

В.О. ЛЕОНОВ, Є.В. ШЕВЧЕНКО, Е.Г. ПЕТРОВ

Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголобова НАН України  
(Вул. Метрологічна, 14б, Київ 03143; e-mail: bitp@bitp.kiev.ua)

УДК 538.935, 535.376

## ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В СИСТЕМІ ЕЛЕКТРОД–МОЛЕКУЛА–ЕЛЕКТРОД

---

*У межах НОМО–LUMO моделі розглянуто кінетику формування електролюмінесценції в системі “електрод 1–молекула–електрод 2”. Показано, що виникнення електролюмінесценції в зарядово нейтральній молекулі зумовлено стрибковим та тунельним механізмиами переносу електрона між електродами. Відповідна електронна трансмісія відбувається за участю як реальних, так і віртуальних станів зарядженої молекули. Знайдено умови, за яких стрибковий та тунельний транспорт електронів через молекулу відбуваються в резонансному режимі. У такому режимі електрофлуоресценція та електрофосфоресценція молекули, а також струм через молекулу досягають своїх найбільших значень.*

*Ключові слова:* електронний транспорт, молекулярна електролюмінесценція, окрема молекула.

### 1. Вступ

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) дозволяє спостерігати електролюмінесценцію в різноманітних системах, наприклад, на металевих поверхнях, частинках металу, в напівпровідникових гетероструктурах та квантових точках, тощо, а також у молекулярних моношарах, що самозбираються. Що стосується окремих молекул, їхнє світіння вперше було виявлено в 1988 р. під час вивчення електронної густини молекул, що сорбовано на субстраті [1, 2].

Впродовж останнього десятиріччя оптичні властивості молекул, що розміщені на металевій підкладці, вивчалися, головним чином, у контексті їхнього подальшого використання в оптоелектроніці. Однак, істотною перешкодою під час вивчення молекулярної електролюмінесценції було випромінювання, пов'язане зі збудженням поверхневих плазмонів у ділянках між голкою СТМ та металевією підкладкою [3, 4]. Безпосереднє спостереження електролюмінесценції молекул виявилось

можливим лише за умови ізоляції молекули від металевією підкладки, чи за допомогою тонких діелектричних плівок [5–8], чи з використанням декількох молекулярних моношарів [9–13]. Відзначимо також досліді, що стосуються люмінесценції окремих молекул [5, 14], приєднаних до ультратонкого шару оксиду алюмінію, що було вирощено на підкладці NiAl. Були отримані графіки розподілу інтенсивності випромінювання по енергіях фотонів, котрі значно різнилися залежно від типу голки, що використовувалася. Однак, виявилось, що криві, отримані відніманням від експериментальних графіків плазмонних мод, були істотно подібними [5], що свідчить про незалежність внутрішньомолекулярної люмінесценції від типу голки СТМ.

Результати експериментів із молекулярними шарами [9, 15, 16] показали, що внутрішньомолекулярна люмінесценція при однакових значеннях прикладеної напруги не залежить від полярності. Цей факт вказує на те, що молекулярні рівні не зв'язані з підкладкою, а зсуваються під дією прикладеної різниці потенціалів. Також було продемонстровано, що електронна структура молекули, а також входження молекулярних рівнів у резонанс

© В.О. ЛЕОНОВ, Є.В. ШЕВЧЕНКО,  
Е.Г. ПЕТРОВ, 2014

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 6

із рівнями Фермі підкладки та голки є ключовими факторами для молекулярної люмінесценції, при цьому люмінесценція спостерігалася лише для різниці потенціалів, що перевищує енергетичну щільність між вищою заселеною молекулярною орбіталлю (НОМО) та нижчою незаселеною молекулярною орбіталлю (LUMO). Подальші дослідження з іншими матеріалами в ролі ізоляційних шарів та поверхневих молекулярних шарів [10, 17–20] продемонстрували аналогічні результати. Крім того, отримана в роботах [6, 7, 21] для молекулярних кристалів C<sub>60</sub> та C<sub>70</sub> асиметрія молекулярної флуоресценції та фосфоресценції відносно полярності прикладених напруг зв'язувалася з асиметрією НОМО та LUMO рівнів відносно енергій Фермі голки СТМ та підкладки [22], а також із різними енергетичними бар'єрами голка–молекула та молекула–підкладка [6, 23].

Відповідно до сказаного вище, можна стверджувати, що енергетичне розташування НОМО та LUMO рівнів відносно до рівнів Фермі електродів відіграє визначальну роль при формуванні явища електролюмінесценції. Однак, механізми, за рахунок яких струм через окрему молекулу індукує в цій молекулі випромінювання фотонів, залишається слабо вивченим теоретично. Метою даної роботи є з'ясувати, яким чином трансмісійні щільності в системі електрод 1–молекула–електрод 2 (1М2) впливають на формування флуоресценції та фосфоресценції молекули залежно від прикладеної напруги. Для цього в межах НОМО–LUMO моделі розглядається кінетика формування струму в 1М2 системі.

## 2. Базові рівняння

Додержуючись робіт [24–28], розглянемо модель 1М2 системи, що складається з молекули, яка зв'язана із двома немагнітними електродами. Гамільтоніан системи запишемо в стандартному вигляді

$$H = H_{el} + H_{mol} + H_{em}. \quad (1)$$

Перший доданок,

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

відноситься до гамільтоніана електродів. Тут  $E_{r\mathbf{k}}$  – енергія електрона, який знаходиться в зоні провідності  $r$ -го електрода із хвильовим вектором

$\mathbf{k}$  (для немагнітних електродів за відсутності магнітного поля ця енергія не залежить від проекції спіну електрона  $\sigma$ ). Величинами  $a_{r\mathbf{k}\sigma}^+$  та  $a_{r\mathbf{k}\sigma}$  позначені оператори, відповідно, народження та знищення електрона в одноелектронному стані  $r\mathbf{k}\sigma$ . Другий доданок в (1),

$$H_{mol} = \sum_{\lambda} \left[ \sum_{\sigma} (\varepsilon_{\lambda\sigma} + U_{\lambda} c_{\lambda-\sigma}^+ c_{\lambda-\sigma}) c_{\lambda\sigma}^+ c_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \left( \sum_{\sigma\sigma'} U_{\lambda\lambda'} c_{\lambda\sigma}^+ c_{\lambda\sigma} c_{\lambda'\sigma'}^+ c_{\lambda'\sigma'} - J_{\lambda\lambda'} \hat{s}_{\lambda} \hat{s}_{\lambda'} \right) \right], \quad (3)$$

є гамільтоніаном молекули, де  $\varepsilon_{\lambda\sigma}$  – енергія електрона, що займає  $\lambda$ -у молекулярну орбіталь (МО) з проекцією спіну  $\sigma$ . Параметри  $U_{\lambda}$  та  $U_{\lambda\lambda'}$  визначають кулонівську взаємодію між електронами, які знаходяться на одній та різних МО, відповідно. Параметр  $J_{\lambda\lambda'}$  характеризує обмінну взаємодію між електронами, які заповнюють різні МО. Оператори народження та знищення електрона з проекцією спіну  $\sigma$  на  $\lambda$ -й МО позначені як  $c_{\lambda\sigma}^+$  та  $c_{\lambda\sigma}$ , відповідно;  $\hat{s}_{\lambda}$  – оператор спіну електрона, який займає  $\lambda$ -у МО. Третій доданок в (1),

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

описує взаємодію між молекулою та електродами. У (4)  $\beta_{\lambda,r\mathbf{k}}$  – матричний елемент, що характеризує взаємодію між одноелектронними станами молекули та  $r$ -го електрода.

Перенос електронів формує в системі 1М2 струм, який складається зі стрибкової та тунельної компонент:

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

Стрибкова компонента,  $I_{seq}^{(r)}(t)$ , пов'язана з послідовним переносом електрона від  $r$ -го електрода до молекули, а потім від молекули до другого електрода. Тунельна компонента струму,  $I_{dir}(t)$ , є наслідком прямого дистанційного переносу електрона між електродами. Під час такого переносу МО беруть участь у переносі віртуальним чином, тобто електрон не захоплюється молекулою. Це приводить до того, що навіть у нестационарних умовах число електронів, що тунелюють, виходячи з одного електрода, точно дорівнює числу електронів, що входять у другий електрод, тобто  $I_{dir}(t) \equiv I_{dir}^{(1)}(t) \equiv -I_{dir}^{(2)}(t)$ .

