

Член-кореспондент НАН України **Е. Г. Петров, Я. Р. Зелінський****Фотоблокування електронної трансмісії через молекулу**

*На основі методу нерівноважної матриці густини запропоновано кінетичну модель формування фотоіндукованого струму через окрему молекулу, розміщену між двома металевими електродами. Одержано аналітичний вираз для фотоіндукованого струму за участю нейтрального, зарядженого та фотозбудженого стану молекули. Проведено аналіз поведінки струму та провідності молекули від різниці прикладених до електродів потенціалів, а також від частоти зовнішнього електромагнітного випромінювання. Виявлено фотостимульований ефект переключення між провідним та слабопровідним станами молекули.*

Здатність експериментального дослідження провідних властивостей окремих органічних молекул, розміщених між двома металевими електродами, відкрило нові перспективи для наступної мінімізації компонент електронних схем, основаних на використанні м'якотілої елементної бази [1, 2]. Вже зараз синтезовано цілий ряд молекулярних сполук із заданими характеристиками, які здатні відігравати роль провідників [3], діодів [4], молекулярних ключів [5], транзисторів [6], логічних та запам'ятовуючих пристроїв [7]. При цьому контроль провідними властивостями таких структур здійснюється як зовнішніми постійними електричними полями, прикладеними до металевих контактів, так і змінним електромагнітним полем, через додаткове опромінення системи метал — молекула — метал (МММ). Таке опромінення може приводити до значних змін у геометрії та електронній конфігурації молекули, що в свою чергу призводить до зміни її провідних властивостей [8]. Нещодавні експериментальні дослідження пари  $\alpha$ -спіральных пептидів з різним напрямком дипольного моменту, одночасно розміщених на металевій підложці, показали [9], що вплив електромагнітного випромінювання оптичного діапазону частот може приводити не лише до покращення провідності МММ структури, а й до виникнення ефектів переключення між провідним та непровідним станами молекули. Для теоретичного дослідження фотопровідності органічних молекул використовується метод нерівноважної функції Гріна [10], а також метод нерівноважної матриці густини (НМГ). Останній особливо зручний для опису електрон-транспортних процесів, контрольованих зовнішніми постійними та змінними полями, як у модельних системах, так і у донорно-акцепторних комплексах [11, 12]. В даній роботі на основі методу НМГ запропоновано кінетичну модель для знаходження аналітичного виразу для стаціонарного фотоіндукованого міжелектродного струму через окрему молекулу за участю її основного, збудженого та зарядженого станів.

**Кінетична модель формування фотоіндукованого струму.** Для вивчення механізмів формування фотоіндукованого струму розглянемо модельну систему, яка складається з двох металевих контактів  $L$  і  $R$  та молекули розміщеної між ними (LMR система). Вважатимемо, що до електродів прикладена постійна різниця потенціалів  $V$ , а на молекулу діє зовнішнє електромагнітне випромінювання частоти  $\Omega$  (рис. 1). В рамках моделі трансмісія електрона відбувається між трьома електронними станами LMR системи, до яких належать:  $|M_0\rangle$  — основний стан системи, в якому транспортований електрон знаходиться на одному із електродів, а молекула — у нейтральному стані;  $|M^-\rangle$  — молекула знаходиться

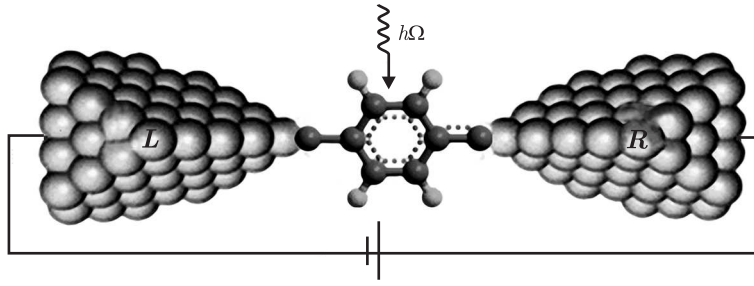


Рис. 1. Молекула, розміщена між двома металевими електродами  $L$  та  $R$ , до яких прикладена різниця потенціалів  $V$

