v \rightarrow v', \tilde{v}'}^{(\lambda; r, r')} \approx \pi$ . Видим, что значительное увеличение функции  $\Phi_{v \rightarrow v', \tilde{v}'}^{(\lambda; r, r')}$  при изменении знака щели  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r')}$  от положительного значения к отрицательному приводит к резкому увеличению туннельного тока, причем величина тока уже слабо зависит от размера щели  $\Delta E_{v\tilde{v}'}^{(r)}$ . Это означает, что, как и в случае прыжкового пути формирования тока, наступает резонансный режим трансмиссии электронов, но теперь по туннельному пути.

На рис. 3 представлена схема кинетических процессов, происходящих в 1M2-системе при трансмиссии электронов. Окислительно-восстановительные переходы возникают под влиянием взаимодействия с электродами и характеризуются скоростями перезарядки молекулы

$$K_{v\tilde{v}'} = \sum_{r=1,2} K_{v \rightarrow \tilde{v}'}^{(r)}, \quad (30)$$

которые в свою очередь определяются суммой констант контактных скоростей (19). Что касается скоростей внутримолекулярных переходов между основным и возбужденным состояниями соответственно

$$R_{0*} = K_{0*} + (1/4)k_f \quad (31)$$

и

$$R_{*0} = K_{*0} + k_b, \quad (32)$$

то они обусловлены взаимодействием с электродами (константы скоростей  $K_{0*}$  и  $K_{*0}$ ), воздействием внешнего поля (константа скорости  $k_f$  фотовозбуж-

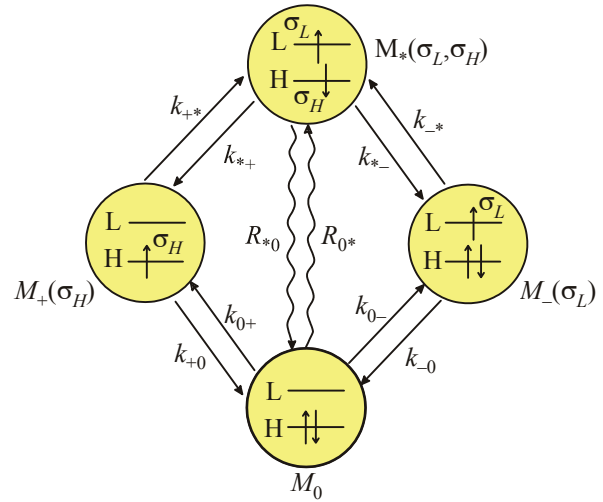


Рис. 3. Кинетическая схема переходных процессов в 1M2-системе, где молекула представлена двумя активными МО (НОМО–LUMO модель). Константы скоростей перезарядки молекулы  $K_{v\tilde{v}'}$  характеризуют прыжки электрона между молекулой и электродами. Скорости внутримолекулярных переходов  $R_{*0}$  и  $R_{0*}$  содержат две составляющие. Одна связана с дистанционной неупругой туннельной трансмиссией электронов, а вторая — с внешним воздействием на молекулу, находящуюся в основном состоянии  $M_0$  (скорость  $R_{0*}$ ), или с процессами деградации возбужденного состояния  $M^*$  через люминесценцию и внутреннюю конверсию (скорость  $R_{*0}$ ).

дения молекулы в синглетное состояние), а также внутримолекулярными переходами (величина  $k_b = k_{lum} + k_{conv}$  включает константы скоростей люминесценции  $k_{lum}$  и внутренней конверсии  $k_{conv}$ ).

Ввиду независимости величин  $R_{0*}$ ,  $R_{*0}$  и  $K_{v\tilde{v}'}$  от спинового состояния молекул вероятность  $P(M(v); t)$  каждого конкретного молекулярного состояния  $M(v)$  можно связать с интегральной вероятностью

$$P_v(t) = \sum_M P(M(v); t) \quad (33)$$

зарядового состояния молекулы  $v = 0, *, +, -$ . Такая связь определяется соотношением

$$P(M(v); t) = \frac{1}{Z_v} P_v(t), \quad (34)$$

где  $Z_v$  — вырожденность (по спиновым проекциям) соответствующего состояния, причем  $Z_0 = 1$ ,  $Z_* = 4$ ,  $Z_+ = Z_- = 2$ .