У даній роботі розглядається випадок слабкої взаємодії молекули з електронами. Тому індивідуальні властивості молекули зберігаються, а гамільтоніан (3) можна зобразити у вигляді [25, 26]:

$$H_{\text{mol}} = \sum_{M, N} E_{M(N)} |M(N)\rangle \langle M(N)|, \quad (6)$$

де  $|M(N)\rangle$  та  $E_{M(N)}$  – власні стани та власні енергії молекули ( $N$  – число електронів у молекулі). Нехай  $N = N_G$  – число електронів у зарядово нейтральній молекулі, яка може знаходитися в основному ( $M(N_G) = M_0$ ) та збуджених синглетному та триплетному ( $M^*(N_G) = M_S, M_T$ ) станах. Будемо також вважати, що кулонівське відштовхування у двічі зарядженій молекулі настільки велике, що в широкому діапазоні напруг у переносі електронів через молекулу можуть брати участь, крім вказаних вище зарядово нейтральних станів, лише стани однократно зарядженої молекули, ( $M(N_G - 1) = M_+$ ,  $M(N_G + 1) = M_-$ ). У межах такої моделі стрибова компонента струму через  $r$ -й електрод записується у вигляді ( $|e|$  – елементарний заряд):

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) = |e| (-1)^{r+1} \sum_{NM M'} \left[ K_{M(N) \rightarrow M'(N+1)}^{(r)} - K_{M(N) \rightarrow M'(N-1)}^{(r)} \right] P(M(N), t). \quad (7)$$

У виразі (7) стрибки електрона між  $r$ -м електродом та молекулою характеризуються контактними швидкостями  $K_{M(N) \rightarrow M'(N \pm 1)}^{(r)}$ , у котрих  $N = N_G$ . Компонента струму

$$I_{\text{dir}}(t) = |e| \sum_{NM M'} \left[ K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(12)} - K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(21)} \right] P(M(N), t) \quad (8)$$

відповідає прямому дистанційному міжелектродному переносу електронів та враховує внески пружного ( $M'(N) = M(N)$ ) та непружного ( $M'(N) \neq M(N)$ ) тунелювання електронів від електрода  $r$  до електрода  $r'$ . Відповідні швидкості тунелювання позначені як  $K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(rr')}$ , причому  $N = N_G, N_G \pm 1$ .

Обидві компоненти струму містять суму парціальних внесків, вага яких визначається ймовірностями  $P(M(N); t)$  знайти молекулу в момент часу

$t$  в одному із вказаних вище нейтральних ( $M_0, M_S, M_T$ ), або заряджених ( $M_+, M_-$ ) станів. Еволюція ймовірностей заселення молекулярних станів описується системою кінетичних рівнянь

$$\dot{P}(M(N); t) = - \sum_{N', M'} \left[ K_{M(N) \rightarrow M'(N')} P(M(N), t) - K_{M'(N') \rightarrow M(N)} P(M'(N'), t) \right], \quad (9)$$

яка розв'язується із врахуванням умови нормування:

$$\sum_{N, M} P(M(N), t) = 1. \quad (10)$$

У рівняннях (9) константи швидкостей

$$K_{M(N) \rightarrow M'(N)} = \sum_{rr'} [(1 - \delta_{M' M}) + (1 - \delta_{r'r}) \delta_{M' M}] \times K_{M(N) \rightarrow M'(N)}^{(rr')}$$

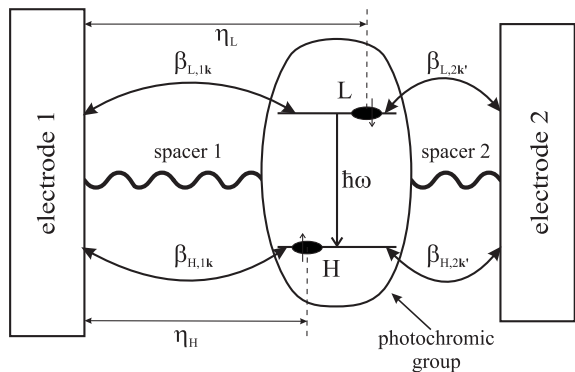
та

$$K_{M(N) \rightarrow M'(N \pm 1)} = \sum_r K_{M(N) \rightarrow M'(N \pm 1)}^{(r)}$$

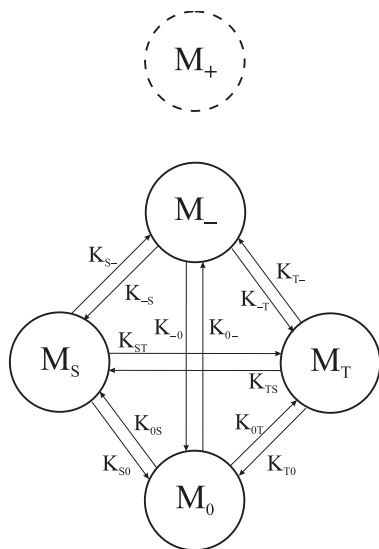
можуть бути розраховані за допомогою виразів, що наведені у [24–26].

### 3. НОМО–LUMO модель

Подальша конкретизація теорії проводиться для органічних молекул, для яких люмінесценція зумовлена переходом електрона від однократно заповненої LUMO на однократно заповнену НОМО. Вважається, що LUMO та НОМО належать фотохромній групі молекули, яка приєднана до електродів за допомогою насичених зв'язків. Ці зв'язки виконують роль тунельних бар'єрів, і тому взаємодія фотохромної групи з електродами є слабкою. Таким чином, величини  $\beta_{H, rk}$  та  $\beta_{L, rk}$ , що присутні в гамільтоніані (4) та визначають взаємодію НОМО та LUMO із зонними станами  $r$ -го електрода (див. рис. 1), здатні приводити лише до незначного уширення енергетичних рівнів (див. вираз (15)). У межах НОМО–LUMO моделі збуджені синглетний  $M_S$  та триплетний  $M_T$  стани формуються двома неспареними електронами, що знаходяться на НОМО та LUMO. При цьому триплетному стану  $M_T = M_{Tm}$  відповідають три спінові проекції  $m = 0, \pm 1$ . Аналогічно, заряджені



**Рис. 1.** Фотохромна група молекули, відокремлена від поверхонь електродів спейсерами. Параметри  $\eta_H$  та  $\eta_L$  характеризують розташування максимумів електронних густин, що локалізовані на НОМО (Н) та LUMO (L). Взаємодія НОМО та LUMO із зонними станами електродів визначається параметрами  $\beta_{H,1k(2k')}$  та  $\beta_{L,1k(2k')}$ , відповідно



**Рис. 2.** Кінетична схема переходів в 1M2 системі. Слабко заселений стан  $M_+$ , що відповідає позитивно зарядженій молекулі, виключено з розгляду

стани молекули характеризуються проекціями спіну неспареного електрона, який займає відповідну МО. У нашому випадку  $M(N_G + 1) = M_-(\sigma_L)$  та  $M(N_G - 1) = M_+(\sigma_H)$ , де  $\sigma_L = \pm 1/2$  та  $\sigma_H = \pm 1/2$  – проекції спіну неспареного електрона, який знаходиться на LUMO та НОМО, відповідно.

За відсутності магнітного поля збуджений триплетний стан молекули є тричі виродженим, а кожен стан зарядженої молекули вироджений двічі.