у зарядженому стані і містить один надлишковий електрон та стан  $|M^{-*}\rangle$ , що відповідає фотозбудженому стану молекули, у який вона переходить із зарядженого стану під дією електромагнітного випромінювання. Кожному із станів LMR системи відповідає ймовірність його реалізації (заселеність), які позначатимемо  $P(M_0, t)$ ,  $P(M^-, t)$  і  $P(M^{-*}, t)$ . При цьому формування струму в системі відбувається завдяки конкуренції різних електрон-транспортних процесів. Такі процеси проходять як на межі електрод — молекула і характеризуються прямими  $\chi_{L(R)n}$  та зворотними  $\chi_{-L(-R)n}$  ( $n = M^-, M^{-*}$ ) міжелектродними швидкостями переносу, так і в середині молекули: між зарядженим та фотозбудженим станами молекули, з ефективною прямою  $k_{M^- \rightarrow M^{-*}}(\Omega)$  та зворотною  $k_{M^{-*} \rightarrow M^-}(\Omega)$  швидкостями. Також має місце дистанційне тунелювання електрону з одного електрода на інший, що призводить до утворення пружного механізму зарядового переносу в LMR системі.

Для знаходження міжелектродного струму можна записати замкнену систему лінійних кінетичних рівнянь для кожної із заселеностей станів  $P(n, t)$  ( $n = M_0, M^-, M^{-*}$ ) LMR системи, процедура одержання якої методами НМГ наведена в роботі [13]. Розв'язання цієї системи кінетичних рівнянь дозволить знайти вираз для фотоіндукованого міжелектродного струму.

**Стаціонарний фотоіндукований струм через молекулу.** У стаціонарному випадку, коли заселеності кожного із станів LMR системи, що беруть участь у фотоіндукованій трансмісії, не залежить від часу  $P(n, t) \equiv P_n = \text{const}$ , міжелектродний струм можна подати у вигляді адитивної суми термічно-активованої стрибкової та дистанційної пружної компонент:

$$I(V) = I_{\text{hop}}(V) + I_{\text{dir}}(V), \quad (1)$$

де  $I_{\text{hop}}(V)$  та  $I_{\text{dir}}(V)$  визначаються за допомогою таких співвідношень:

$$I_{\text{hop}}(V) = I_0 2\pi \hbar \left[ (\chi_{LM^-} + \chi_{LM^{-*}}) P_{M_0} - \frac{1}{2} (\chi_{-LM^-} P_{M^-} + \chi_{-LM^{-*}} P_{M^{-*}}) \right], \quad (2)$$

$$I_{\text{dir}}(V) = I_0 2\pi \hbar \left( \sum_{n=M^-, M^{-*}} Q_{L \rightarrow R}^{(i)} P(n) + Q_{L \rightarrow R}^{(0)} P_{M_0} \right). \quad (3)$$

У формулі (3)  $Q_{L \rightarrow R}^{(0)} = Q_{L \rightarrow R}^{(M^-)} + Q_{L \rightarrow R}^{(M^{-*})}$ , а величини  $Q_{L \rightarrow R}^{(n)}$  ( $n = M^-, M^{-*}$ ) є міжелектродними пружними потоками електронів, кожен з яких залежить від зарядового стану молекули  $n$ . Аналітичні вирази для таких потоків знайдені в роботі [13] і визначаються через положення енергетичних рівнів молекули відносно рівня Фермі електродів та величини зв'язку молекули з металевими контактами.