Кинетические уравнения для интегральных вероятностей следуют из системы уравнений (8), а также структуры контактных (17), (18) и дистанционных (25) скоростей переходов. При учете определения (33) получаем:

$$\dot{P}_0(t) = -(2K_{0+} + 2K_{0-} + 4R_{0*})P_0(t) + K_{+0}P_+(t) + K_{-0}P_-(t) + R_{*0}P_*(t),$$

$$\begin{aligned} \dot{P}_+(t) &= -(K_{+0} + 2K_{*+})P_+(t) + 2K_{0+}P_0(t) + K_{*+}P_*(t), \\ \dot{P}_-(t) &= -(K_{-0} + 2K_{*-})P_-(t) + 2K_{0-}P_0(t) + K_{*-}P_*(t), \\ \dot{P}_*(t) &= -(K_{*+} + K_{*-} + R_{*0})P_*(t) + \\ &+ 2K_{*+}P_+(t) + 2K_{*-}P_-(t) + 4R_{0*}P_0(t). \end{aligned} \quad (35)$$

Решение системы уравнений (35) проводится при соблюдении условия нормировки (9), которая выглядит как

$$\sum_{v=0,*,+,-} P_v(t) = 1. \quad (36)$$

#### 4. Результаты и дискуссия

Ниже используются общие формулы для тока (5)–(7), в которых скорости переноса электрона задаются выражениями (17), (18), (25) и (26), а зависимость тока от времени заключена в вероятностях  $P(M(v); t)$  нахождения молекулы в  $M(v)$ -м состоянии. В рамках НОМО–LUMO модели и в соответствии с соотношением (34) величины  $P(M(v); t)$  выражаются через вероятности  $P_v(t)$  состояния молекулы  $v = 0, *, +, -$ . Решив соответствующую систему кинетических уравнений (35) при начальных условиях  $P_v(t=0) \equiv P_v(0)$  и подставив значения  $P(M(v); t)$  в выражения (6) и (7), становится возможным описать эволюцию тока при различных режимах электронной трансмиссии через молекулу.

Реальная ситуация такова, что в отсутствие резонансной трансмиссии молекула находится преимущественно в своем основном зарядово-нейтральном состоянии  $v = 0$ , так что  $P_0(t) \approx 1, P_v(t) \ll 1, (v = *, +, -)$ . Однако соотношение между вероятностями меняется, когда за счет внешнего воздействия молекула из нулевого состояния переходит в другие состояния. В этом случае включается трансмиссия электронов по путям, отвечающим не только  $v = 0$ , но также  $v \neq 0$ . В качестве примера рассмотрим два режима трансмиссии. Один поддерживается фотовозбуждением молекулы и приводит к появлению фототока. Второй обусловлен приложенной к электродам разностью потенциалов и способен вызывать электролюминесценцию молекулы.

##### 4.1. Фототок

Пусть исходно межэлектродная разность потенциалов  $V$  равна нулю. При такой ситуации появление тока в молекулярном диоде может быть связано только с подкачкой энергии извне. Рассмотрим, каким образом фотовозбуждение молекулы способствует направленному перемещению электронов от одного электрода к другому. Для этого заметим, что в 1M2-устройстве при  $V = 0$  упругое туннелирование электронов отсутствует, а электронная трансмиссия осуществляется по двум путям. Один связан с последовательными перескоками электрона между молекулой и электродами, а

второй включает неупругое дистанционное межэлектродное туннелирование электронов. Решая систему уравнений (35) при стационарном условии  $\dot{P}_v(t) = 0$  и полагая  $V = 0$  во всех скоростях перехода, находим начальные вероятности  $P_v(0)$  заселения каждого  $v$ -го зарядового состояния молекулы до момента включения освещения в момент времени  $t = 0$ . Пусть теперь при  $t = +0$  включается освещение молекулы с интенсивностью, задаваемой константой скорости фотовозбуждения  $k_f$ . В результате освещения в 1M2-системе включаются переходы, которые за время  $t \gg \tau_{st}$  устанавливают стационарный режим трансмиссии электронов от одного электрода к другому и, таким образом, формируют стационарный фототок  $I_{st} = I_{dir}^{(st)} + I_{seq}^{(st)}$ , где  $I_{dir}^{(st)} = I_{dir}(t \gg \tau_{st})$  и  $I_{seq}^{(st)} \equiv I_{seq}^{(1)}(t \gg \tau_{st}) = I_{seq}^{(2)}(t \gg \tau_{st})$  — стационарные компоненты тока. Характеристическое время  $\tau_{st}$  (или несколько характеристических времен  $\tau_{st}^{(1)}, \tau_{st}^{(2)}, \dots$ ) установления фототока  $I_{st}$  зависит от соотношения между скоростями переходов, представленных на схеме рис. 3. На рис. 4 приведен пример эволюции фототока к своему стационарному значению  $I_{st} \approx 2,2$  нА. Отчетливо наблюдается двухэкспоненциальная кинетика формирования тока, которая полностью повторяет изменение со временем молекулярных вероятностей  $P_v(t)$  (см. вставку на рис. 4). В частности, видно, что быстрая фаза связана с процессом фотовозбуждения  $M_0 \rightarrow M_*$ , тогда как более медленная фаза включает фотовосстановление моле-

