

TEORETYCZNE BADANIA TRANSPORTU ELEKTRONOWEGO W ORGANICZNYCH ZŁĄCZACH MOLEKULARNYCH

THEORETICAL STUDIES OF ELECTRON TRANSPORT IN ORGANIC MOLECULAR JUNCTIONS

Igor Koczurkiewicz, Wojciech Kamiński*

*Zakład Fizyki Powierzchni i Nanomaterialów, Instytut Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Wrocławski,
pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław*

**e-mail: wojciech.kaminski@uwr.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Podstawy teoretyczne

1.1. Teoria funkcjonału gęstości w opisie złączy molekularnych

1.2. Metoda nierównowagowych funkcji Greena

1.3. Transport elektronowy: formalizm Landauera–Büttikera

2. Metodologia obliczeń i ich weryfikacja

3. Wyniki badań teoretycznych

3.1. Złącze Au–AH–Au

3.2. Złącze Au–AN–Au

3.3. Wyniki symulacji MD

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Igor Koczurkiewicz ukończył w 2026 roku studia II stopnia na kierunku fizyka o specjalności fizyka doświadczalna na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego. W trakcie studiów odbył staż naukowy w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na elektronice molekularnej, w szczególności na teoretycznym opisie transportu elektronowego z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz metody nierównowagowych funkcji Greena (NEGF). Prowadzone przez niego badania dotyczą charakteryzacji właściwości układów molekularnych oraz analizy mechanizmów transportu elektronowego w złączach opartych na pojedynczych molekułach, rozważanych jako potencjalne funkcjonalne elementy elektroniki molekularnej.



 <https://orcid.org/0009-0005-0431-4503>

Dr hab. Wojciech Kamiński, prof. UWr, jest pracownikiem badawczo-dydaktycznym w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanomateriałów Instytutu Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego. Odbył dwa staże doktorskie: na Uniwersytecie Autonomicznym w Madrycie oraz w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze. Jego działalność naukowa koncentruje się na teoretycznych badaniach właściwości strukturalnych i elektronowych układów powierzchniowych oraz zachodzących w nich procesów, takich jak adsorpcja atomowa i molekularna, uporządkowana agregacja molekuł organicznych czy dyfuzja powierzchniowa. Zajmuje się również transportem elektronowym w układach nierównowagowych, w szczególności analizą mechanizmów powstawania obrazów w skaningowej mikroskopii tunelowej oraz właściwości transportowych kontaktów atomowych i molekularnych. W swoich badaniach współpracuje z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi prowadzącymi zarówno badania doświadczalne, jak i teoretyczne.



 <https://orcid.org/0000-0003-3370-6846>

ABSTRACT

For many years, advances in conventional silicon-based electronics have involved the progressive miniaturization of electronic components. Molecular electronics offers an attractive alternative, in which individual organic molecules can serve as active electronic elements. The transport properties of such systems are governed by the spatial distribution and energy levels of the molecular orbitals, in particular by their alignment relative to the Fermi level of the metallic electrodes, the nature of the linkers, and the properties of the molecule–electrode contacts. The molecular junctions investigated in this work contain either a derivative of 9,10-dihydroanthracene (AH) or a nitrogen-containing modification of AH (AN). The molecules were connected through sulfur-based linkers to semi-infinite Au(111) electrodes terminated by ten-atom Au clusters with pyramidal geometry.

The main objective of this work was to determine whether the selected organic molecules could be used in molecular electronics as functional electronic elements, such as molecular diodes or switches. To this end, the molecular geometries were optimized within density functional theory (DFT), and the frontier molecular orbital energies and the HOMO–LUMO energy gaps were determined. Subsequently, the Au–AH–Au and Au–AN–Au junctions were constructed and optimized, and their transport properties were calculated and analyzed using the non-equilibrium Green's function (NEGF) method, with particular emphasis on the transmission spectra and current–voltage (I – V) characteristics.

For the Au–AH–Au junction, negative differential conductance (NDC) was observed, manifested by a decrease in current with increasing bias voltage over a certain voltage range. In contrast, the Au–AN–Au junction exhibited a pronounced asymmetry in electron transport, characteristic of molecular diode behavior. The obtained results provide deeper insight into the mechanisms responsible for NDC and the asymmetry of I – V characteristics in molecular junctions and may contribute to the design of new functional elements for molecular electronics.

Keywords: molecular electronics, molecular junctions, DFT calculations, non-equilibrium Green's function, negative differential conductance, molecular diode

Słowa kluczowe: elektronika molekularna, złącza molekularne, obliczenia DFT, metoda nierównowagowych funkcji Greena, ujemna przewodność różniczkowa, dioda molekularna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AC	– antracen (<i>anthracene</i>)
AH	– pochodna 9,10-dihydroantracenu (<i>a derivative of 9,10-dihydroanthracene</i>)
AN	– modyfikacja AH zawierająca atomy azotu
CMOS	– komplementarny układ metal–tlenek–półprzewodnik (<i>Complementary Metal–Oxide–Semiconductor</i>)
DFT	– teoria funkcjonału gęstości (<i>Density Functional Theory</i>)
DOS	– gęstość stanów elektronowych (<i>Density of States</i>)
EM	– rozszerzona molekula (<i>Extended Molecule</i>)
FWHM	– pełna szerokość w połowie maksimum (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GGA	– uogólnione przybliżenie gradientowe (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LDA	– przybliżenie lokalnej gęstości (<i>Local Density Approximation</i>)
LMO	– zlokalizowany orbital molekularny (<i>Localized Molecular Orbital</i>)
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MCBJ	– metoda mechanicznie kontrolowanego przerywania złącza (<i>Mechanically Controllable Break Junction</i>)
MD	– dynamika molekularna (<i>Molecular Dynamics</i>)
MIGS	– stan w przerwie energetycznej indukowany przez metal (<i>Metal-Induced Gap State</i>)
NDC	– ujemna przewodność różniczkowa (<i>Negative Differential Conductance</i>)
NEGF	– metoda nierównowagowych funkcji Greena (<i>Non-Equilibrium Green's Function</i>)
PBE	– funkcjonał Perdewa–Burke’a–Ernzerhofa (<i>Perdew–Burke–Ernzerhof</i>)
PVR	– stosunek wartości szczytowej do dolinowej (<i>Peak-to-Valley Ratio</i>)
RMM-DIIS	– metoda minimalizacji residuum z bezpośrednią inwersją w podprzestrzeni iteracyjnej (<i>Residual Minimization Method – Direct Inversion in the Iterative Subspace</i>)
SCF	– procedura samouzgodnienia gęstości elektronowej (<i>Self-Consistent Field procedure</i>)
SMEAGOL	– spin i elektronika molekularna w bazie orbitali atomowych (<i>Spin and Molecular Electronics in Atomically Generated Orbital Landscapes</i>)
STM-BJ	– metoda przerywania złącza z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii tunelowej (<i>Scanning Tunneling Microscope-Based Break Junction</i>)
UME	– elektronika monomolekularna (<i>Unimolecular Electronics</i>)

WPROWADZENIE

Elektronika molekularna, a w szczególności elektronika monomolekularna (UME – *Unimolecular Electronics*), jest obecnie dynamicznie rozwijającą się dziedziną badań i stanowi atrakcyjny i obiecujący kierunek rozwoju technologii nanoelektronicznej [1,2]. W tej koncepcji pojedyncze molekuly organiczne pełnią funkcję aktywnych komponentów elektronicznych, takich jak przełączniki, diody (prostowniki), bramki logiczne czy elementy pamięci [2-5].

Wykorzystanie pojedynczych molekuł jako funkcjonalnych elementów elektronicznych otwiera możliwość dalszej miniaturyzacji, zwłaszcza że tradycyjna technologia CMOS (*Complementary Metal–Oxide–Semiconductor*) zbliża się do swoich fundamentalnych limitów. Molekuly organiczne mogą ulegać deekscytacji poprzez emisję fotonów, a także wykazywać inne efekty wpływające na przewodnictwo. Synteza chemiczna umożliwia ponadto otrzymywanie identycznych molekuł, co pozwala tworzyć powtarzalne elementy o rozmiarach rzędu 1 nm [1,2]. Realizacja tego potencjału wymaga jednak dogłębnego poznania i zrozumienia procesów fizycznych zachodzących w skali atomowej, które determinują transport ładunku i właściwości funkcjonalne układów molekularnych.