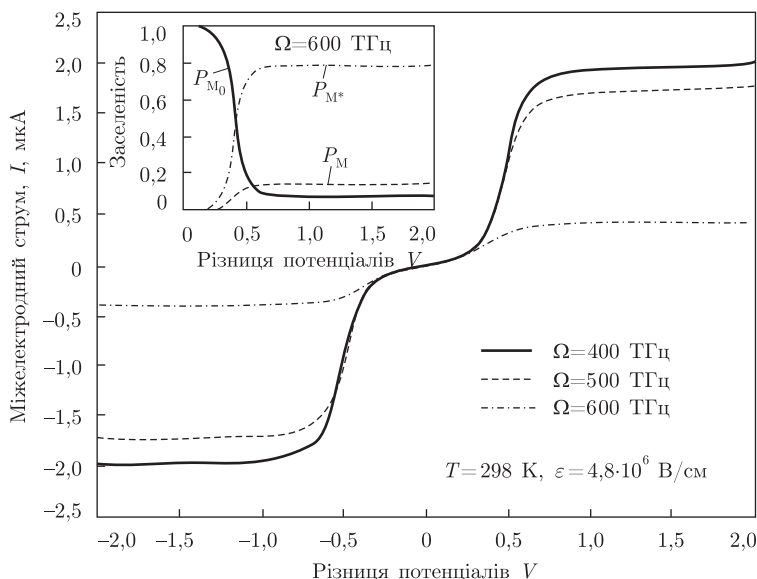


Рис. 2.  $I(V)$  характеристика струму при різних значеннях частоти електромагнітного випромінювання  $\Omega$  (на вставці — поведінка від  $V$  заселеностей кожного із станів LMR системи, що беруть участь в електронній трансмісії)

Аналітичні вирази для стаціонарного фотоіндукованого струму (1) разом із формулами (2), (3) є основою для дослідження впливу частоти зовнішнього електромагнітного випромінювання  $\Omega$  на формування вольт-амперних характеристик струму, а також на провідність молекули. На рис. 2 показана  $I(V)$  характеристика струму при різних значеннях частоти зовнішнього електромагнітного випромінювання  $\Omega$ , а також поведінка від  $V$  заселеностей  $P_n$  (див. вставку) у широкому діапазоні прикладених до електродів різниць потенціалів  $V$ . Основний вплив електромагнітного випромінювання на формування струму у LMR системі здійснюється завдяки фотоіндукованим переходам, які керуються прямою  $k_{M^- \rightarrow M^*}(\Omega)$  та зворотною  $k_{M^* \rightarrow M^-}(\Omega)$  швидкостями між зарядженим та фотозбудженим станами молекули. Такі переходи приводять до зміни електронної заселеності молекули, що, в свою чергу, викликає зміну її провідних властивостей. Розрахунки показали, що при малих частотах випромінювання електронна заселеність молекули у фотозбудженому стані є незначною ( $P_{M^*} \approx 0,001$ ). При такій умові формування струму відбувається завдяки конкуренції стрибкових та дистанційно-пружних електрон-транспортних процесів із залученням основного та зарядженого станів молекули, а сама молекула знаходиться у провідному стані. Із зростанням частоти  $\Omega$  відбувається різке зростання швидкості  $k_{M^- \rightarrow M^*}(\Omega)$  і залучення додаткового фотозбудженого стану молекули, яке супроводжується зростанням заселеності  $P_{M^*}$  (див. вставку до рис. 2). В результаті має місце різке зменшення струму і перехід молекули у слабо провідний стан, що також проілюстровано на рис. 3, де показана поведінка диференційної провідності  $g(V) = dI(V)/dV$  від різниці прикладених до електродів потенціалів  $V$  при різних значеннях частоти електромагнітного випромінювання. З рисунку видно різке зменшення провідності молекули при зростанні  $\Omega$ , що вказує на можливість використання молекули у ролі молекулярного фотоключа.

На закінчення відзначимо: дана робота присвячена вивченню впливу електромагнітного випромінювання оптичного діапазону частот на формування  $I(V)$  характеристик стаціонар-

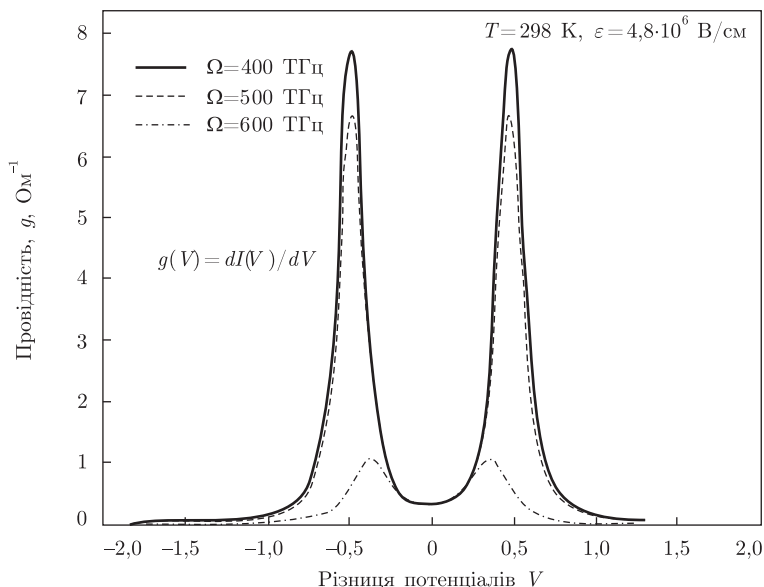


Рис. 3. Поведінка диференційної провідності молекули від різниці прикладених до електродів потенціалів при різних частотах електромагнітного випромінювання  $\Omega$