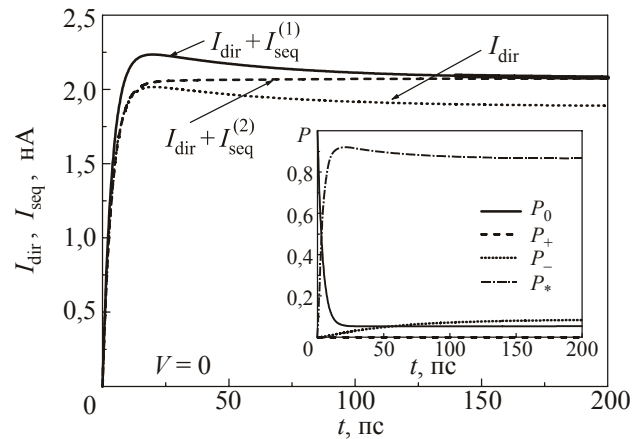


Рис. 4. Фототок в молекулярном диоде в условиях резонансной трансмиссии электронов от электродов на фотовозбужденную молекулу  $M_*$  (с образованием промежуточного отрицательно заряженного состояния молекулы  $M_-$ ). Неупругая дистанционная (туннельная) компонента тока  $I_{dir}(t)$  на порядок величины превышает неупругие (прыжковые) компоненты тока  $I_{seq}^{(1)}(t)$  и  $I_{seq}^{(2)}(t)$ . Эволюция токов полностью соответствует кинетике изменения вероятностей заселения молекулярных состояний  $P_0(t)$  и  $P_*(t)$  (см. вставку). Вычисления при  $V = 0$ . Параметры:  $\Delta E_{*0} = 1,6$  эВ,  $\Delta E_{-0} = 1,3$  эВ,  $\Delta E_{+0} = 1,8$  эВ,  $\Delta E_{*+} = 0,2$  эВ,  $\Delta E_{*-} = -0,3$  эВ,  $\Gamma_L^{(1)} = 10^{-6}$  эВ,  $\Gamma_L^{(2)} = 10^{-5}$  эВ,  $\Gamma_H^{(1)} = 10^{-6}$  эВ,  $\Gamma_H^{(2)} = 10^{-7}$  эВ,  $k_f = 10^{10} \text{ c}^{-1}$ ,  $k_b = 10^5 \text{ c}^{-1}$ ,  $\eta_L = 0,85$ ,  $\eta_H = 0,1$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

кулы электроном, прибывающим от электродов. Что касается фотоокисления молекулы, то ввиду малости констант  $K_{*+}$  и  $K_{0+}$  вероятность  $P_+(t)$  остается незначительной на всем эволюционном интервале. Обратим внимание на то, что в представленном случае энергия 1M2-системы с фотовозбужденной молекулой выше энергии той же системы, но с восстановленной молекулой (трансмиссионная щель  $\Delta E_{-*}$  отрицательна). Это указывает на то, что наблюдаемый фототок обусловлен резонансной прыжковой и резонансной туннельной трансмиссией электрона с участием отрицательно заряженной молекулы. Из рис. 4 также следует, что при данном режиме трансмиссии компонента фототока  $I_{\text{dir}}(t)$ , обусловленная прямым неупругим туннелированием электронов, на порядок превосходит компоненты тока  $I_{\text{seq}}^{(1)}(t)$  и  $I_{\text{seq}}^{(2)}(t)$ , связанные с прыжками электронов. Ситуация резко меняется при нерезонансной трансмиссии. На рис. 5 показана эволюция фототока как при отрицательной (резонансный режим, рис. 5,а), так и положительной (нерезонансный режим, рис. 5,б) трансмиссионной щели  $\Delta E_{-*}$ . Используются те же параметры связи молекулы с электродами, что и на рис. 4. При резонансной трансмиссии электронов (рис. 5,а) результат похож на представленный на рис. 4, хотя величины щели  $\Delta E_{-*}$  заметно отличаются. Это говорит о том, что при резонансном режиме величина соответствующей трансмиссионной щели несущественна, лишь бы щель  $\Delta E_{-*}$  оставалась отрицательной. Принципиальные изменения происходят при переходе от отрицательной к положительной щели, когда устанавливается нерезонансный режим трансмиссии. В рассматриваемом случае уже при незначительном изменении щели с отрицательной  $\Delta E_{-*} = -0,01$  В на положительную  $\Delta E_{-*} = 0,01$  В происходит существенное (на несколько порядков) изменение величины тока, связанного с прямым неупругим туннелированием электрона. В то же время прыжковые компоненты тока меняются незначительно.