Elektronika molekularna ma już ponad pół wieku, a historycznym jej początkiem była propozycja A. Avirama i M. A. Ratnera z 1974 roku dotycząca diody molekularnej opartej na molekule donor–łącznik–akceptor ($D-\sigma-A$) [1]. Właściwości przewodzące takich układów molekularnych determinowane są przede wszystkim przez rozkład przestrzenny i energie orbitali molekularnych, a w szczególności ich dopasowanie do energii Fermiego metalicznych elektrod, zastosowany rodzaj linkerów oraz właściwości kontaktu molekula–elektroda [6,7]. Eksperymentalne badania wykonuje się m.in. metodą przerywania złącza z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii tunelowej (STM-BJ – *Scanning Tunneling Microscope-Based Break Junction*) czy metodą mechanicznie kontrolowanego przerywania złącza (MCBJ – *Mechanically Controllable Break Junction*), co pozwala na pomiar przewodnictwa pojedynczych molekuł i charakterystyk prądowo-napięciowych ($I-V$) [2,8]. Warto przypomnieć, że techniki te były wcześniej z powodzeniem stosowane do badania przewodnictwa czystych kontaktów atomowych oraz łańcuchów zbudowanych z atomów Au, Pt i Ir [9]. Badania te wykazały m.in. oscylacje przewodnictwa związane z parzystością liczby atomów w łańcuchu [10].

Z teoretycznego punktu widzenia transport elektronowy w złączach molekularnych zależy krytycznie od wzajemnego położenia poziomów orbitali molekularnych — w szczególności orbitali granicznych HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) — oraz poziomu Fermiego (E_F) metalicznych elektrod. W dużym uproszczeniu, jeśli E_F leży wewnątrz przerwy HOMO–LUMO, transport odbywa się w reżimie tunelowania pozarezonansowego, a prąd maleje wykładniczo z długością molekuly. W prostym modelu pojedynczego poziomu (Breita–Wignera), przy niezmiennym sprzężeniu z elektrodami, zbliżanie się poziomu molekularnego do poziomu Fermiego prowadzi do wzrostu transmisji przy tej energii.

W rzeczywistych złączach molekularnych na przewodnictwo wpływają jednak również efekty związane z udziałem wielu orbitali, a także interferencja kwantowa. Samo dopasowanie energetyczne stanów nie wystarcza zatem do określenia przewodnictwa. Przykładem bardziej złożonego zachowania są oscylacje przewodnictwa łańcuchów atomowych w zależności od liczby tworzących je atomów [11].

Niniejsza praca poświęcona jest teoretycznym badaniom organicznych złączy opartych na pojedynczych molekułach, które po odpowiednich modyfikacjach mogą służyć jako funkcjonalne elementy elektroniczne. Za punkt odniesienia przyjęto antracen (AC) — sztywny układ aromatyczny o dobrze poznanych właściwościach. Analiza jego pochodnych — 9,10-dihydroantracenu (AH) oraz jego modyfikacji zawierającej atomy azotu (AN) — pozwala systematycznie badać wpływ zmian strukturalnych, takich jak nasycenie wiązań w AH i wprowadzenie atomów azotu w AN, na właściwości transportowe złączy. Badania przeprowadzono dla dwóch molekuł: (i) molekuły AH zawierającej szkielet 9,10-dihydroantracenu oraz (ii) molekuły AN będącej zmodyfikowaną wersją AH z wprowadzonymi atomami azotu. Molekuły połączone ze złotymi elektrodami (Au) poprzez linkery siarkowe (S) tworzą dwa badane w tej pracy monomolekularne złącza: Au–AH–Au i Au–AN–Au.

Badania właściwości strukturalnych i elektronowych przeprowadzono w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT – *Density Functional Theory*), natomiast właściwości transportowe zbadano przy wykorzystaniu metody nierównowagowych funkcji Greena (NEGF – *Non-Equilibrium Green's Function*). W szczególności dla złączy Au–AH–Au i Au–AN–Au zaobserwowano i zbadano dwa efekty: (i) efekt ujemnej przewodności różniczkowej (NDC) i (ii) zjawisko prostowania prądu, czyli asymetryczną charakterystykę prądowo-napięciową (I – V).

Celem pracy jest teoretyczna analiza i porównanie właściwości transportowych złączy Au–molekuła–Au opartych na rdzeniu antracenowym oraz zbadanie, jak modyfikacje strukturalne — nasycenie wiązań w AH i wprowadzenie atomów azotu prowadzące do asymetrii AN — umożliwiają kształtowanie transportu elektronowego i zmianę funkcjonalności złącza: od przełącznika wykorzystującego efekt NDC do diody molekularnej. W odróżnieniu od mechanizmu opisanego wcześniej w literaturze, w badanym złączu Au–AH–Au efekt NDC wynika z rozszczepienia rezonansu pochodzącego od elektrody złota, zlokalizowanego przy poziomie Fermiego, a nie z rozszczepienia poziomów HOMO–1 i HOMO. Wskazuje to na odmienny mechanizm powstawania NDC w tej klasie układów.

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

Opis zjawisk transportu elektronowego w układach molekularnych wymaga kwantowomechanicznego traktowania zarówno samej molekuły i jej kontaktu z elektrodami, jak i samych elektrod. Teoria funkcjonału gęstości (DFT – *Density Functional Theory*) realizuje to zadanie, zastępując wielowymiarową funkcję falową $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ trójwymiarową gęstością elektronową $\rho(\mathbf{r})$, którą definiuje się jako:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (1)$$

Zgodnie z twierdzeniami Hohenberga–Kohna znajomość $\rho(\mathbf{r})$ w stanie podstawowym wystarcza do wyznaczenia całkowitej energii układu jako funkcjonału gęstości:

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r + F_{\text{HK}}[\rho], \quad (2)$$

gdzie $v(\mathbf{r})$ jest potencjałem zewnętrznym (jonowym), a $F_{\text{HK}}[\rho]$ jest uniwersalnym funkcjonałem zawierającym energię kinetyczną elektronów oraz ich wzajemne oddziaływanie. Jednak sam opis stanu podstawowego nie wystarcza do modelowania transportu w układzie otwartym pod napięciem — konieczne jest połączenie DFT z metodą nierównowagowych funkcji Greena (NEGF – *Non-Equilibrium Green's Function*). Tak otrzymany schemat metodologiczny DFT+NEGF stanowi teoretyczną podstawę niniejszej pracy.

1.1. TEORIA FUNKCJONAŁU GĘSTOŚCI W OPISIE ZŁĄCZY MOLEKULARNYCH

Teoretyczne badania organicznych złączy molekularnych przeprowadzono w ramach podejścia *ab initio*, co oznacza, przynajmniej w teorii, że jedynymi danymi wejściowymi do obliczeń kwantowomechanicznych są podstawowe stałe fizyczne (masa elektronu, ładunek elementarny, stała Plancka) oraz liczby atomowe pierwiastków składowych. Nie wprowadza się żadnych parametrów empirycznych dopasowanych do właściwości makroskopowych materiału. W konsekwencji metoda ta jest w pełni transferowalna — te same przybliżenia i ta sama baza mogą być wykorzystywane zarówno do opisu izolowanych molekuł organicznych, jak i metalicznych elektrod czy ich złączy, bez żadnej modyfikacji. W praktyce realizacją obliczeń z pierwszych zasad w opisie elektronowym jest teoria funkcjonału gęstości, która redukuje problem wielu elektronów do układu jednoelektronowych równań Kohna–Shama rozwiązywanych w sposób samouzgodniony.

Rozwiązywanie wieloelektronowego równania Schrödingera w sposób bezpośredni:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3)$$

gdzie operator H w przybliżeniu Borna–Oppenheimera zawiera kolejno człon kinetyczny elektronów, potencjał zewnętrzny (oddziaływanie elektron–jądro) oraz człon elektron–elektron [12–14]:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4)$$

staje się niepraktyczne już dla układów zawierających kilkadziesiąt elektronów. Teoria DFT rozwiązuje ten problem, zastępując wielowymiarową funkcję falową trójwymiarową gęstością elektronową $\rho(\mathbf{r})$ [12-14].

Podstawą teorii DFT są dwa twierdzenia Hohenberga–Kohna [12]. Pierwsze twierdzenie mówi, że energia E stanu podstawowego wieloelektronowego układu, znajdującego się w polu zewnętrznego potencjału $v(\mathbf{r})$, jest jednoznacznym funkcjonałem gęstości elektronowej:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + F_{\text{HK}}[\rho], \quad (5)$$

gdzie $v(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|}$ oznacza potencjał jonowy wytworzony przez jądra o ładunkach Z_{α} , a $F_{\text{HK}}[\rho]$ jest *uniwersalnym* funkcjonałem gęstości, niezależnym od postaci $v(\mathbf{r})$.