ного фотоіндукованого струму (1) через окрему молекулу. Показано, що таке випромінювання може приводити до блокування струму (див. рис. 2), а провідність молекули при цьому може змінюватися на порядок величини (див. рис. 3). Останнє вказує на можливість використання молекули як молекулярного ключа, контроль провідними властивостями якого може здійснюватися завдяки опроміненню молекули монохроматичним світлом. Такі ефекти неодноразово спостерігалися експериментально [14], однак застосування нашої моделі до опису фотопровідних властивостей конкретних органічних молекул потребує додаткового дослідження.

*Робота виконана в рамках проекту МОН України М-196-2007.*

1. *McCreery R. L.* Molecular electronic junctions // *Chem. Mater.* – 2004. – **16**. – P. 4477–4496.
2. *Ratner M. A.* Molecular electronics: charged with manipulation // *Nature.* – 2005. – **435**. – P. 575–577.
3. *Ashwel G. J., Urasinska B., Wang C. et al.* Single-molecule electrical studies on a 7 nm long molecular wire // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4706–4708.
4. *Austin M. D., Chou S. Y.* Fabrication of a molecular self-assembled monolayer diode using nanoimprint lithography // *Nano Lett.* – 2003. – **3**. – P. 1687–1690.
5. *Xu B. Q., Li X. L., Xiao X. Y. et al.* Electromechanical and conductance switching properties of single oligothiophene molecules // *Ibid.* – 2005. – **5**, No 7. – P. 1491–1495.
6. *Chae D.-H., Berry J. F., Jung S. et al.* Vibrational excitations in single trimetal-molecule transistors // *Ibid.* – 2006. – **6**. – P. 165–168.
7. *Chen J., Su J., Wang W. et al.* Electronic memory effects in self-assembled monolayer systems // *Physica E.* – 2003. – **16**. – P. 17–23.
8. *Staykov A., Nazaki D., Yoshizawa K.* Photoswitching of conductivity through a diarylperfluorocyclopentene nanowire // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – **111**. – P. 3517–3521.
9. *Yasutomi S., Morita T., Imanishi Y. et al.* A Molecular photodiode system that can switch photocurrent direction // *Science.* – 2004. – **304**. – P. 1944. – 1947.
10. *Galperin M., Tretiak S.* Linear optical response of current-carrying molecular junction: a nonequilibrium Green's function-time-dependent density functional theory approach // *J. Chem. Phys.* – 2008. – **128**. – P. 124705–1–9.

11. *Goychuk I. A., Petrov E. G., May V.* Control of the dynamics of a dissipative two-level system by a strong periodic field // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – **253**. – P. 428–437.
12. *Petrov E. G., Zelinsky Ya. R., May V. et al.* Charge transmission through a molecular wire: The role of terminal sites for the current-voltage behavior // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **127**. – P. 0847091–11.
13. *Petrov E. G.* Towards a many-body theory of the combined elastic and inelastic transmission through a single molecule // *Chem. Phys.* – 2006. – **326**. – P. 151–175.
14. *Matsui J., Mitsuishi M., Aoki A. et al.* Molecular optical gating devices based on polymer nanosheets assemblies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – P. 3708–3709.

*Інститут теоретичної фізики  
ім. М. М. Боголюбова НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 20.11.2008*

Corresponding Member of NAS of Ukraine **E. G. Petrov, Ya. R. Zelinsky**

### **Photoblocking of electron transmission through a molecule**

*A unified theoretical approach based on the nonequilibrium density matrix method is employed to describe the photoinduced current formation through a molecule embedded between two electrodes. The analytical expression for the photoinduced interelectrode current through the molecule being in its neutral, charged, and excited states, is derived. Dependence of the current-voltage and conductance-voltage characteristics of the molecule on the light frequency is analyzed, and the photoswitching effect is predicted.*