Для понимания полученных результатов рассмотрим физику формирования фототока в условиях интенсивного освещения молекулы, когда константа фотовозбуждения в общей скорости (31) перехода  $M_0 \rightarrow M_*$  значительно превосходит остальные скорости переходов в 1M2-системе, вызванных взаимодействием молекулы с электродами. Полагая  $R_{0*} \simeq (1/4)k_f \gg R_{*0}, K_{vV'}$  и  $K_{0*} \simeq K_{0+} \simeq K_{0-} \simeq 0$ , находим, что двухэкспоненциальный характер эволюции токов определяется быстрой и медленной экспонентами  $\exp(-k_f t)$  и  $\exp(-K_{\text{st}} t)$  соответственно. При этом характерное время  $\tau_{\text{st}} = (K_{\text{st}}^{-1})$  установления стационарной трансмиссии определяется скоростью

$$K_{\text{st}} \simeq \frac{1}{\hbar} \{ \Gamma_L + \Gamma_H [2 - N(\Delta E_{-*})] \}. \quad (37)$$

Вводя величину

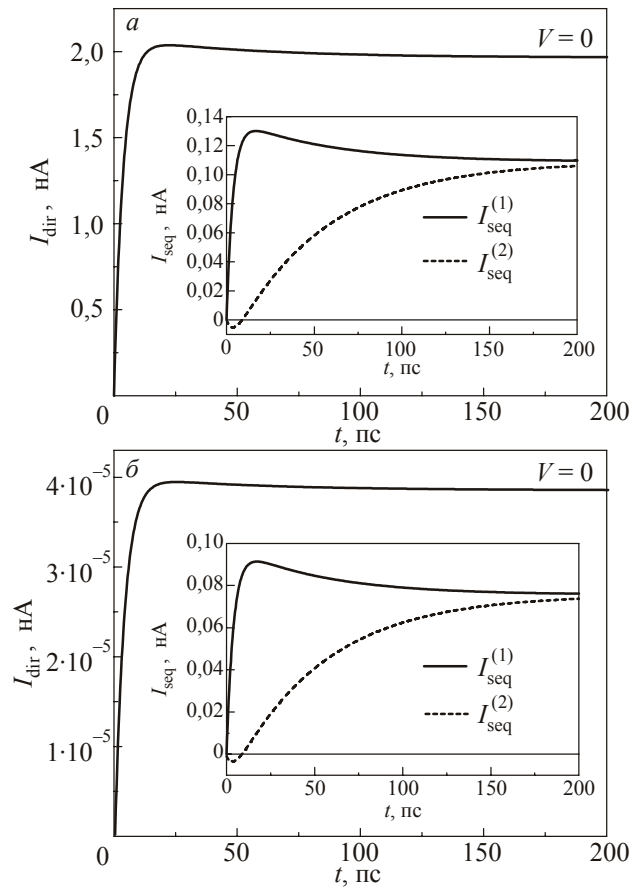


Рис. 5. Фототоки в молекулярном диоде при резонансной (а) и нерезонансной (б) трансмиссии электронов от электродов на фотовозбужденную молекулу  $M_*$ . Несмотря на похожую кинетику, наблюдается существенное различие в величинах токов, связанных с дистанционной (туннельной) компонентой. Объяснение в тексте.

$$I_{\text{ph}} \equiv I_0 \frac{1}{\hbar K_{\text{st}}} [\Gamma_H^{(1)} \Gamma_L^{(2)} - \Gamma_H^{(2)} \Gamma_L^{(1)}], \quad (38)$$