Drugie twierdzenie wprowadza zasadę wariacyjną: funkcjonał energii $E[\rho]$ przyjmuje najmniejszą wartość wtedy, gdy $\rho(\mathbf{r})$ jest dokładną gęstością stanu podstawowego $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0]. \quad (6)$$

Dla ustalonych położeń jonów $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ całkowita energia układu jest sumą energii elektronowej (5) obliczonej dla ρ_0 oraz klasycznej energii odpychania jon–jon:

$$\mathcal{E}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = E[\rho_0] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}. \quad (7)$$

Praktyczna implementacja opiera się na podejściu Kohna–Shama [12-14], w którym rzeczywisty układ oddziałujących elektronów odwzorowuje się na układ nieoddziałujących elektronów poruszających się w efektywnym potencjale V_{eff} :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (8)$$

Człon V_{ext} opisuje oddziaływanie elektronów z jądrami, V_{H} to klasyczny potencjał Hartree’ego (elektrostatyczne odpychanie gęstości elektronowej), natomiast V_{xc} jest potencjałem wymiennie-korelacyjnym zawierającym wszystkie kwantowe efekty wieloelektronowe [12-14]. Efektywne równania jednoelektronowe Kohna–Shama przyjmują postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (9)$$

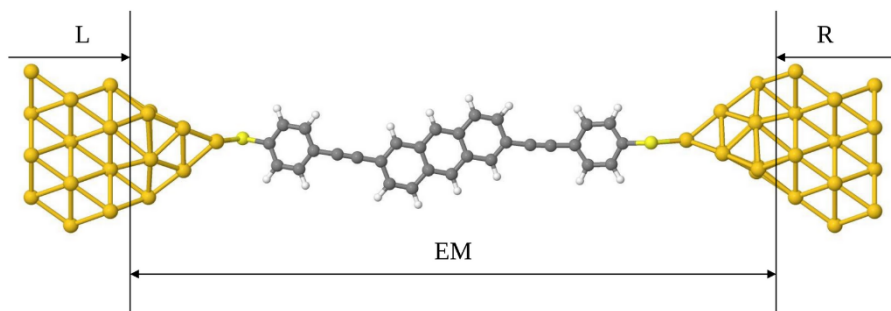
Dzięki tej redukcji do równań jednoelektronowych metoda DFT umożliwia efektywne obliczenia układów o dużej liczbie elektronów. Hierarchię przybliżeń wymiennie-korelacyjnych — od LDA (*Local Density Approximation*), przez GGA (*Generalized Gradient Approximation*), w tym funkcjonał PBE (od nazwisk Perdew–

Burke–Ernzerhof), po podejścia hybrydowe — oraz metodę pseudopotencjałów omówiono szczegółowo w literaturze [13]. Warto jednak zaznaczyć, że standardowe funkcjonały systematycznie zaniżają przerwę energetyczną HOMO–LUMO molekuł organicznych, co jest istotnym ograniczeniem przy modelowaniu transportu elektronów przez złącza molekularne i często wymaga poprawek wyższego rzędu. Jedną z najprostszych metod jest zastosowanie półempirycznej poprawki za pomocą operatora określanego jako *scissor operator*, który przesuwą energie orbitali obsadzonych i nieobsadzonych tak, aby odtworzyć eksperymentalną przerwę HOMO–LUMO. Procedura samouzgodnienia (SCF) z metodami Davidsona i RMM-DIIS (*Residual Minimization Method – Direct Inversion in the Iterative Subspace*) zapewnia zbieżność obliczeń [15].

1.2. METODA NIERÓWNOWAGOWYCH FUNKCJI GREENA

Metoda DFT, mająca zastosowanie w opisie stanów podstawowych izolowanych molekuł, nie jest przystosowana do opisu układów nierównowagowych, w których molekuly wymieniają ładunek i energię z makroskopowymi elektrodami. Modelowanie transportu ładunku elektrycznego przez pojedyncze molekuly — kluczowego zjawiska dla rozwoju funkcjonalnych układów elektroniki molekularnej, takich jak diody [3], przełączniki czy tranzystory monomolekularne [1,2,4,5] — wymaga formalizmu wykraczającego poza standardowy opis stanów podstawowych. Odpowiedzią na ten problem jest metoda nierównowagowych funkcji Greena (NEGF – *Non-Equilibrium Green's Function*) [7,11,16], która w naturalny sposób łączy się z metodami DFT wykorzystującymi bazy zlokalizowanych orbitali, tworząc schemat metodologiczny DFT+NEGF powszechnie stosowany do obliczeń transportu elektronowego w złączach molekularnych [2,6,7].

W standardowym podejściu metody NEGF układ złącza molekularnego jest dzielony na trzy regiony (pokazane na Rysunku 1): półnieskończoną lewą elektrodę (L – *left*), półnieskończoną prawą elektrodę (R – *right*) oraz rozszerzoną molekulę (EM – *extended molecule*) [2,7,11,16].



Rysunek 1. Schemat geometrii badanego złącza molekularnego z podziałem na półnieskończoną lewą elektrodę (L), rozszerzoną molekulę (EM) oraz półnieskończoną prawą elektrodę (R).

Figure 1. Schematic geometry of the investigated molecular junction, showing the division into the semi-infinite left electrode (L), the extended molecule (EM), and the semi-infinite right electrode (R).

Region EM obejmuje nie tylko samą molekułę, lecz również kilka warstw atomów elektrody (tzw. warstwy buforowe), co jest niezbędne do poprawnego odtworzenia efektów ekranowania ładunku oraz transferu ładunku na granicy metal–molekuła czy oddziaływania elektron-fonon. Warunkiem poprawności takiego podziału jest zanik zaburzenia gęstości elektronowej i potencjału elektrostatycznego wprowadzonego przez molekułę na granicach R/EM i EM/L — innymi słowy, warstwy buforowe graniczące z L/R muszą odtwarzać strukturę elektronową nieskończonego, czystego metalu. Centralnymi obiektami formalizmu są opóźniona (R – *retarded*) funkcja Greena $G^R(E)$ i przedwczesna (A – *advanced*) funkcja Greena $G^A(E)$ regionu rozpraszania [7,16]:

$$G^R(E) = [(E + i\eta)S_{EM} - H_{EM} - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E)]^{-1}, \quad G^A(E) = [G^R(E)]^\dagger, \quad (10)$$

gdzie H_{EM} i S_{EM} to odpowiednio hamiltonian i macierz całek przekrycia dla EM, które brane są bezpośrednio z obliczeń DFT opisanych w poprzedniej podsekcji, natomiast $\Sigma_{L/R}$ to macierze energii własnej (*self-energy*) elektrod. Wpływ sprzężenia regionu centralnego EM z półnieskończonymi elektrodami L/R jest w pełni zawarty w macierzach energii własnej:

$$\Sigma_{L/R}(E) = \tau_{L/R,EM}^\dagger g_{L/R}^S(E) \tau_{L/R,EM}, \quad (11)$$

gdzie $\tau_{L/R,EM}$ oznacza macierz sprzężenia pomiędzy odpowiednią elektrodą a regionem EM, natomiast $g_{L/R}^S(E)$ to powierzchniowa funkcja Greena półnieskończonej elektrody [7,16]. Ponieważ elektrody traktowane są jako półnieskończone obiekty, macierze energii własnej $\Sigma_{L/R}$ są wielkościami zespolonymi — efektywnie wprowadzają one do hamiltonianu regionu EM element odpowiedzialny za skończony czas życia stanów elektronowych molekuły sprzężonej ze stanami elektrody. Miarą poszerzenia poziomów energetycznych są macierze:

$$\Gamma_{L/R}(E) = i[\Sigma_{L/R}(E) - \Sigma_{L/R}^\dagger(E)], \quad (12)$$

które opisują szybkość wymiany elektronów pomiędzy molekułą a odpowiednią elektrodą i pojawiają się bezpośrednio w wyrażeniu na spektrum transmisji elektronów $T(E)$. Im silniejsze jest sprzężenie molekuła–elektroda, tym większa jest wartość funkcji sprzężenia $\Gamma_{L/R}$ i tym szersze są rezonanse związane z orbitalami molekularnymi w widmie transmisji.

Przyłożenie napięcia V pomiędzy elektrodami przesuwa ich potencjały elektrochemiczne względem wspólnego poziomu Fermiego układu w równowadze E_F . Przy założeniu symetrycznego spadku napięcia potencjały te wynoszą:

$$\mu_L = E_F + \frac{eV}{2}, \quad \mu_R = E_F - \frac{eV}{2}. \quad (13)$$

Równanie (13) definiuje jedynie warunki brzegowe dla potencjałów elektrochemicznych elektrod w nieskończoności. Rzeczywisty rozkład potencjału elektrostatycznego wewnątrz rozszerzonej molekuly (EM) jest w metodzie DFT+NEGF wyznaczany w sposób samouzgodniony, poprzez rozwiązanie równania Poissona dla nierównowagowej gęstości elektronowej.