Враховуючи виродженість молекулярних станів, зручно ввести величини  $P(0;t)$ ,  $P(S;t)$ ,  $P(T;t) = \sum_{m=0,\pm 1} P(Tm;t)$ ,  $P(-;t) = \sum_{\sigma_L} P(M_-(\sigma_L);t)$  та  $P(+;t) = \sum_{\sigma_H} P(M_+(\sigma_H);t)$ , які визначають повну ймовірність знайти молекулу у вказаних станах з енергіями  $E_0$ ,  $E_S$ ,  $E_T$ ,  $E_-$  та  $E_+$ . Далі будемо вважати, що енергія  $E_+$  є великою, й тому ймовірність  $P(+;t)$  формування молекули в позитивно зарядженому стані мала. Вважаючи  $P(+;t) \simeq 0$ , згідно з (9) отримуємо систему кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} \dot{P}(0,t) &= -(K_{0S} + 3K_{0T} + 2K_{0-+})P(0,t) + \\ &+ K_{S0}P(S,t) + K_{T0}P(T,t) + K_{-0}P(-,t), \\ \dot{P}(S,t) &= -(K_{S0} + 3K_{ST} + K_{S-})P(S,t) + \\ &+ K_{0S}P(0,t) + K_{TS}P(T,t) + \frac{1}{2}K_{-S}P(-,t), \\ \dot{P}(T,t) &= -(K_{T0} + K_{TS} + K_{T-})P(T,t) + \\ &+ 3K_{0T}P(0,t) + 3K_{ST}P(S,t) + \frac{3}{2}K_{-T}P(-,t), \\ \dot{P}(-,t) &= -\left(K_{-0} + \frac{1}{2}K_{-S} + \frac{3}{2}K_{-T}\right)P(-,t) + \\ &+ 2K_{0-}P(0,t) + K_{S-}P(S,t) + K_{T-}P(T,t). \end{aligned} \quad (11)$$

Система розв'язується із врахуванням умови нормування

$$P(0,t) + P(S,t) + P(T,t) + P(-,t) = 1. \quad (12)$$

У рівняннях (11) коефіцієнти 2, 3, 1/2 та 3/2 враховують виродженість станів, між якими відбуваються переходи. Величини  $K_{j-}$  та  $K_{-j}$  ( $j = 0, S, T$ ) – швидкості одноелектронної перезарядки молекули. Переходи  $M_0 \rightleftharpoons M_{S(T)}$  та  $M_{S(T)} \rightleftharpoons M_0$  між зарядово нейтральними станами молекули описуються швидкостями  $K_{0S(T)} = k_{S(T)}^{(f)} + Q_{0S(T)}$  та  $K_{S(T)0} = k_{S(T)}^{(d)} + Q_{S(T)0}$ . Тут як  $k_{S(T)}^{(f)}$  та  $k_{S(T)}^{(d)}$  позначені швидкості збудження та висвічування молекули, зумовлені взаємодією молекули із зовнішнім електромагнітним полем. (При розгляданні електролюмінесценції, що формується за відсутності збудження молекули зовнішнім полем, необхідно покласти  $k_{S(T)}^{(f)} = 0$ ). Швидкості  $Q_{S(T)0}$  та  $Q_{0S(T)}$  характеризують безвипромінювальні переходи між тими самими основним та збудженими станами молекули. Ці швидкості виникають вна-

слідок взаємодії молекули з електродами. Безвипромінювальні  $S \rightleftharpoons T$  переходи в молекулі визначаються швидкостями  $K_{ST} = k_{ST}^{(i)} + Q_{ST}$  та  $K_{TS} = k_{TS}^{(i)} + Q_{TS}$ , які зв'язані як із внутрішньомолекулярними взаємодіями (величини  $k_{ST}^{(i)}$  та  $k_{TS}^{(i)}$ ), так і із взаємодією молекули з електродами (величини  $Q_{ST}$  та  $Q_{TS}$ ). Схему кінетичних процесів, відображених у системі рівнянь (11), наведено на рис. 2.

Використовуючи загальні вирази для стрибкових та дистанційних швидкостей переходу в 1M2-системі [25, 26] та застосовуючи широко відоме наближення широкої зони для електродів [29], отримуємо такі вирази для швидкостей одноелектронної перезарядки молекули:

$$\begin{aligned} K_{-j} &= \sum_r K_{-j}^{(r)}, \\ K_{j-} &= \sum_r K_{j-}^{(r)}, \quad (j = S, T). \end{aligned} \quad (13)$$

У свою чергу, ці швидкості виражаються через швидкості стрибків електрона між молекулою та  $r$ -м електродом:

$$\begin{aligned} K_{-j}^{(r)} &= \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\text{H}}^{(r)} \left( 1 - n(\Delta E_{-j}^{(r)}) \right), \\ K_{-0}^{(r)} &= \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\text{L}}^{(r)} \left( 1 - n(\Delta E_{-0}^{(r)}) \right), \\ K_{j-}^{(r)} &= \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\text{H}}^{(r)} n(\Delta E_{-j}^{(r)}), \\ K_{0-}^{(r)} &= \frac{1}{\hbar} \Gamma_{\text{L}}^{(r)} n(\Delta E_{-j}^{(r)}). \end{aligned} \quad (14)$$

Тут параметри

$$\Gamma_{\lambda}^{(r)} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{\lambda, r\mathbf{k}}|^2 \delta(E - E_{r\mathbf{k}}) \quad (\lambda = \text{H, L}) \quad (15)$$

характеризують уширення молекулярних енергетичних рівнів, викликане взаємодією  $\lambda$ -ї МО з електронами провідності  $r$ -го електрода, а розподіл

$$n(\Delta E_j^{(r)}) = \left( e^{\Delta E_j^{(r)}/k_{\text{B}}T} + 1 \right)^{-1} \quad (16)$$

визначає залежність стрибкових швидкостей від температури  $T$ . Трансмісійні щільності

$$\begin{aligned} \Delta E_{-j}^{(1)} &= \Delta E_{-j} - \eta_{\text{H}} |e|V, \quad (j = \text{S, T}), \\ \Delta E_{-j}^{(2)} &= \Delta E_{-j} + (1 - \eta_{\text{H}}) |e|V, \\ \Delta E_{-0}^{(1)} &= \Delta E_{-0} - \eta_{\text{L}} |e|V, \\ \Delta E_{-0}^{(2)} &= \Delta E_{-0} + (1 - \eta_{\text{L}}) |e|V \end{aligned} \quad (17)$$

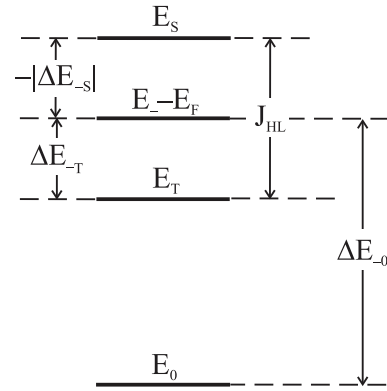


Рис. 3. Трансмісійні щільності в 1M2 системі (без врахування високорозташованого молекулярного стану  $M_+$ )

являють собою різницю енергій між станами 1M2 системи з негативно зарядженою та зарядово нейтральною молекулою. При  $V = 0$  ці щільності визначаються величинами  $\Delta E_{-0}$  та  $\Delta E_{-j}$  (див. рис. 3). Збільшення чи зменшення щільності під дією різниці потенціалів залежить від розташування фотохромної групи відносно електродів та розподілу електронної густини в молекулі. У феноменологічному підході залежність щільності (17) від  $V$  визначається так званими “роздільними факторами” [27, 29]. У нашому випадку такими факторами є безрозмірні параметри  $\eta_{\text{H}}$  та  $\eta_{\text{L}}$ , що відносяться до НОМО та ЛУМО, відповідно (рис. 1).

Параметри уширення рівнів (15) та трансмісійні щільності, що залежать від різниці потенціалів (17), визначають швидкості внутрішньомолекулярних переходів. Використовуючи наведений у роботах [25, 28] підхід, для вказаних швидкостей, отримуємо

$$Q_{j0} = \sum_r Q_{j0}^{(r)}, \quad Q_{0j} = \sum_r Q_{0j}^{(r)}, \quad (j = \text{S, T}), \quad (18)$$

та

$$Q_{\text{ST}} = \sum_{rr'} Q_{\text{ST}}^{(rr')}, \quad Q_{\text{TS}} = \sum_{rr'} Q_{\text{TS}}^{(rr')}, \quad (19)$$