для стационарных компонент фототока получаем следующие выражения

$$I_{\text{dir}}^{(\text{st})} \simeq I_{\text{ph}} [\Gamma_L + 2\Gamma_H (1 - N(\Delta E_{-*}))] \times \left[ \frac{1}{\Gamma_H} \Phi_{\rightarrow 0,*}^{(H;12)} + \frac{1}{\Gamma_L} \Phi_{\rightarrow 0,*}^{(L;12)} \right] \quad (39)$$

и

$$I_{\text{seq}}^{(\text{st})} \simeq I_{\text{ph}} \pi N(\Delta E_{-*}). \quad (40)$$

Учитывая выражение (29), видим, что при данных параметрах справедливо соотношение  $\Phi_{\rightarrow 0,*}^{(L;12)} \simeq \Gamma_L / \Delta E_{-*} \simeq 0$ , тогда как  $\Phi_{\rightarrow 0,*}^{(H;12)} \simeq \Gamma_H / \Delta E_{-*}$  (если  $\Delta E_{-*} > 0$ ) и  $\Phi_{\rightarrow 0,*}^{(H;12)} \simeq \pi$  (если  $\Delta E_{-*} < 0$ ). Поэтому нерезонансное значение  $I_{\text{dir}}^{(\text{st})} \simeq (\Gamma_L / \Delta E_{-*}) I_{\text{ph}}$  примерно на четыре порядка меньше резонансного значения  $I_{\text{dir}}^{(\text{st})} \simeq (\pi \Gamma_L / \Gamma_H) I_{\text{ph}}$  [22]. Что касается токовой компоненты  $I_{\text{seq}}^{(\text{st})}$ , то при температуре 300 К (что соответствует примерно 0,025 эВ)



функция распределения  $N(\Delta E_{-*})$  мало отличается от  $1/2$ . Поэтому  $I_{\text{seq}}^{(\text{st})} \simeq (0,4\pi)I_{\text{ph}}$  при  $\Delta E_{-*} = 0,01$  эВ и  $I_{\text{seq}}^{(\text{st})} \simeq (0,6\pi)I_{\text{ph}}$  при  $\Delta E_{-*} = -0,01$  эВ. Существенное уменьшение компоненты  $I_{\text{seq}}^{(\text{st})}$  возникнет, если нерезонансный режим будет осуществляться в условиях, когда  $\exp(\Delta E_{-*} / k_B T) \gg 1$ . В этом случае вклад туннельной компоненты тока в общий ток  $I_{\text{st}}$  может снова превысить вклад от прыжковой компоненты.

#### 4.2. Электролюминесценция

В предыдущем разделе рассматривалась ситуация, когда ток в 1М2-устройстве обусловлен движущей силой, связанной с фотовозбуждением молекулы. В отсутствие внешней движущей силы появление тока вызывается сдвигом разности потенциалов от  $V = 0$  до  $V \neq 0$ . Как и в работах [16,17,19], рассмотрим эволюцию тока при быстром изменении  $V$ . Однако теперь будем предполагать, что при межэлектродном переносе электрона часть энергии переноса может быть использована для осуществления перехода молекулы из основного состояния  $M = M_0$  в возбужденное  $M = M_*$ . Тем самым ток в молекулярном диоде способен вызвать электролюминесценцию. Физически переход  $M_0 \rightarrow M_*$  обусловлен как контактными электронными прыжками, приводящими к промежуточной перезарядке молекулы по схеме  $M_0 \rightleftharpoons M_{-(+)} \rightleftharpoons M_*$ , так и прямым неупругим туннелированием электрона. Во втором случае зарядовые состояния молекулы  $M_-$  и  $M_+$  участвуют в процессе туннелирования виртуальным образом.

Интенсивность электролюминесценции  $J_{\text{lum}}(t) = J_0 P_*(t)$  пропорциональна вероятности нахождения молекулы в возбужденном состоянии  $M_*$ . Поэтому эволюцию электролюминесценции будем характеризовать величиной

$$\zeta = P_*(t) = J_{\text{lum}}(t) / J_0. \quad (41)$$

Решая систему уравнений (35) в отсутствие фотовозбуждения (т.е. полагая  $k_f = 0$  в скорости перехода (31)), находим как начальные значения  $P_V(0)$  (из условия  $\dot{P}_V(t) = 0$  при  $V = 0$ ), так и молекулярные вероятности  $P_V(t)$ , характеризующие в соответствии с выражениями (5)–(7) эволюцию токов после быстрого включения разности потенциалов в момент времени  $t = +0$ . При этом в рамках НОМО–LUMO модели скорости электронных переходов определяются выражениями (17), (18) и (25), (26), но теперь в отличие от процесса формирования фототока кинетика транспортных процессов рассматривается при  $V \neq 0$ . Это значит, что появление резонансных путей трансмиссии связано не только с исходным положением энергетических уровней молекулы, но также с величиной и знаком  $V$ , что прямо следует из выражений (23) и (24) для трансмиссионных щелей.