Obsadzenie stanów elektronowych w każdej z elektrod odpowiada równowadze termicznej i jest opisane funkcją Fermiego–Diraca $f_{L/R}(E) = \left[1 + \exp\left((E - \mu_{L/R})/k_B T\right)\right]^{-1}$, natomiast sam region EM znajduje się w stanie nierównowagi, ponieważ elektrony napływające z L i R „widzą” różne obsadzenia. W takim przypadku macierz gęstości, opisującą nierównowagowe obsadzenie stanów, oblicza się przy użyciu funkcji Greena mniejszej ($G^<$) [7,16]:

$$\rho = \frac{1}{2\pi i} \int dE G^<(E), \quad (14)$$

$$G^<(E) = i G^R(E) [\Gamma_L f_L(E) + \Gamma_R f_R(E)] G^{R\dagger}(E). \quad (15)$$

Tak wyznaczona macierz gęstości ρ jest zwracana do procedury samouzgodnienia gęstości elektronowej (SCF – *Self-Consistent Field procedure*), gdzie konstruowany jest zaktualizowany hamiltonian $H_{EM}[\rho]$ (poprzez potencjał Hartree’ego i wymiennie-korelacyjny), który z kolei wpływa na G^R , $G^<$ i nową macierz gęstości. Procedurę tę powtarza się iteracyjnie aż do osiągnięcia zbieżności zarówno gęstości elektronowej, jak i rozkładu potencjału elektrostatycznego wzdłuż złącza — dopiero wówczas otrzymany hamiltonian poprawnie opisuje molekulę w warunkach nierównowagowych, pod przyłożonym napięciem V . Warto podkreślić, że opisany schemat zakłada transport koherentny (sprężysty), tzn. pomija rozpraszanie elektron–fonon.

W idealnie odizolowanej molekułe poziomy energetyczne są stanami o nieskończonym czasie życia, co w przestrzeni energii odpowiada dyskretnym wartościom opisywanym funkcją delty Diraca $\delta(E - \varepsilon_\alpha)$. W rzeczywistym złączu molekularnym, w wyniku oddziaływania z elektrodami, orbitale te ulegają hybrydyzacji ze stanami metalu. Sprężenie molekuly z elektrodami sprawia, że elektron przebywający na danym poziomie molekularnym ma skończony czas życia τ (tzw. czas ucieczki elektronu, *electron escape time*) przed tunelowaniem do metalu. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga dla energii i czasu ($\Delta E \Delta t \sim \hbar$), ograniczenie czasu życia stanu prowadzi do niepewności jego energii, co objawia się jako poszerzenie poziomu energetycznego. W fizyce złączy molekularnych przyjmuje się, że rozkład gęstości stanów (DOS – *Density of States*) pojedynczego poziomu podlegającego takiemu procesowi ma kształt rozkładu Lorentza (często nazywanego w tym kontekście formułą Breita–Wignera):

$$D(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E-E_L)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (16)$$

gdzie E_L to energia maksimum (zrenormalizowany poziom molekularny), natomiast Γ to szerokość połówkowa (FWHM – *Full Width at Half Maximum*), bezpośrednio związana z urojoną częścią macierzy energii własnej elektrod: $\Gamma = -2 \operatorname{Im}(\Sigma)$. Czas życia elektronu na poziomie wynosi $\tau = \hbar/\Gamma$. Silne sprzężenie z elektrodami (duże Γ) prowadzi do szerokich, płaskich rezonansów w spektrum transmisji $T(E)$, natomiast słabe sprzężenie (małe Γ) skutkuje ostrymi maksimami lorentzowskimi.

1.3. TRANSPORT ELEKTRONOWY: FORMALIZM LANDAUERA-BÜTTIKERA

W reżimie transportu koherentnego prąd płynący przez złącze molekularne wyraża się całką z iloczynu współczynnika transmisji $T(E, V)$ i różnicy obsadzeń elektrod [2,6,7]:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f_L(E) - f_R(E)] dE. \quad (17)$$

Współczynnik transmisji $T(E)$ określa prawdopodobieństwo przejścia elektronu o energii E przez barierę potencjału w złączu molekularnym i jest wyznaczany z relacji Fishera–Lee [7,11,16]:

$$T(E) = \operatorname{Tr}[\Gamma_L G^R \Gamma_R G^A], \quad (18)$$

gdzie G^A jest przedwczesną funkcją Greena, związaną z funkcją opóźnioną zależnością $G^A = (G^R)^\dagger$. Powyższe wyrażenie stanowi uogólnienie oryginalnej formuły Landauera dla pojedynczego kanału przewodzenia na przypadek wielokanałowego transportu.

W granicy niskich napięć różnica funkcji Fermiego redukuje się do delty Diraca, a wzór Landauera przyjmuje prostą postać przewodnictwa liniowego:

$$G = \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V \rightarrow 0} = G_0 T(E_F), \quad G_0 = \frac{2e^2}{h} \approx 77,5 \mu S, \quad (19)$$

gdzie G_0 jest kwantową jednostką przewodnictwa [6]. Ponieważ $T(E_F) \in [0,1]$, przewodnictwo pojedynczego kanału molekularnego jest zawsze ograniczone od góry przez G_0 — fakt ten stanowi podstawowe odniesienie przy interpretacji eksperymentalnych pomiarów przewodnictwa złączy monomolekularnych [5,8,17].

Kształt $T(E)$ w otoczeniu E_F jest zdominowany przez orbitale molekularne najbliższe poziomowi Fermiego, które objawiają się jako lorentzowskie rezonanse o szerokości połówkowej wyznaczonej przez $\Gamma_L + \Gamma_R$ [11,18]. Jeśli E_F leży wewnątrz przerwy HOMO–LUMO, transport odbywa się w reżimie tunelowania pozarezonansowego, a $T(E_F)$ maleje wykładniczo wraz ze wzrostem długości

sprężonego mostka π -elektronowego. Ponieważ standardowe funkcjonały GGA systematycznie zaniżają przerwę HOMO–LUMO, wartości $T(E_F)$, a tym samym bezwzględne przewodnictwo wyznaczone metodą DFT+NEGF, należy traktować z ostrożnością i w miarę możliwości konfrontować z danymi eksperymentalnymi lub poprawkami wyższego rzędu.

Poza reżimem liniowym funkcja $T(E, V)$ ulega deformacji wraz ze wzrostem napięcia na skutek przesunięcia poziomów molekularnych względem okna transportu $[\mu_R, \mu_L]$ oraz redystrybucji ładunku wewnątrz molekuly. Niesymetryczna struktura elektronowa prowadzi do asymetrii charakterystyki prądowo-napięciowej, $I(V) \neq I(-V)$, definiującej zachowanie prostownicze złącza (diody molekularnej) [1,3], opisywane ilościowo współczynnikiem prostowania:

$$R(V) = \left| \frac{I(V)}{I(-V)} \right|. \quad (20)$$

Dodatkowo, jeżeli wzrost napięcia powoduje przesunięcie wąskiego rezonansu molekularnego poza okno transportu, obserwuje się obszary, w których $dI/dV < 0$ — zjawisko ujemnej przewodności różniczkowej (NDC – *Negative Differential Conductance*), szeroko badane eksperymentalnie i teoretycznie w złączach monomolekularnych [18,19]. Eksperymentalna spektroskopia dI/dV stanowi bezpośrednią metodę odwzorowania położenia rezonansów $T(E)$, a więc i poziomów molekularnych, względem poziomu Fermiego elektrod [11,18].

Na zakończenie warto zwrócić uwagę na ograniczenia uproszczonych modeli transmisji. W przybliżeniu szerokopasmowym (WBL – *Wide Band Limit*) pomija się zależność macierzy energii własnej elektrod od energii. W modelu pojedynczego poziomu prowadzi to do lorentzowskiego kształtu gęstości stanów opisanego wzorem (16). Przybliżenie to może jednak okazać się niewystarczające, gdy na transport istotnie wpływa struktura stanów elektronowych elektrod Au w rozpatrywanym zakresie energii. W takich przypadkach uzasadnione jest stosowanie schematu DFT+NEGF z uwzględnieniem zależności macierzy energii własnej od energii, wynikającej ze struktury elektronowej elektrod.

2. METODOLOGIA OBLICZEŃ I ICH WERYFIKACJA

Optymalizację geometrii oraz obliczenia struktury elektronowej przeprowadzono metodą DFT zaimplementowaną w programie FIREBALL [6], wykorzystując bazę funkcji falowych oraz pseudopotencjałów dedykowaną układom organicznym zawierającym wodór, węgiel, azot, tlen, siarkę oraz złoto. W programie FIREBALL elektrony są opisywane w bazie pseudoorbitali atomowych charakteryzujących się tym, że ich funkcja falowa osiąga zero dla odległości większych od tzw. promienia odcięcia.