де

$$\begin{aligned} Q_{j0}^{(1)} &= \frac{1}{\pi\hbar} \Gamma_{\text{H}}^{(1)} \Gamma_{\text{L}}^{(2)} \left[ \frac{1}{\Gamma_{-}} \left( \varphi_{-0}^{(2)} - \varphi_{-j}^{(1)} \right) \right] \times \\ &\times \theta(\Delta E_{-0}^{(1)} - \Delta E_{-j}^{(2)}), \\ Q_{j0}^{(2)} &= \frac{1}{\pi\hbar} \Gamma_{\text{H}}^{(2)} \Gamma_{\text{L}}^{(1)} \left[ \frac{1}{\Gamma_{-}} \left( \varphi_{-0}^{(1)} - \varphi_{-j}^{(2)} \right) \right] \times \\ &\times \theta(\Delta E_{-0}^{(2)} - \Delta E_{-j}^{(1)}), \end{aligned}$$

$$Q_{0j}^{(1)} = \frac{1}{\pi\hbar} \Gamma_L^{(1)} \Gamma_H^{(2)} \left[ \frac{1}{\Gamma_-} \left( \varphi_{-j}^{(2)} - \varphi_{-0}^{(1)} \right) \right] \times \theta(\Delta E_{-j}^{(1)} - \Delta E_{-0}^{(2)}),$$

$$Q_{0j}^{(2)} = \frac{1}{\pi\hbar} \Gamma_L^{(2)} \Gamma_H^{(1)} \left[ \frac{1}{\Gamma_-} \left( \varphi_{-j}^{(1)} - \varphi_{-0}^{(2)} \right) \right] \times \theta(\Delta E_{-j}^{(2)} - \Delta E_{-0}^{(1)}), \quad (20)$$

та

$$Q_{jj'}^{(rr')} = \frac{1}{2\pi\hbar} \left[ \frac{\Gamma_H^{(r)} \Gamma_H^{(r')}}{\Gamma_-} \left( \varphi_{-j'}^{(r')} - \varphi_{-j}^{(r)} \right) \right] \times \theta(\Delta E_{-j'}^{(r')} - \Delta E_{-j}^{(r)}). \quad (21)$$

У виразах (20) та (21) величина  $\theta(x)$  – тета-функція. Введено також позначення  $\varphi_{-j}^{(r)} = \arctan(2\Delta E_{-j}^{(r)}/\Gamma_-)$ ,  $\Gamma_- = \sum_r (\Gamma_L^{(r)} + 2\Gamma_H^{(r)})$ .

Враховуючи те, що ймовірність  $P(+; t)$  виявити молекулу позитивно зарядженою є нехтовно малою, стрибкова компонента струму (7) набуває вигляду

$$I_{\text{seq}}^{(r)}(t) = 2\pi\hbar I_0 (\delta_{r,1} - \delta_{r,2}) \left\{ K_{0-}^{(r)} P(0; t) + \frac{1}{2} K_{S-}^{(r)} P(S; t) + \frac{1}{2} K_{T-}^{(r)} P(T; t) - \left( \frac{1}{2} K_{-0}^{(r)} + \frac{1}{4} K_{-S}^{(r)} + \frac{3}{4} K_{-T}^{(r)} \right) P(-; t) \right\}, \quad (22)$$

де стрибкові швидкості  $K_{-j}^{(r)}$  та  $K_{j-}^{(r)}$  визначені в (14). У (22) введено одиницю струму  $I_0 = (|e|\pi/\hbar) \times 1 \text{ eV} \approx 77,6 \text{ мкА}$ . Це означає, що при розрахунках параметри уширення (15) та трансмісійні щільності (18) необхідно брати в електрон-вольтах. На відміну від стрибкової компоненти струму, тунельна компонента (8) містить два члени:

$$I_{\text{dir}}(t) = I_{\text{dir}}^{(\text{ela})}(t) + I_{\text{dir}}^{(\text{ine})}(t). \quad (23)$$

Перший член,

$$I_{\text{dir}}^{(\text{ela})}(t) = \pi\hbar I_0 [Q_{00} P(0; t) + Q_{SS} P(S; t) + 3Q_{TT} P(T; 0) + Q_{--} P(-; 0)], \quad (24)$$

формується за рахунок пружного тунелювання електрона, у процесі якого електронний стан молекули не змінюється. Такий процес характеризується швидкостями

$$Q_{00} = \frac{2}{\pi\hbar} \frac{\Gamma_L^{(1)} \Gamma_L^{(2)}}{\Gamma_-} \left( \varphi_{-0}^{(2)} - \varphi_{-0}^{(1)} \right),$$

$$Q_{SS} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\Gamma_H^{(1)} \Gamma_H^{(2)}}{\Gamma_-} \left( \varphi_{-S}^{(2)} - \varphi_{-S}^{(1)} \right),$$

$$Q_{TT} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\Gamma_H^{(1)} \Gamma_H^{(2)}}{\Gamma_-} \left( \varphi_{-T}^{(2)} - \varphi_{-T}^{(1)} \right),$$

$$Q_{--} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\Gamma_L^{(1)} \Gamma_L^{(2)}}{\Gamma_0} \left( \bar{\varphi}_{-0}^{(2)} - \bar{\varphi}_{-0}^{(1)} \right) + \frac{\Gamma_H^{(1)} \Gamma_H^{(2)}}{\Gamma_*} \left[ \left( \bar{\varphi}_{-S}^{(2)} - \bar{\varphi}_{-S}^{(1)} \right) + 3 \left( \bar{\varphi}_{-T}^{(2)} - \bar{\varphi}_{-T}^{(1)} \right) \right], \quad (25)$$

де  $\bar{\varphi}_{-j}^{(r)} = \arctan(2\Delta E_{-j}^{(r)}/\Gamma_j)$  ( $j = 0, S, T$ ),  $\Gamma_0 = \sum_r 2(\Gamma_H^{(r)} + \Gamma_L^{(r)})$ ,  $\Gamma_* = \Gamma_S = \Gamma_T = \sum_r (\Gamma_H^{(r)} + \Gamma_L^{(r)})$ . Що стосується другого члена,

$$I_{\text{dir}}^{(\text{ine})}(t) = \pi\hbar I_0 \left[ (R_{0S} + 3R_{0T}) P(0; t) + (R_{S0} + 3R_{ST}) P(S; t) + (R_{T0} + R_{TS}) P(T; t) \right], \quad (26)$$

де  $R_{0S(T)} = Q_{0S(T)}^{(12)} - Q_{0S(T)}^{(21)}$ ,  $R_{S(T)0} = Q_{S(T)0}^{(12)} - Q_{S(T)0}^{(21)}$ ,  $R_{ST} = Q_{ST}^{(12)} - Q_{ST}^{(21)}$ ,  $R_{TS} = Q_{TS}^{(12)} - Q_{TS}^{(21)}$ , то він відповідає процесу непружного тунелювання електрона, що супроводжується внутрішньомолекулярними  $M_{S(T)} \rightleftharpoons M_0$  та  $M_S \rightleftharpoons M_T$  переходами. На рис. 4 непружні та пружні тунельні переходи електрона від електрода 1 до електрода 2 зображені стрілками.

#### 4. Обговорення результатів

У даній роботі досліджується залежність стаціонарної електролюмінесценції молекул від прикладеної до електродів різниці потенціалів  $V$ . Така люмінесценція формується при  $t \gg \tau_{\text{st}}$ , де  $\tau_{\text{st}}$  – характерний час встановлення стаціонарних значень для ймовірностей заселення молекули  $P_j \equiv P(j; t \gg \tau_{\text{st}})$ . Інтенсивність електролюмінесценції визначається синглет-синглетним (флуоресценція) та триплет-синглетним (фосфоресценція) каналами висвічування й тому складається із двох частин,  $\mathcal{J} = \mathcal{J}_{\text{flu}} + \mathcal{J}_{\text{pho}}$ . Кожна із частин пропорційна ймовірності знайти молекулу в заданому збудженому стані, тобто  $\mathcal{J}_{\text{flu}} = \mathcal{J}_{\text{flu}}^{(0)} P_S$  та  $\mathcal{J}_{\text{pho}} = \mathcal{J}_{\text{pho}}^{(0)} P_T$ . Тут інтенсивності  $\mathcal{J}_{\text{flu}}^{(0)}$  та  $\mathcal{J}_{\text{pho}}^{(0)}$  визначаються ймовірностями синглет-синглетного та синглет-триплетного внутрішньомолекулярних переходів, відповідно. В умовах слабого зв'язку фотохромної групи молекули з електродами вказані

ймовірності можна вважати незалежними від прикладеної різниці потенціалів  $V$ . Тому, залежність інтенсивностей  $\mathcal{J}_{\text{flu}}$  та  $\mathcal{J}_{\text{pho}}$  від  $V$  повністю сконцентрована в імовірностях заселення молекули  $P_S$  та  $P_T$ . Враховуючи цю обставину, для розуміння фізики формування електролюмінесценції достатньо розглянути залежність від  $V$  її нормованих інтенсивностей:

$$\zeta_{\text{flu}} = \mathcal{J}_{\text{flu}}/\mathcal{J}_{\text{flu}}^{(0)} = P_S \quad (27)$$