Для определенности рассмотрим ситуацию при  $V > 0$ . Тогда, согласно (21), резонансный прыжок электрона с  $r$ -го электрода на молекулу, находящуюся в состоянии  $M_{0(*)}$ , возможен в условиях, когда соответствующая трансмиссионная щель  $\Delta E_{-0(*)}^{(r)}$  в (23) становится отрицательной, а разность потенциалов удовлетворяет условиям  $V \geq V_{-0(*)}^{(r)} > 0$ , где

$$\begin{aligned} V_{-*}^{(1)} &\equiv \Delta E_{-*} / |e| \eta_H, & (\Delta E_{-*} > 0), \\ V_{-*}^{(2)} &\equiv -\Delta E_{-*} / |e| (1 - \eta_H), & (\Delta E_{-*} < 0), \\ V_{-0}^{(1)} &\equiv \Delta E_{-0} / |e| \eta_L. \end{aligned} \quad (42)$$

Аналогично получаем условия для осуществления резонансных прыжков электрона от молекулы, находящейся в фотовозбужденном и основном состояниях, на  $r$ -й электрод (или, что то же самое, прыжков дырки от  $r$ -го электрода на молекулу). Условия определяются неравенствами  $V \geq V_{+0(*)}^{(r)} > 0$ , где теперь

$$\begin{aligned} V_{+*}^{(1)} &\equiv -\Delta E_{+*} / |e| \eta_L, & (\Delta E_{+*} < 0), \\ V_{+*}^{(2)} &\equiv \Delta E_{+*} / |e| (1 - \eta_L), & (\Delta E_{+*} > 0), \\ V_{+0}^{(2)} &\equiv \Delta E_{+0} / |e| (1 - \eta_H). \end{aligned} \quad (43)$$

Наличие резонансных значений разности потенциалов  $V_{-(+0*)}^{(r)}$ , определенных согласно формулам (42) и (43), может проявиться не только в прыжковых, но, что существенно, и в дистанционных компонентах тока. В частности, в процессах, приводящих к электролюминесценции, особую роль начинает играть неупругое туннелирование, приводящее к прямому  $M_0 \rightarrow M_*$  переходу, если только в соответствии с (26) имеет место неравенство

$$V \geq V_{*0} \equiv \Delta E_{*0} / |e| (1 + \eta_L - \eta_H), \quad (44)$$

где  $\Delta E_{*0}$  — исходная (при  $V = 0$ ) разность энергий между возбужденным и основным состояниями молекулы.

На рис. 6 показано установление стационарного тока в молекулярном диоде при скачкообразном включении разности потенциалов от  $V = 0$  до  $V = 1,6$  В. При выбранных значениях величин  $\eta_H$ ,  $\eta_L$  и  $\Delta E_{*0}$  получаем  $V_{*0} \simeq 0,91$  В и, таким образом, в соответствии с условием (44) становится возможным темное возбуждение молекулы за счет энергии, освобождающейся при неупругом дистанционном туннелировании электрона. Отметим, однако, что вероятность нахождения молекулы в состоянии  $M_*$  невелика (а следовательно, электролюминесценция не является значительной), что обусловлено конкурентными кинетическими процессами, связанными с безызлучательными переходами возбужденной молекулы как в основное, так и зарядовые состояния. В целом, вес того или иного состояния молекулы в 1М2-системе регулируется эффективностью неупругих контактных и дистанционных прыж-