Właściwości transportowe złączy molekularnych badano z zastosowaniem metody nierównowagowych funkcji Greena (NEGF) w implementacji SMEAGOL [7,16] będącej częścią programu FIREBALL. Zastosowana w pracy metodologia

DFT+NEGF pozwala na samouzgodnione wyznaczenie funkcji transmisji elektronów przez złącze $T(E)$, a z niej — na podstawie równania Landauera–Büttikera — natężenia prądu w funkcji przyłożonego napięcia. Badania zrealizowane przy użyciu takiego podejścia można znaleźć w literaturze [20–22].

Przed przystąpieniem do obliczeń dla molekuł AH i AN zweryfikowano wyniki dla układów testowych w celu określenia dokładności i spójności bazy orbitali zastosowanej w obliczeniach. W pierwszym kroku wykonano optymalizację strukturalną wybranych molekuł organicznych (C_2H_2 , C_2N_2 , C_7H_5N i CH_2NH). Porównanie obliczonych długości wiązań C–C, C–H, C=N, C≡C i C≡N wykazuje dobrą zgodność wartości obliczonych z danymi eksperymentalnymi [23] — maksymalne odchylenie nie przekracza 0,06 Å, a dla większości wiązań jest istotnie mniejsze. Świadczy to o poprawnym opisie geometrii molekuł przez użytą bazę pseudopotencjałów i orbitali atomowych.

Następnie przeprowadzono optymalizację strukturalną złota i obliczenia struktury elektronowej dla zoptymalizowanej geometrii, a otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi. Obliczenia przeprowadzono dla złota w fazie objętościowej (*bulk*). Wyznaczono równowagową stałą sieci (a_0), energię na atom E_{bulk} oraz moduł ściśliwości objętościowej (B_0 — *bulk modulus*) poprzez dopasowanie otrzymanej zależności energia–objętość do równania stanu Murnaghana [24,25]. Wartość B_0 można również uzyskać bezpośrednio z zależności energii całkowitej E w funkcji zmiany objętości V jako drugą pochodną energii względem objętości w punkcie równowagi [25,26]. Należy zaznaczyć, że równanie Murnaghana zapewnia dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi oraz wynikami obliczeń *ab initio* w zakresie umiarkowanych ciśnień (typowo $V/V_0 > 0,9$), jednak przy ekstremalnych ciśnieniach jego dokładność maleje ze względu na założenie stałej wartości B'_0 (pierwszej pochodnej B_0 względem ciśnienia) [27,28]. Dla złota w fazie objętościowej otrzymano równowagową stałą sieci $a_0 = 4,14$ Å (wartość eksperymentalna $a_0 = 4,07$ Å [29]) oraz moduł ściśliwości objętościowej $B_0 = 165,22$ GPa (wartość eksperymentalna $B_0 = 166,00$ GPa [30]).

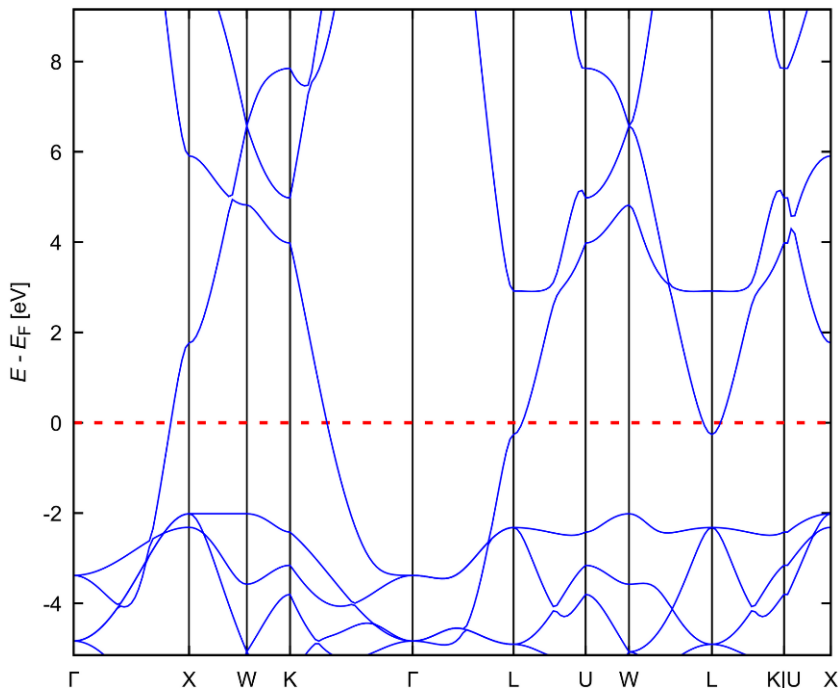
W celu sprawdzenia, czy użyta baza poprawnie odtwarza właściwości powierzchniowe, obliczono energię powierzchniową złota dla płaszczyzny (111). W metodzie płytki (*slab*) energię powierzchniową uzyskuje się z granicy:

$$\sigma = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2} (E_{\text{slab}}^N - N E_{\text{bulk}}) / S, \quad (21)$$

gdzie E_{slab}^N to całkowita energia płytki N -warstwowej, E_{bulk} to energia na atom w fazie objętościowej, zaś S jest powierzchnią komórki powierzchniowej 1×1 . Dla płytek o różnej liczbie warstw ($N = 7, 10$ i 13) obliczono całkowite energie, a następnie na podstawie równania (21) wyznaczono energię powierzchniową. Otrzymane wartości energii powierzchniowej zbliżają się do wyniku eksperymentalnego $\sigma_{\text{eks}} = 1,54$ J/m² [31], co świadczy o poprawności użytej bazy.

Różnica pomiędzy wynikiem dla $N = 13$ a wartością eksperymentalną jest mniejsza niż $0,01 \text{ J/m}^2$.

Strukturę pasmową (Rysunek 2) wyznaczono wzdłuż standardowej ścieżki w pierwszej strefie Brillouina dla sieci fcc (sieć kubiczna ściennie centrowana – *face-centered cubic*), przebiegającej przez punkty wysokiej symetrii¹: Γ –X–W–K– Γ –L–U–W–L–K|U–X. Symbol K|U oznacza, że segment ścieżki kończy się w punkcie K, po czym następuje przerwa i kontynuacja od punktu U. Otrzymano bardzo dobrą zgodność ze strukturą pasmową opublikowaną w [32].



Rysunek 2. Struktura pasmowa złota wzdłuż ścieżki: Γ –X–W–K– Γ –L–U–W–L–K|U–X.

Figure 2. Band structure of gold along the path: Γ –X–W–K– Γ –L–U–W–L–K|U–X.

Podsumowując, przeprowadzona weryfikacja bazy dla układów testowych — zarówno molekularnych (długości wiązań), jak i metalicznych (struktura objętościowa i powierzchniowa złota) — wykazała jej poprawność w opisie geometrii oraz struktury elektronowej. Aby dodatkowo wykazać, że to struktura wewnętrzna molekuly — w szczególności nakładanie się orbitali π , a nie same stany elektrodowe — kontroluje transport elektronowy w badanych złączach molekularnych, przeprowadzono testowe obliczenia dla układu bifenyłu (dwóch pierścieni benzenowych połączonych wiązaniem C–C), w którym zmiana kąta dwuściennego między pierścieniami prowadzi do silnej modulacji przewodnictwa,

¹ Punkty wysokiej symetrii w sieci fcc przyjmują współrzędne (w jednostkach $2\pi/a$): $\Gamma=(0,0,0)$, $X=(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $W=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $K=(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$, $L=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ oraz $U=(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$.

co pozwala oddzielić efekty wynikające z samego kontaktu metalicznego od efektów związanych ze strukturą badanych molekuł.

Główne parametry i wielkości wyznaczane i analizowane w obliczeniach:

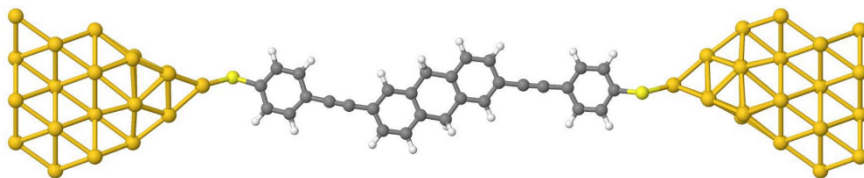
- optymalna geometria molekuł w fazie gazowej i w złączu,
- obsadzenie poszczególnych orbitali molekularnych, ich funkcje falowe i przestrzenna gęstość elektronowa,
- gęstość stanów (DOS), przestrzenny rozkład stanów elektronowych oraz spektra transmisji $T(E)$,
- charakterystyki prądowo-napięciowe ($I-V$) dla złączy molekularnych.