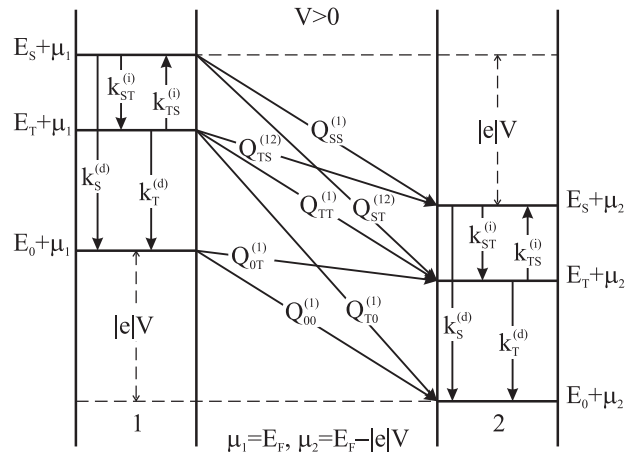
та

$$\zeta_{\text{pho}} = \mathcal{J}_{\text{pho}}/\mathcal{J}_{\text{pho}}^{(0)} = P_T. \quad (28)$$

Відповідні ймовірності  $P_S$  та  $P_T$  (а також ймовірність  $P_-$ ) знаходяться з розв'язку системи рівнянь (11) за умови  $\dot{P}(j; t) = 0$ .

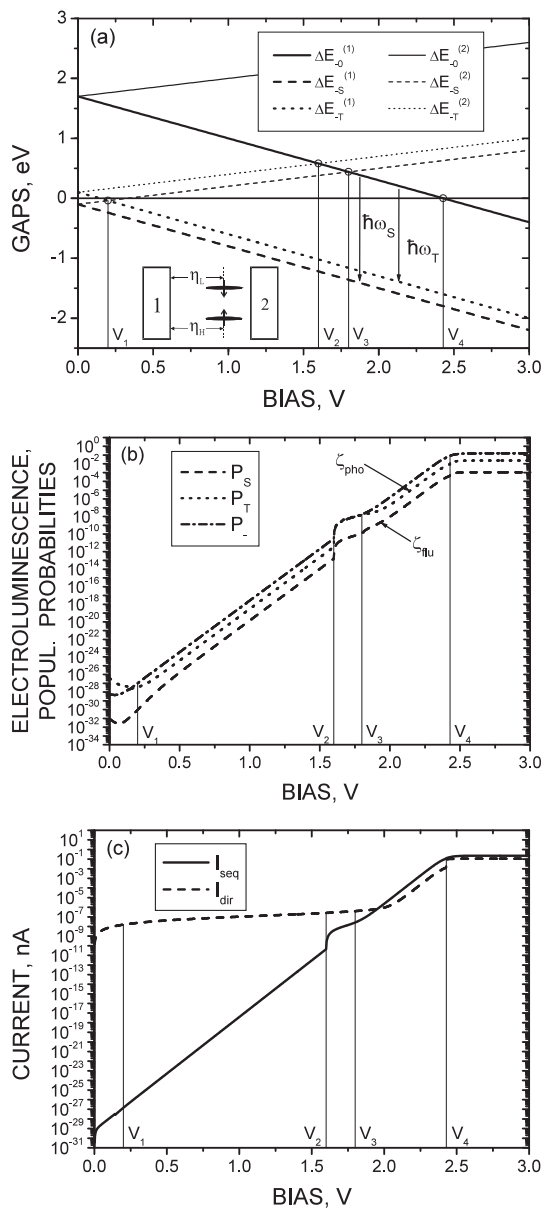
У межах НОМО–LUMO моделі як послідовна (стрибова), так і пряма (тунельна) трансмісія електронів регулюється двома типами фізичних величин. До першого типу відносяться уширення рівнів енергії молекули. Уширення характеризується параметрами (15), що відображають зв'язок молекули з електродами та, таким чином, багато в чому визначають величину струму в 1M2 системі. Наявні вимірювання демонструють, що типові значення струму в молекулярному діоді (несиметричній 1M2 системі) не перевищує 1 нА. При більш значних струмах відбувається нагрівання на контактній ділянці, що робить фіксацію молекули між електродами некерованою. Для оцінок вибираємо такі значення параметрів уширення, що по порядку величини не перевищують  $10^{-6}$  еВ. Це приводить до максимального струму через молекулу порядку 0,1 нА. Другий важливий тип фізичних величин – це трансмісійні щілини (17). Знаки щілин задають резонансний чи нерезонансний режими трансмісії електронів. Дослідження, що проведені в даній роботі, демонструють, що струм в 1M2 системі та електролюмінесценція, що його супроводжує, стають помітними, коли знаки щілин  $\Delta E_{-0}^{(1)}$  або  $\Delta E_{-0}^{(2)}$  стають негативними. Нижче для визначеності обмежимося випадком  $V > 0$ . Розгляд при  $V < 0$  можна провести аналогічним чином.

Згідно з виразом (17) залежність щілин від  $V$  регулюється факторами  $\eta_H$  та  $\eta_L$ . Результати, що відносяться до цих випадків, наведені на рис. 5 та

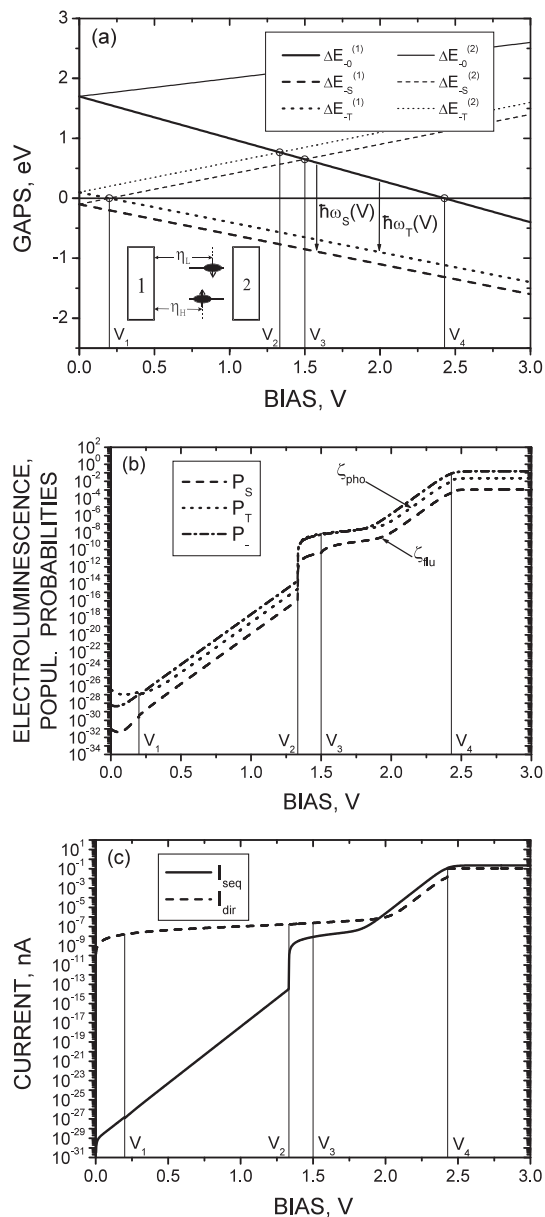


**Рис. 4.** Переходи між станами незарядженої молекули, яка знаходиться в контакті з електродами. Швидкості  $k_{ST}^{(i)}$ ,  $k_{TS}^{(i)}$  та  $k_S^{(d)}$ ,  $k_T^{(d)}$  зв'язані із внутрішньомолекулярними взаємодіями, у той час як швидкості  $Q_{0S}^{(1)}$ ,  $Q_{0T}^{(1)}$ ,  $Q_{ST}^{(1)}$  та  $Q_{TS}^{(1)}$  характеризують молекулярні переходи, що супроводжуються непружним тунелюванням електрона від електрода 1 до електрода 2. Швидкості пружного тунелювання електрона  $Q_{jj}^{(1)}$ , ( $j = 0, S, T$ ) не приводять до переходів у молекулі, але можуть збуджувати (в електроді 2) плазми частоти  $\omega \leq |e|V/\hbar$