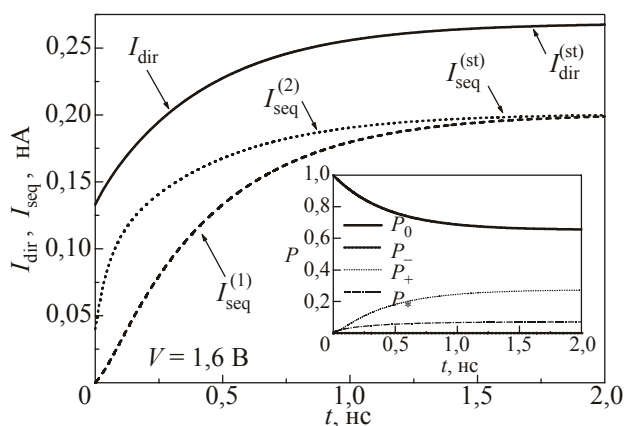


Рис. 6. Эволюция прямой (туннельной) и последовательной (прыжковой) компонент тока в ответ на быстрое включение разности потенциалов от  $V = 0$  до  $V > 0$ . Кинетика развития токов к своим стационарным значениям  $I_{dir}^{st}$  и  $I_{seq}^{st}$  в точности соответствует изменению со временем вероятностей  $P_\nu(t)$  заселения молекулой состояний  $\nu = 0, *, +, -$  (см. вставку). Вычисления при тех же параметрах, что и на рис. 4, кроме  $V = 1,6$  В,  $\Delta E_{-0} = 1,9$  эВ,  $\Delta E_{+0} = 1,4$  эВ,  $\Delta E_{+*} = -0,2$  эВ,  $\Delta E_{-*} = 0,3$  эВ,  $k_f = 0$ ,  $k_b = 10^5$  с<sup>-1</sup>.

ков электрона, а сама эффективность прямо зависит как от величины связи НОМО и LUMO с электродами, так и от резонансного или нерезонансного режимов электронной трансмиссии. Роль второго фактора продемонстрирована на рис. 7. Режим трансмиссии задается величиной приложенной разности потенциалов. Наблюдаются два заметных скачка в увеличении вероятности  $P_*(t)$  (и, в соответствии с выражением (41), электролюминесценции). Первый происходит при изменении  $V = 1,55$  В на  $V = 1,6$  В, и именно в этот промежуток попадает резонансное значение  $V = V_{+0}^{(2)} \simeq 1,56$  В. Второй скачок виден, если сравнить эволюционные кривые при  $V = 2,2$  В и  $V = 2,25$  В. Резонансная величина  $V = V_{-0}^{(1)} \simeq 2,24$  В заключена как раз между этими значениями разности потенциалов. Следующий скачок (не показанный на рис. 7) предполагается при  $V \geq V_{-*}^{(1)} \simeq 3$  В.

### 5. Заключение

В настоящей работе выяснена роль неупругих электрон-транспортных процессов при формировании тока в квантовой 1M2-системе (молекулярном диоде), в которой молекула, вставленная между металлическими электродами, выполняет роль транзиттера электронов. Рассмотрена эволюция прыжковых и дистанционных (туннельных) компонент тока к своим стационарным значениям в условиях быстрого включения внешней движущей силы, связанной либо с фотовозбуждением молекулы, либо со сдвигом электрического потенциала. Используя кинетический подход к описанию процессов переноса в квантовой системе, получе-

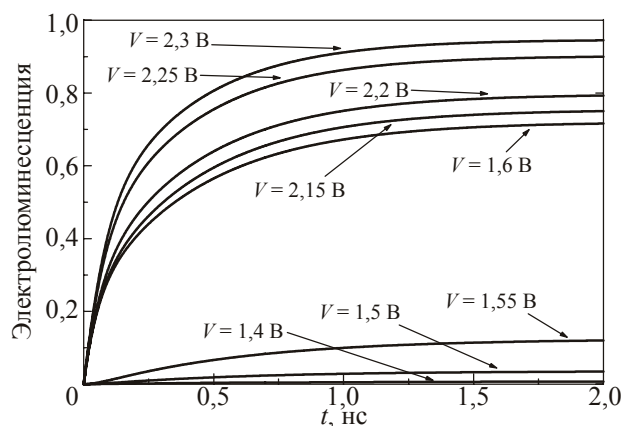


Рис. 7. Установление стационарной электролюминесценции в молекулярном диоде при различных значениях приложенной разности потенциалов  $V$ . Заметное изменение наблюдается вблизи резонансных значений разности потенциалов. Объяснение в тексте.