3. WYNIKI BADAŃ TEORETYCZNYCH

W tym rozdziale przedstawione zostaną najważniejsze wyniki badań dla dwóch rozważanych złączy molekularnych: Au–AH–Au i Au–AN–Au.

3.1. ZŁĄCZE Au–AH–Au

Badania rozpoczęto od molekuły AH zawierającej szkielet 9,10-dihydroantracenu, w której środkowy pierścień aromatyczny uległ nasyceniu przez dodanie dwóch atomów wodoru w pozycjach 9 i 10. W wyniku tej modyfikacji atomy węgla w centralnym pierścieniu zmieniają hybrydyzację z sp^2 na sp^3 , co przerywa ciągłość nakładania się orbitali prostopadłych do płaszczyzny molekuły (p_z) tworzących sprzężone orbitale π .



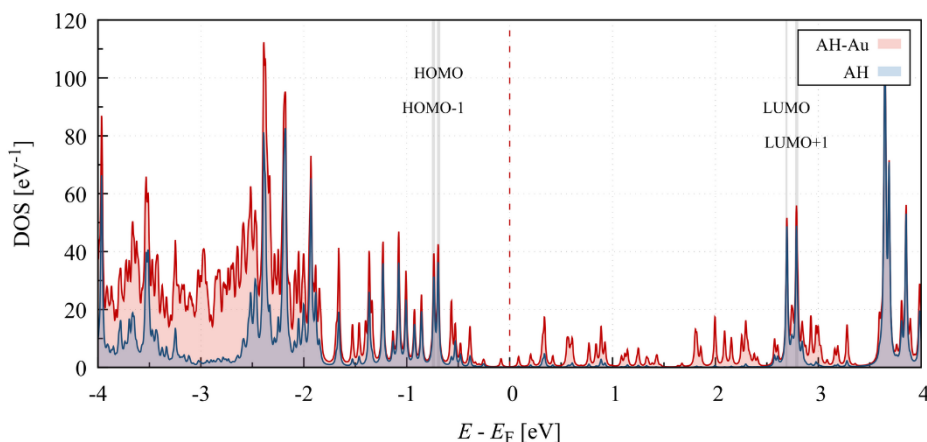
Rysunek 3. Schemat geometrii badanego złącza z pochodną 9,10-dihydroantracenu (AH). Układ zawiera 166 atomów, w tym 116 atomów złota (kolor miodowy) tworzących elektrody. Kolory atomów: wodór – biały, siarka – żółty, węgiel – czarny.

Figure 3. Geometry of the investigated junction featuring a derivative of 9,10-dihydroanthracene (AH) molecule. The system comprises 166 atoms, including 116 gold atoms (honey-colored) forming the electrodes. Atom colors: hydrogen – white, sulfur – yellow, carbon – black.

Rozpatrywany układ stanowi złącze molekularne Au–AH–Au (Rysunek 3) z molekułą AH połączoną poprzez linkery siarkowe ze złotymi elektrodami Au(111). Elektrody zamodelowano jako dziesięcioatomowe klastry złota w formie piramid, połączone z periodycznym podłożem. Struktura AH charakteryzuje się przerwaniem sprzężenia π w centralnym pierścieniu, co prowadzi do zlokalizowania stanów elektronowych na dwóch niezależnych ramionach molekuły. Taka geometria stwarza warunki do opisu typu dwucentrowego (*two-site model*), w którym dwa słabo sprzężone centra π zachowują się jak niezależne poziomy transportu.

Dowodem na przerwanie sprzężenia orbitali π jest analiza stanów własnych w fazie gazowej. W pełni sprzężonym antracenie orbitale HOMO–1 i HOMO są silnie zdelokalizowane na całej długości molekuly i rozdzielone energetycznie o $\Delta E = 507$ meV (odpowiednio $-3,348$ eV i $-2,841$ eV). Natomiast w AH różnica energii między HOMO–1 ($-3,120$ eV) a HOMO ($-3,098$ eV) wynosi zaledwie 22 meV. Tak niewielkie rozszczepienie energetyczne poziomów HOMO–1 i HOMO jest bezpośrednim skutkiem słabego sprzężenia między dwoma identycznymi centrami π znajdującymi się na ramionach molekuly i oddzielnymi nasyconym mostkiem sp^3 w pozycjach 9 i 10.

Po połączeniu molekuly z elektrodami (Rysunek 4) poziom Fermiego wynosi $E_F = -2,31$ eV, co oznacza globalne obniżenie stanów molekularnych o około 0,95 eV względem środka przerwy w fazie gazowej ($-1,36$ eV). Zjawisko to jest konsekwencją oddziaływania molekuly ze stanami metalu oraz efektu ładunku obrazowego (*image charge effect*), w którym wysoko polaryzowalne metalowe elektrody ekranują ładunek molekuly [33].

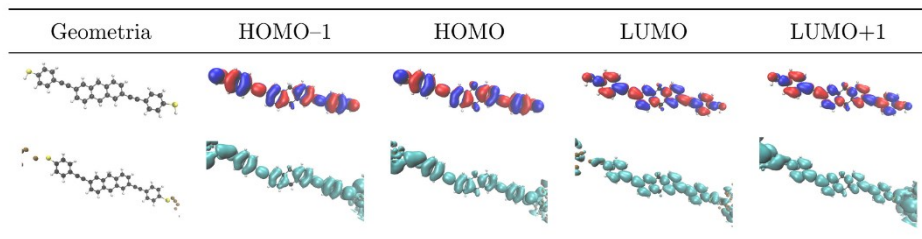


Rysunek 4. Gęstość stanów (DOS) złącza Au–AH–Au przedstawiająca udział molekuly w złączu – DOS całego układu (czerwony), DOS molekuly w złączu (niebieski). Pionowa czerwona linia przerywana oznacza poziom Fermiego E_F .

Figure 4. Density of states (DOS) of the Au–AH–Au junction showing the molecular contribution – total DOS (red), molecular DOS in the junction (blue). The vertical dashed red line marks the Fermi level E_F .

Analiza DOS złącza Au–AH–Au (Rysunki 4 i 5) ujawnia kluczową cechę struktury elektronicznej AH: niemal całkowitą degenerację poziomów HOMO–1 i HOMO. W złączu różnica energii między tymi poziomami wynosi około 46 meV, przy czym ich energie wynoszą odpowiednio $-0,84$ eV i $-0,79$ eV względem poziomu Fermiego. Wśród poziomów nieobsadzonych energie LUMO i LUMO+1 wynoszą odpowiednio $+2,59$ eV i $+2,69$ eV względem poziomu Fermiego. Tak małe rozszczepienie poziomów HOMO–1/HOMO pozwala na przeprowadzenie transformacji tych orbitali, prowadzącej do dwóch zlokalizowanych orbitali molekularnych (LMO – *Localized Molecular Orbitals*), z których jeden znajduje się

na lewym, a drugi na prawym ramieniu molekuly. Jest to standardowe podejście w opisie teoretycznym układów dwucentrowych [33] i stanowi ono podstawę do interpretacji transportu w kategoriach dwóch niezależnych kanałów. Znacznie mniejsze przesunięcie $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{F}}$ (0,79 eV) w porównaniu z przesunięciem $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{F}}$ (2,59 eV) jednoznacznie wskazuje, że 9,10-dihydroantracen w złączu Au–AH–Au wykazuje transport typu dziurowego (typu p).