6. На рис. 5 проілюстровано випадок, коли фотохромна група розташована несиметрично відносно електродів (у випадку, що розглядається – ближче до електрода 2), а розподіл електронної густини на НОМО та LUMO відповідає сильній делокалізації електрона на кожній з МО. У цьому випадку фактори  $\eta_H$  та  $\eta_L$  однакові по значенню. З рис. 5, а видно, що зі збільшенням  $V$  знаки щілини можуть змінюватись. Ця обставина приводить до того, що для конкретного переходу можливе перемикання режиму трансмісії від нерезонансного до резонансного та навпаки. Характерне значення різниці потенціалів  $V = V_j^{(r)}$ , при якій відбувається перемикання, визначається умовою  $\Delta E_{-j}^{(r)} = 0$ . Так, при  $V = V_S^{(2)} = |\Delta E_{-S}|/|e|(1 - \eta_H)$  щілина  $\Delta E_{-S}^{(2)}$  змінює свій знак із негативного на позитивний, а при  $V = V_T^{(1)} = \Delta E_{-T}/|e|\eta_H$  відбувається зміна знака щілини  $\Delta E_{-T}^{(1)}$  з позитивного на негативний. Величини  $V_S^{(2)}$  та  $V_T^{(1)}$  знаходяться в околі значення  $V = V_1$ , яке визначається умовою  $\Delta E_{-S}^{(2)} = \Delta E_{-T}^{(1)}$ . Неважко бачити, що  $V_1 = J_{\text{HL}}/|e|$ , де  $J_{\text{HL}} = E_S - E_T$  – обмінна взаємодія між неспареними електронами, які розташовані на НОМО



**Рис. 5.** Залежність трансмісійних щілини (а), ймовірностей заселення молекулярних станів і електролюмінесценції (b) та струму (c) від прикладеної до електродів різниці потенціалів (voltage biases)  $V$ . Електронні густини на HOMO та LUMO делокалізовані ( $\eta_L \approx \eta_H = 0,7$ ). Частота флуоресценції  $\omega_S$  та частота фосфоресценції  $\omega_T$  не залежать від  $V$  (а). При  $V = V_4$  режим трансмісії перемикається з нерезонансного на резонансний. Розрахунки при  $\hbar\omega_S = 1,8$  eV (червоне світло),  $\Delta E_{-0} = 1,7$  eV,  $\Delta E_{-S} = -0,1$  eV,  $\Delta E_{-T} = 0,1$  eV,  $J_{HL} = 0,2$  eV,  $\Gamma_H^{(1)} = \Gamma_L^{(1)} = 5 \cdot 10^{-7}$  eV,  $\Gamma_H^{(2)} = \Gamma_L^{(2)} = 5 \cdot 10^{-6}$  eV,  $k_S^{(d)} = 10^{10} c^{-1}$ ,  $k_{ST}^{(i)} = 10^7 c^{-1}$ ,  $k_{TS}^{(i)} = \exp(-J_{HL}/k_B T) k_{ST}^{(i)} \approx 5 \cdot 10^3 c^{-1}$ ,  $T = 300$  K



**Рис. 6.** Наявність електронної локалізації на HOMO та LUMO не змінює характеру електронної трансмісії: як і на рис. 5 поведінка електролюмінесценції та струму відповідає поведінці ймовірностей молекулярних заселеностей. Принципова відмінність у тому, що частоти флуоресценції та фосфоресценції залежать від  $V$  (а). Розрахунки при тих самих параметрах, що й на рис. 5, але з  $\eta_L = 0,7$ ,  $\eta_H = 0,5$ ,  $\Gamma_H^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = 10^{-6}$  eV,  $\Gamma_L^{(1)} = 5 \cdot 10^{-7}$  eV,  $\Gamma_L^{(2)} = 5 \cdot 10^{-6}$  eV



та LUMO. На рис. 5, а вказані також різниці потенціалів  $V = V_2$  та  $V = V_3$ , за яких виконуються рівності  $\Delta E_{-0}^{(1)} = \Delta E_{-T}^{(2)}$  та  $\Delta E_{-0}^{(1)} = \Delta E_{-S}^{(2)}$ , відповідно. Особливу увагу слід звернути на значення  $V = V_4 \equiv V_0^{(1)} = \Delta E_{-0}/|e|\eta_L$ , за якого відбувається перемикавання режиму трансмісії. При  $V < V_4$  стрибковий перехід  $M_0 \rightarrow M_-$  (що приводить до заряджання молекули) проходить у нерезонансному режимі, у той час як при  $V > V_4$  той самий перехід відбувається по резонансному шляху.

Щоб зрозуміти трансформацію одного режиму трансмісії в інший, обговоримо стрибок електрона від 1-го електрода до молекули, яка знаходиться в  $M_T$ -му збудженому стані. Стрибок відбувається при виконанні базисної умови *стрибкової трансмісії* електрона:  $E_T + E_{1k} = E_-$ . Що ж стосується власне режиму трансмісії, то він визначається розподілом (16). Для електронів, що розташовані вище рівня Фермі (тобто при  $E_{1k} > \mu_1$ ), базова умова трансмісії має вигляд  $E_- - E_T > \mu_1$ , що приводить до нерівності  $\Delta E_{-T}^{(1)} > 0$ . Таким чином, з виразів (14) та (16) випливає, що при  $V < V_T^{(1)}$  швидкість стрибка електрона експоненційно спадає зі збільшенням щільності,  $K_{T-}^{(1)} \approx (1/\hbar)\Gamma_H^{(1)} \times \exp(-\Delta E_{-T}^{(1)}/k_B T)$ . Це вказує на нерезонансний режим стрибкової трансмісії, тому стрибки можуть відбуватися лише за температурної активації електронів провідності. Для електронів, що розташовані нижче рівня Фермі (тобто при  $E_{1k} < \mu_1$ ), базове рівняння стрибкової трансмісії виконується, якщо  $\Delta E_{-T}^{(1)} < 0$  (тобто при  $V > V_T^{(1)}$ ). У цьому випадку швидкість стрибка електрона  $K_{T-}^{(1)} \approx (1/\hbar)\Gamma_H^{(1)}$  стає максимальною, не залежною від величини щільності та, отже, від температури та різниці потенціалів. Таким чином, здійснюється режим резонансної стрибкової трансмісії.

У випадку *дистанційної трансмісії* електрона, коли міжелектродне тунелювання електрона супроводжується  $M_j \rightarrow M_{j'}$  переходом у зарядово нейтральній молекулі, умови для резонансного та нерезонансного тунелювання залишаються тими ж, що й для стрибкової трансмісії. Однак, тепер нерезонансний режим можливий і без температурної активації електронів. Пояснення полягає в тому, що негативно заряджений стан молекули  $M_-$  бере участь у тунелюванні електрона віртуальним чином, і тому енергія стану не входить у базисну умову дистанційної трансмісії:

$E_j + E_{1k} = E_{j'} + E_{2k'}$ . Розглянемо, наприклад, залежність швидкості  $Q_{T0}^{(1)}$  від  $V$ . Ця швидкість характеризує ефективність прямого непружного дистанційного тунелювання електрона від електрода 1 до електрода 2 (див. рис. 4), котре супроводжується деградацією триплетного збудження молекули. Цей процес зумовлений взаємодією з електродами. Згідно з виразом (20) режим трансмісії визначається фактором  $\varphi_{-0}^{(2)} - \varphi_{-T}^{(1)}$ . При  $V > 0$  щільність  $\Delta E_{-T}^{(1)}$  завжди позитивна. Тому, з огляду на малість параметрів уширення  $\Gamma_H^{(r)}$  та  $\Gamma_L^{(r)}$  маємо (див. також [27, 28]):

$$\varphi_{-0}^{(2)} - \varphi_{-T}^{(1)} \approx \frac{\pi}{2} \left[ 1 - \frac{\Delta E_{-T}^{(1)}}{|\Delta E_{-T}^{(1)}|} + \frac{\Gamma_-}{\pi} \left( \frac{1}{\Delta E_{-T}^{(1)}} - \frac{1}{\Delta E_{-0}^{(2)}} \right) \right].$$

При  $\Delta E_{-T}^{(1)} > 0$  (тобто при  $V < V_T^{(1)}$ ) та із врахуванням того, що  $1/\Delta E_{-0}^{(2)} \ll 1/\Delta E_{-T}^{(1)}$ , для швидкості  $M_T \rightarrow M_0$  переходу отримуємо вираз  $Q_{T0}^{(1)} \approx (1/4\hbar) (\Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)}/\Delta E_{-T}^{(1)})$ . Якщо ж  $\Delta E_{-T}^{(1)} < 0$ , то  $Q_{T0}^{(1)} \approx (1/2\hbar) (\Gamma_H^{(1)}\Gamma_L^{(2)}/\Gamma_-)$ . Добре видно, що внаслідок сильної нерівності  $\Gamma_-/|\Delta E_{-T}^{(1)}| \ll 1$  зміна знака щільності  $\Delta E_{-T}^{(1)}$  з позитивного на негативний приводить до різкого збільшення швидкості непружного тунелювання. Оскільки ця швидкість припиняє залежати від величини трансмісійної щільності  $\Delta E_{-T}^{(1)}$ , то непружне тунелювання електрона та деградація триплетного збудження йдуть в резонансному режимі.