на (в рамках LUMO–НОМО модели) замкнутая система кинетических уравнений для вероятностей нахождения молекулы в основном, возбужденном, окисленном и восстановленном состояниях. Кроме того, получены аналитические выражения для констант скоростей, характеризующих контактные (молекула  $\rightleftharpoons$  электрод 1(2)) и туннельные (электрод 1  $\rightleftharpoons$  электрод 2) электронные переходы. Как было показано, неупругие электрон-транспортные туннельные процессы (инициирующие  $M_0 \rightarrow M_*$  и  $M_* \rightarrow M_0$  внутримолекулярные переходы) играют определяющую роль при формировании фототока и электролюминесценции. Эффект неупругого туннелирования особенно заметен в условиях резонансной трансмиссии электронов, происходящих при участии зарядовых состояний молекулы  $M_+$  и  $M_-$ . Следует подчеркнуть, что важная роль неупругого дистанционного туннелирования электронов в трансмиссионных процессах, инициированных внешней движущей силой (в данной работе рассмотрена роль фотовозбуждения молекулы и сдвига межэлектродной разности потенциалов), проявляется на всей стадии эволюции, включая как переходной режим формирования тока, так и непосредственно стационарный режим.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта М/91-210.

1. F.L. Carter (ed.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York (1982).
2. A.J. Aviram, *Am. Chem. Soc.* **110**, 5687 (1988).
3. E.G. Petrov, *Ukr. J. Phys.* **43**, 1630 (1998).
4. R.M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **32**, 950 (1999).
5. A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
6. M. Galperin, M.A. Ratner, and A. Nitzan, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 103201 (2007).

7. F. Chen and N.J. Tao, *Acc. Chem. Res.* **42**, 429 (2009).
8. P. Hänggi, M. Ratner, and S. Yaliraki (eds.), *Special Issue, Chem. Phys.* **281**, 111 (2002).
9. F. Zahid, M. Paulsson, and S. Datta, *Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques*, H. Morkos (ed.), Academic Press, New York (2003), ch. 2, p. 41.
10. C.R. Kagan and M.A. Ratner (eds.), *Special Issue, MRS Bull.* **29**, 376 (2004).
11. C. Joachim and M.A. Ratner (eds.), *Special Issue, Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 8800 (2005).
12. G. Cuniberti, G.F. Fagas, and K. Richter (eds.), *Introducing Molecular Electronics, Lecture Notes in Physics* **680**, 1 (2005).
13. I. Burghardt, V. May, D.A. Micha, and E.R. Bittner (eds.), *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems*, Springer-Verlag, Berlin (2009).
14. E.G. Petrov, *Chem. Phys.* **326**, 151 (2006).
15. E.G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Phys. Rev.* **B73**, 045408 (2006).
16. E.G. Petrov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **467**, 3 (2007).
17. E.G. Petrov and M.V. Koval, *Phys. Lett.* **A372**, 5651 (2008).
18. E.G. Petrov, *Ukr. J. Phys.* **56**, 721 (2011).
19. E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko, V. May, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **134**, 204701 (2011).
20. В данном рассмотрении факторы  $\eta_H$  и  $\eta_L$  не зависят от разности потенциалов  $V$ . Однако при трансформации локализованных МО в делокализованные МО и наоборот указанные факторы могут меняться (см. детали в *ФНТ* **31**, 445 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 338 (2005)]).
21. Учитывая закон сохранения, содержащийся в  $\delta$ -функции выражения (12), можно показать, что равенство указанных разностей энергий возможно только для молекул со специфическим сродством, когда  $E(M'(v)) - E(\tilde{M}(v-1)) = E(\tilde{M}(v+1)) - E(M(v))$ .
22. Было учтено, что  $\Gamma_L + 2\Gamma_H(1 - N(\Delta E_{-*})) \approx \Gamma_L$ , поскольку  $\Gamma_L \gg \Gamma_H$ .

## Kinetics of current formation in molecular diode

E.G. Petrov, V.A. Leonov, and Ye.V. Shevchenko

Based on the kinetic theory of electron transfer in low-dimensional molecular systems, the formation of transient and stationary currents in a system “electrode–molecule–electrode 2” (molecular diode) is studied for different regimes of charge transmission. In the framework of the HOMO–LUMO molecular model, a situation is considered where the current formation is initiated either by molecule photoexcitation or by change of interelectrode voltage bias. It is found that the distant (tunnel) inelastic electron transfer plays a crucial role in changing molecular electronic states and, as a result, in generating transmission channels for hopping (sequential) and distant (direct) current components. The effect of inelastic tunneling is especially pronounced in the condition of resonant electron transmission.

PACS: 05.60.Gg Quantum transport;  
73.63.Nm Quantum wires;  
**85.65.+h** Molecular electronic devices.

Keywords: electron transmission, tunneling, molecular diode.