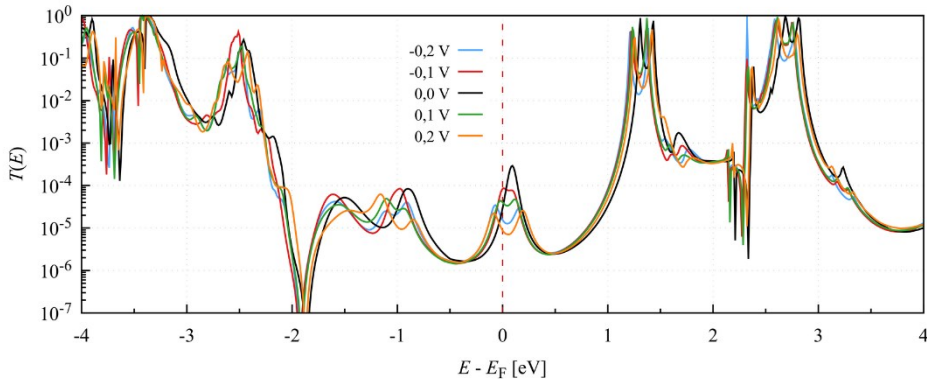


Rysunek 5. Wizualizacja orbitali molekuly AH: HOMO-1, HOMO, LUMO i LUMO+1 oraz scałkowane gęstości stanów złącza Au–AH–Au w obszarze maksimum odpowiadających tym orbitalom. Izopowierzchnie funkcji falowych wykreślono dla wartości $\pm 0,03 \text{ \AA}^{-3/2}$, natomiast izopowierzchnie dla scałkowanych gęstości stanów elektronowych wykreślono dla wartości $0,0005 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Figure 5. Visualization of molecular orbitals of AH: HOMO-1, HOMO, LUMO and LUMO+1, along with integrated densities of states of the Au–AH–Au junction in the regions corresponding to these orbitals. The isosurfaces of the wavefunctions are plotted at values of $\pm 0.03 \text{ \AA}^{-3/2}$, while the isosurfaces for the integrated electron densities are plotted for a value of $0.0005 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

W spektrum transmisji $T(E)$ w stanie równowagi ($V=0$) stany HOMO-1/HOMO manifestują się jedynie jako bardzo słabe tło o wartościach T od 10^{-6} do 10^{-5} , co oznacza ich silną lokalizację i słabe bezpośrednie sprzężenie z pasmem przewodnictwa złota (Rysunek 6). Główne kanały transportu mają charakter zhybrydizowanych stanów molekularno-metalicznych, przy czym najwyższe wartości współczynnika transmisji obserwuje się w regionach ok. $-3,3 \text{ eV}$, $+1,3 \text{ eV}$ oraz $+2,7 \text{ eV}$ względem E_{F} .

W strukturze elektronicznej złącza AH przy energii $+0,40 \text{ eV}$ względem E_{F} obserwuje się dodatkowy stan pochodzący od elektrody złota. W spektrum transmisji jest on widoczny jedynie w skali logarytmicznej, osiągając wartości rzędu 10^{-5} . Pod wpływem przyłożonego napięcia w zakresie $\pm 0,2 \text{ V}$ przebieg funkcji transmisji w okolicy E_{F} ulega ewolucji — maksimum przy E_{F} rozszczepia się, co jest kluczowe dla zrozumienia efektu NDC obserwowanego w charakterystykach prądowo-napięciowych.



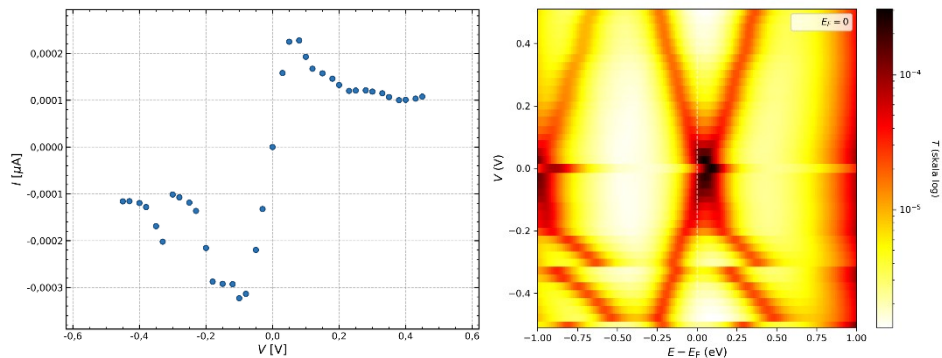
Rysunek 6. Spektra transmisji $T(E)$ złącza Au–AH–Au dla napięć: $-0,2$ V, $-0,1$ V, $0,0$ V, $+0,1$ V i $+0,2$ V. Energie podano względem poziomu Fermiego E_F , oznaczonego pionową czerwoną linią przerywaną.

Figure 6. Transmission spectra $T(E)$ of the Au–AH–Au junction for bias voltages: $-0,2$ V, $-0,1$ V, $0,0$ V, $+0,1$ V, and $+0,2$ V. Energies are given relative to the Fermi level E_F (vertical red dashed line).

Charakterystyka prądowo-napięciowa dla Au–AH–Au (Rysunek 7) wykazuje wyraźny efekt ujemnej przewodności różniczkowej (NDC) już przy bardzo małych napięciach. Maksimum prądu przypada na $V = +0,08$ V, gdzie osiąga on wartość $2,28 \times 10^{-10}$ A, po czym następuje spadek do minimum w okolicach $V = +0,38$ V na poziomie $1,00 \times 10^{-10}$ A. Daje to współczynnik *peak-to-valley ratio* (PVR) na poziomie $\sim 2,3$. Wyniki te są zgodne z literaturą [33], gdzie maksimum prądu poprzedzające obszar NDC występuje przy napięciu około 0,06 V, podczas gdy w prezentowanych obliczeniach maksimum występuje przy 0,08 V.

Na Rysunku 7 przedstawiono charakterystykę prądowo-napięciową i mapę transmisji w zakresie niskich napięć, związanym z pierwszym obszarem NDC. Analiza wyników obliczeń dla szerszego zakresu napięcia pozwala wyróżnić trzy obszary:

- Przy niskich napięciach, w pobliżu $V \approx 0,08$ V, ostry rezonans transmisyjny zlokalizowany przy poziomie Fermiego E_F ulega rozszczepieniu, a powstałe maksima przesuwają się pod wpływem nierównowagowego pola elektrostatycznego. Prowadzi to do zmniejszenia całki z transmisji w oknie transportowym i pojawienia się pierwszego obszaru NDC.
- Przy napięciach pośrednich, w zakresie 1,0–2,0 V, poszerzające się okno transportowe stopniowo obejmuje stany molekularne HOMO i HOMO–1, położone około 0,8–1,0 eV poniżej poziomu Fermiego. Zwiększenie ich udziału w transporcie prowadzi do monotonicznego wzrostu prądu.
- Przy wysokich napięciach, po osiągnięciu maksimum wartości bezwzględnej prądu w pobliżu $|V| \approx 2,25$ V, dalszy wzrost wartości bezwzględnej napięcia przesuną te stany poza okno transportowe, prowadząc do drugiego obszaru NDC.



Rysunek 7. Lewy panel: Charakterystyka I – V dla układu Au–AH–Au w reżimie niskich napięć. Widoczny efekt NDC z maksimum przy $V \approx 0,08$ V i minimum przy $V \approx 0,38$ V (PVR $\approx 2,3$). Prawy panel: Mapa transmisji przedstawiająca zmianę współczynnika transmisji $T(E, V)$ w zależności od przyłożonego napięcia oraz energii. Przedstawiono zakres niskich napięć, w którym występuje efekt NDC.

Figure 7. Left panel: I – V characteristic for the Au–AH–Au junction in the low-bias regime. The NDC effect is visible with a maximum at $V \approx 0.08$ V and a minimum at $V \approx 0.38$ V (PVR ≈ 2.3). Right panel: Transmission map showing the evolution of the transmission coefficient $T(E, V)$ as a function of applied bias and energy. The range covers low bias voltages where the NDC effect occurs.

Należy jednak zauważyć, że pomimo symetrii samej molekuly charakterystyka I – V wykazuje mierzalną asymetrię (Rysunek 7). Przykładowo przy $\pm 0,45$ V współczynnik prostowania wynosi $R \approx 0,93$, co oznacza, że przewodzenie przy polaryzacji ujemnej jest nieznacznie efektywniejsze. Niewielka asymetria prądowa dla symetrycznej molekuly AH wynika z drobnych, nieuniknionych mikroasymetrii w zrelaksowanej geometrii kontaktów Au–S po lewej i prawej stronie (różnice w długościach wiązań Au–S i S–C oraz w lokalnym ułożeniu atomów złota tworzących piramidy), które po samouzgodnieniu gęstości elektronowej prowadzą do nieznacznie różnej redystrybucji ładunku i odmiennego spadku potencjału na kontaktach Au–S przy dodatniej i ujemnej polaryzacji [34,35]. Prowadzi to do dodatkowego zwężenia i przesunięcia maksimów w oknie transmisji, co skutecznie tłumi przepływ prądu pomimo otwierania się okna energetycznego [36,37].