Наявність вказаних вище характерних значень різниці потенціалів  $V = V_n$ , ( $n = 1, \dots, 4$ ) проявляється безпосередньо в заселеностях молекулярних станів. Внаслідок цього спостерігаються стрибки як в електролюмінесценції молекули (рис. 5, б), так і в струмі через молекулу (рис. 5, в). При нульовій різниці потенціалів між електродами ( $V = 0$ ) струм строго дорівнює нулю. Що ж стосується заселеностей синглетного та триплетного збуджених станів молекули, а також зарядженого стану молекули, то вони мізерні (температурне заселення рівнів з енергіями  $E_S$ ,  $E_T$  та  $E_-$  є нехтовно малим). Відповідно, мізерна й температурно активована люмінесценція. При вмиканні різниці потенціалів починає відбуватися зміна у величині трансмісійних щільностей. Зокрема, при  $V > V_1$  енергія 1M2 системи з негативно зарядженою мо-

лекулою стає нижче енергії тої самої системи з молекулою, яка знаходиться в збудженому стані  $M_S$  чи  $M_T$ . При підвищенні різниці потенціалів аж до  $V = V_4$  трансмісія електрона йде в нерезонансному режимі. При такому режимі виконується умова  $E_- > E_0 + \mu_1$ . Ймовірності заселення  $P_-$ ,  $P_S$  та  $P_T$  хоча й зростають, але, навіть незважаючи на стрибки, що спостерігаються при  $V = V_2$  та  $V = V_3$ , ці ймовірності залишаються настільки незначними, що електролюмінесценція та струм усе ще надто малі (див. рис. 5, б та рис. 5, в). Зміна режиму трансмісії відбувається при  $V = V_4$ , коли головна трансмісійна щілина  $\Delta E_{-0}^{(1)}$  змінює знак (див. рис. 5, а). При  $V > V_4$  виконується нерівність  $E_0 + \mu_1 > E_-$ . Оскільки тепер  $\Delta E_{-0}^{(1)} < 0$ , то стрибок електрона від електрода 1 до молекули відбувається безактиваційно, тобто резонансним шляхом. Внаслідок цього, ймовірності  $P_-$ ,  $P_S$  і  $P_T$  досягають своїх порогових значень (рис. 5, б). Пороговим значенням відповідають також значення люмінесценції та струму (рис. 5, б і рис. 5, в), які цілком можуть бути виміряні експериментально. Наприклад, у роботах [30, 31] була зафіксована інтенсивність фотонів  $\sim 10^4$  фотон/сек при величині тунельного струму 1 нА, що збігається з оцінками квантової ефективності порядку  $10^{-4}$  фотон/електрон [32, 33].

Порівнюючи результати, що наведені на рис. 5 та рис. 6, можна стверджувати, що при фіксованих значеннях параметрів уширення  $\Gamma_\lambda^{(r)}$  та вихідних трансмісійних щілинах  $\Delta E_{-j}$  люмінесценція та струм відповідають від різниці потенціалів  $V$  подібним чином. Обидві величини наслідують поведінку ймовірностей  $P_-$ ,  $P_S$  та  $P_T$ , зазнаючи помітних змін поблизу характерних значень різниці потенціалів  $V = V_n$ , ( $n = 1, \dots, 4$ ) (див. таблицю). Існує, однак, одна суттєва відмінність, пов'язана із частотою флуоресценції  $\omega_S = (E_S - E_0)/\hbar$  та частотою фосфоресценції  $\omega_T = (E_T - E_0)/\hbar$ . У ви-

**Характеристика різниці потенціалів**

Роздільні фактори	Різниця потенціалів, В			
	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
$\eta_H = 0,7, \eta_L = 0,7$	0,2	1,6	1,8	2,43
$\eta_H = 0,5, \eta_L = 0,5$	0,2	1,6	1,8	3,4
$\eta_H = 0,5, \eta_L = 0,7$	0,2	1,33	1,5	2,43

падку сильної делокалізації електрона по НОМО та LUMO ці частоти не залежать від різниці потенціалів  $V$ , рис. 5, а. Однак, залежність частот від  $V$  виникає, коли фактори  $\eta_H$  та  $\eta_L$ , що керують величинами трансмісійних щілин, не збігаються (див. рис. 1 та рис. 6, а). Як впливає з рис. 6, а, частоти  $\omega_S$  та  $\omega_T$  зменшуються при збільшенні  $V$ . Причина полягає в різному зсуві електронних рівнів енергії, що відносяться до НОМО та LUMO. Аналітично це є наслідком виразу

$$\hbar\omega_{S(T)}(V) = \hbar\omega_{S(T)} - |e|V|(\eta_L - \eta_H). \tag{29}$$

Відзначимо, що вираз (29) виконується як при нерезонансному, так і при резонансному режимах трансмісії. У той самий час інтенсивність люмінесценції та струм припиняють залежати від  $V$  лише в умовах резонансної трансмісії. Це можна побачити порівнявши рис. 5, а та 6, а з відповідними рис. 5, б, в та рис. 6, б, в.

Як впливає з рис. 5, б та рис. 6, б, відношення нормованих інтенсивностей не залежить від  $V$ . Це зумовлено тим, що в стаціонарних умовах  $\zeta_{\text{pho}}/\zeta_{\text{flu}} = P_T/P_S = \exp(J_{\text{HL}}/k_B T)$  й тому при фіксованій температурі вказане співвідношення цілком визначається величиною обмінного розщеплення  $J_{\text{HL}}$  між збудженими синглетним та триплетним станами. Наведені на рис. 5 та 6 результати оцінювалися при  $J_{\text{HL}} = 0,2$  еВ. Це значення знаходиться у відповідності з величинами обмінного розщеплення між збудженими синглетним та триплетним станами органічних молекул. Для таких молекул подібне розщеплення може становити десять долі електрон-вольт [34].

Обмінне розщеплення визначає також відношення інтенсивностей фосфоресценції та флуоресценції, що впливає з виразу

$$\xi = \mathcal{J}_{\text{pho}}/\mathcal{J}_{\text{flu}} = \xi^{(0)} \exp(J_{\text{HL}}/k_B T), \tag{30}$$

де  $\xi^{(0)} = \mathcal{J}_{\text{pho}}^{(0)}/\mathcal{J}_{\text{flu}}^{(0)}$ . Оскільки флуоресценція та фосфоресценція асоціюються з відповідними дипольним та магніто-дипольним переходами в молекулі, то, як правило,  $\xi^{(0)} \sim (10^{-4}-10^{-6})$ . Тому при фіксованому значенні  $\xi^{(0)}$  та температурі  $T$  внесок у загальну люмінесценцію  $\mathcal{J} = \mathcal{J}_{\text{flu}} + \mathcal{J}_{\text{pho}}$  суттєвим чином залежить від обмінного розщеплення синглетного та триплетного рівнів. Так, при  $\xi^{(0)} = 10^{-5}$  та  $J_{\text{HL}} = 0,2$  еВ отримуємо значення  $\xi \approx 3 \cdot 10^{-2}$ , що вказує на помітне перевищення

флуоресценції над фосфоресценцією. Але вже при  $J_{HL} = 0,4$  еВ та тій самій кімнатній температурі 300 К маємо  $\xi \approx 9 \cdot 10^2$ . Тепер головний внесок в електролюмінесценцію дає фосфоресценція.

## 5. Висновок

У роботі, з використанням НОМО–LUMO моделі для електронних станів фотохромної молекули, досліджена фізика формування електролюмінесценції в 1M2 системі. Показано, що флуоресценція та фосфоресценція, що виникають, зумовлені двома типами кінетичних процесів. Один із них передбачає стрибки електрона від одного з електродів на молекулу, яка знаходиться в основному стані. У результаті відбувається заряджання молекули по схемі  $M_0 \rightarrow M_-$ , після чого заряджена молекула віддає електрон на другий електрод, а сама залишається в збудженому стані. Цей процес відповідає розрядці молекули по схемі  $M_- \rightarrow M_{S(T)}$ . Перебуваючи в збудженому стані, молекула здатна люмінесцювати із частотою  $\omega_{S(T)} = (E_{S(T)} - E_0)/\hbar$ . Таким чином, у молекулі відбуваються спрямовані переходи  $M_0 \rightarrow M_- \rightarrow M_{S(T)} \rightarrow M_0$  із заселенням проміжного стану молекули  $M_-$ . Другий тип кінетичного процесу передбачає прямий дистанційний стрибок електрона від одного електрода до іншого з одночасним збудженням молекули по схемі  $M_0 \rightarrow M_{S(T)}$ . При такому процесі проміжний стан молекули  $M_-$  не заселяється електроном, що транспортується, а бере участь у збудженні та транспорті електрона віртуальним чином. В основі дистанційного стрибка полягає непружне тунелювання електрона. При цьому для збудження молекули потрібно, щоб енергія  $|e|V$  перевищувала величину  $E_{S(T)} - E_0$ . Процес електролюмінесценції молекули є найбільш ефективним при резонансному режимі трансмісії електронів, коли стрибок електрона від електрода на молекулу відбувається безактиваційно, а швидкість тунелювання не залежить від величини трансмісійної щільності. Нами показано, що частоти люмінесценції  $\omega_S$  та  $\omega_T$  можуть залежати від прикладеної різниці потенціалів  $V$  навіть при резонансному режимі трансмісії, коли інтенсивність люмінесценції приписує залежати від  $V$ . Ефект можна очікувати в 1M2 системах, що містять фотохромні молекули з розподілами електронної густини, що помітно відрізняються для НОМО та LUMO.

Прикладом можуть бути молекули з локалізованими МО.

У даній роботі головна увага приділялася з'ясуванню тих електронних станів 1M2 системи, які відповідають за механізм формування електролюмінесценції. Тому вихід електролюмінесценції оцінювався інтегрально. Для з'ясування детальної структури спектра випромінювання, а також температурної залежності електролюмінесценції потрібно врахувати вплив електронно-коливних взаємодій, що відносяться як до самої молекули, так і до області контакту молекули з електродами. Для цього необхідно знати детальні експериментальні дані по спектрах електролюмінесценції. Наскільки нам відомо, досі такі детальні експериментальні дані відсутні. Разом з тим, зазначимо, що у вольт-амперних характеристик органічних молекул фони проявляються у вигляді сходинок [24, 35, 36]. Подібну структуру необхідно очікувати і в спектрах електролюмінесценції.

1. J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.H. Coombs, and R.R. Schlittler, *Z. Phys.* **72**, 497 (1988).
2. J.K. Gimzewski, J.K. Sass, R.R. Schlittler, and J. Schott, *Europhys. Lett.* **8**, 435 (1989).
3. W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
4. R.H. Ritchie, *Surf. Sci.* **34**, 1 (1973).
5. X.H. Qiu, G.V. Nazin, and W. Ho, *Science* **299**, 542 (2003).
6. E. Čavar, M.C. Blüm, M. Pivetta, F. Patthey, M. Chergui, and W.D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196102 (2005).
7. F. Rossel, M. Pivetta, F. Patthey, and W.D. Schneider, *Opt. Express* **17**, 2714 (2009).
8. A. Kabakchiev, K. Kuhnke, T. Lutz, and K. Kern, *Chem. Phys. Chem.* **11**, 3412 (2010).
9. Z.C. Dong, X.L. Guo, A.S. Trifonov, P.S. Dorozhkin, K. Miki, K. Kimura, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086801 (2004).
10. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, Y. Wakayama, D. Fujita, K. Kimura, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *Phys. Rev. B* **70**, 233204 (2004).
11. H.W. Liu, Y. Ie, T. Yoshinobu, Y. Aso, H. Iwasaki, and R. Nishitani, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 061901 (2006).
12. T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, *Chem. Phys. Lett.* **448**, 232 (2007).
13. H.W. Liu, R. Nishitani, T.Z. Han, Y. Ie, Y. Aso, and H. Iwasaki, *Phys. Rev. B* **79**, 125415 (2009).
14. S.W. Wu, G.V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. B* **77**, 205430 (2008).

15. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Nanotechnology* **15**, S402 (2004).
16. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, and S. Mashiko, *Appl. Phys. A* **81**, 367 (2005).
17. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, S. Yokoyama, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 969 (2004).
18. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, and S. Mashiko, *Appl. Surf. Sci.* **241**, 28 (2005).
19. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, and S. Mashiko, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1187 (2005).
20. X.L. Guo, Z.C. Dong, A.S. Trifonov, S. Yokoyama, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2706 (2004).
21. E. Čavar, Ph.D. thesis (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2005).
22. R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
23. S.W. Wu, G.V. Nazin, X. Chen, X.H. Qiu, and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236802 (2004).
24. E.G. Petrov, *Chem. Phys.* **326**, 151 (2006).
25. E.G. Petrov, *Ukr. J. Phys.* **56**, 721 (2011).
26. E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **134**, 204701 (2011).
27. E.G. Petrov, V.O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **407**, 53 (2012).
28. E.G. Petrov, V.O. Leonov, and V. Snitsarev, *J. Chem. Phys.* **138**, 184709 (2013).
29. A. Nitzan, *Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
30. J.H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass, and R.R. Schlittler, *J. Microsci.* **152**, 325 (1988).
31. R. Berndt, in *Scanning Probe Microscopy – Analytical Methods*, edited by R. Wiesendanger (Springer, Berlin, 1998), p. 97.
32. P. Johansson, R. Monreal, and P. Apell, *Phys. Rev. B* **42**, 9210 (1990).
33. B.N.J. Persson and A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3224 (1992).
34. V.M. Yaschuk, V.G. Syromyatnikov, T.Yu. Ogul'chansky, A.Yu. Kolendo, T. Prot, J. Błażejowski, and V.Yu. Kudrya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **353**, 287 (2000).
35. E.G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Phys. Rev. B* **73**, 045408 (2006).
36. L. Wang and V. May, *Chem. Phys.* **375**, 252 (2010).

Одержано 14.11.13

*В.О. Леонов, Е.В. Шевченко, Э.Г. Петров*

#### ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОД–МОЛЕКУЛА–ЭЛЕКТРОД

#### Р е з ю м е

В рамках НОМО–LUMO модели рассмотрена кинетика формирования электролюминесценции в системе “электрод 1–молекула–электрод 2”. Показано, что возникновение электролюминесценции в зарядово нейтральной молекуле обусловлено прыжковым и туннельным механизмами переноса электрона между электродами. Соответствующая электронная трансмиссия происходит при участии как реальных, так и виртуальных состояний заряженной молекулы. Найдены условия, при которых прыжковый и туннельный транспорт электронов через молекулу происходит в резонансном режиме. В таком режиме электрофлуоресценция и электрофосфоресценция молекулы, а также ток через молекулу достигают своих наибольших значений.

*V.O. Leonov, Ye.V. Shevchenko, E.G. Petrov*

#### FORMATION OF ELECTROLUMINESCENCE IN AN ELECTRODE–MOLECULE–ELECTRODE SYSTEM

#### S u m m a r y

The kinetics of electroluminescence formation in an electrode–molecule–electrode system has been considered in the framework of the HOMO–LUMO model. The appearance of electroluminescence in a charge-neutral molecule is shown to be driven by the hopping and tunneling mechanisms of electron transfer between the electrodes. The corresponding electron transmission is found to occur with the participation of both real and virtual states of the charged molecule. Conditions for the electron transmission through the molecule to occur by the hopping and tunneling mechanisms in the resonant regime are determined. In this case, the molecular electrofluorescence and molecular phosphorescence, as well as the current through the molecule, achieve their maximum values.