Zgodnie z formalizmem Landauera–Büttikera natężenie prądu płynącego przez złącze opisuje wzór (17), gdzie $f_L(E)$ i $f_R(E)$ to rozkłady Fermiego–Diraca lewej i prawej elektrody, a $T(E)$ to funkcja transmisji. Przy założeniu idealnej transmisji rezonansowej ($T = 1$) oraz w granicy niskich temperatur wzór upraszcza się do postaci:

$$I_{\max} = G_0 \cdot V = \frac{2e^2}{h} V. \quad (22)$$

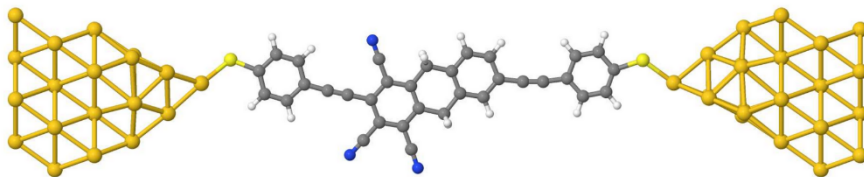
Dla położenia szczytu NDC, $V = +0,08$ V, maksymalny prąd rezonansowy wynosiłby zatem około $6,20 \times 10^{-6}$ A, podczas gdy rzeczywista wartość w maksimum to zaledwie $2,28 \times 10^{-10}$ A. Oznacza to, że nawet w punkcie maksymalnej przewodności różniczkowej prąd w badanym układzie jest o ponad

cztery rzędy wielkości mniejszy od limitu kwantowego, co jednoznacznie świadczy o tym, że układ pracuje w reżimie tunelowania pozarezonansowego (*off-resonant tunneling*). Porównanie z limitem Landauera w punkcie szczytu NDC — a nie w dowolnym punkcie reżimu liniowego — dodatkowo wzmacnia ten wniosek: nawet maksimum przewodnictwa różniczkowego nie zbliża się do górnego ograniczenia kwantowego.

Dodatkowe obliczenia testowe, w których zmieniano separację elektrod oraz przeprowadzano symulacje dynamiki molekularnej w temperaturze pokojowej, potwierdziły, że maksimum to jest stabilne i nie zależy od fluktuacji geometrycznych złącza. Podsumowując, złącze Au–AH–Au wykazuje wielostopniowy efekt NDC oraz transport typu *p*, związany ze strukturą dwóch słabo sprzężonych, zlokalizowanych centrów π ; obserwowane NDC ma przy tym pochodzenie elektrodowe, a nie molekularne, co odróżnia ten mechanizm od propozycji opisanych wcześniej w literaturze [33].

3.2. ZŁĄCZE Au–AN–Au

Kolejnym badanym układem jest asymetryczna pochodna 9,10-dihydroantracenu (AN), w której atomy azotu wprowadzono na jednym z zewnętrznych ramion molekuly (Rysunek 8). Celem wprowadzonej modyfikacji było zaburzenie symetrii elektronowej w złączu Au–AN–Au i uzyskanie charakterystyki diody na poziomie pojedynczej molekuly.



Rysunek 8. Schemat geometrii badanego złącza z asymetryczną pochodną 9,10-dihydroantracenu (AN). Układ zawiera 169 atomów, w tym 116 atomów złota (kolor miodowy) tworzących elektrody. Kolory atomów: wodór – biały, siarka – żółty, węgiel – czarny, azot – niebieski.

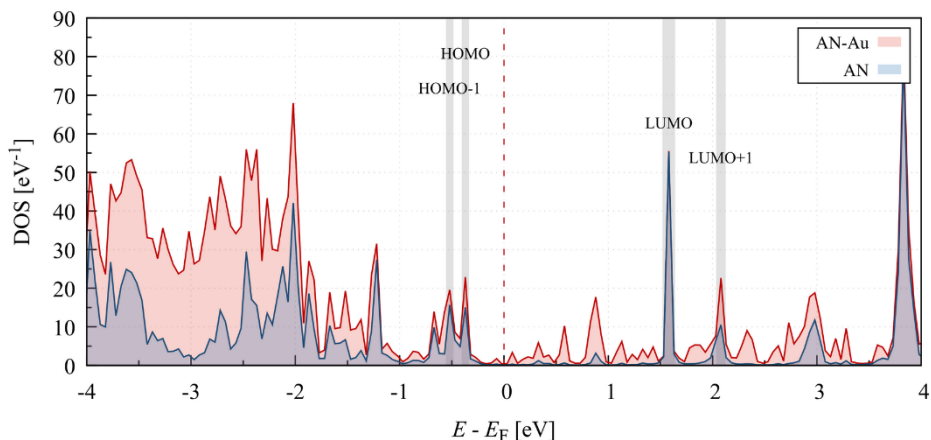
Figure 8. Geometry of the investigated junction featuring an asymmetric derivative of 9,10-dihydroanthracene (AN). The system comprises 169 atoms, including 116 gold atoms (honey-colored) forming the electrodes. Atom colors: hydrogen – white, sulfur – yellow, carbon – black, nitrogen – blue.

Ze względu na wprowadzone podstawniki molekula wykraczała poza granice komórki periodycznej wyznaczonej przez wcześniej dobrane wektory translacji. Układ poddano zatem rotacji, wyznaczając stabilną konfigurację na podstawie obliczeń energii całkowitej w funkcji kąta obrotu (kąt $\sim 25^\circ$ względem geometrii początkowej), a następnie zoptymalizowano separację elektrod.

Niezależnym dowodem na przerwanie sprzężenia orbitali π oraz na wprowadzoną asymetrię w AN jest analiza stanów własnych w fazie gazowej. W symetrycznej molekule AH różnica energii między poziomami HOMO i HOMO–1 wynosi zaledwie 22 meV, co świadczy o słabym sprzężeniu dwóch identycznych

ramion molekuly. W wyniku obecności elektroujemnych grup azotowych na jednym końcu orbitale te ulegają znacznemu rozszczepieniu energetycznemu już w stanie podstawowym: energia orbitalu HOMO–1 wynosi $-3,680$ eV, natomiast energia orbitalu HOMO wynosi $-3,298$ eV, co daje różnicę $\Delta E = 382$ meV. Taka wartość jest charakterystyczna dla układu, w którym dwa centra π nie są już równoważne — jedno z nich jest bogatsze w elektrony (niższa energia orbitalu), a drugie uboższe. W efekcie złącze Au–AN–Au zachowuje się jak dioda molekularna z wbudowanym rozstrojeniem energetycznym.

Bezpośrednią przyczyną rozstrojenia obu centrów π jest chemiczna natura wprowadzonego podstawnika. Azot, jako pierwiastek o elektroujemności większej niż węgiel, działa na pierścień aromatyczny jak grupa wycofująca elektrony: obniża energię orbitali π zlokalizowanych na podstawionym ramieniu, nie zmieniając istotnie energii orbitali ramienia niezmodyfikowanego. Konsekwencją jest niemal całkowita lokalizacja orbitalu HOMO–1 ($-3,680$ eV) na ramieniu zawierającym atomy azotu, podczas gdy HOMO ($-3,298$ eV) pozostaje zlokalizowany na ramieniu niepodstawionym. Molekuła AN zawiera zatem na poziomie pojedynczej cząsteczki trwale, wbudowane rozstrojenie energetyczne — warunek konieczny działania diody molekularnej.

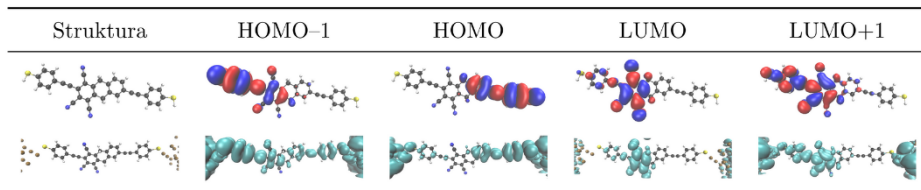


Rysunek 9. Gęstość stanów (DOS) złącza Au–AN–Au przedstawiająca udział molekuly w złączu – DOS całego układu (czerwony), DOS molekuly w złączu (niebieski). Pionowa czerwona linia przerywana oznacza poziom Fermiego E_F .

Figure 9. Density of states (DOS) of the Au–AN–Au junction showing the molecular contribution – total DOS (red), molecular DOS in the junction (blue). The vertical dashed red line marks the Fermi level E_F .

Poziom Fermiego w złączu Au–AN–Au wynosi $E_F = -2,58$ eV. Porównując gęstość stanów molekuly AN w fazie gazowej z jej wkładem do gęstości stanów złącza, zidentyfikowano maksima odpowiadające orbitalom molekularnym. Maksima odpowiadające orbitalom HOMO–1, HOMO, LUMO i LUMO+1 występują przy energiach odpowiednio: $-0,52$ eV, $-0,37$ eV, $+1,58$ eV i $+2,08$ eV względem poziomu Fermiego (Rysunek 9).

Wizualizację orbitali HOMO-1, HOMO, LUMO i LUMO+1 molekuly AN w fazie gazowej oraz scałkowane gęstości stanów złącza w obszarze odpowiadających im maksimum przedstawiono na Rysunku 10. Mniejsze przesunięcie $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{F}}$ (0,37 eV) w porównaniu z przesunięciem $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{F}}$ (1,58 eV) wskazuje, że transport w złączu Au-AN-Au ma charakter dziurowy (typu p), podobnie jak w przypadku AH.

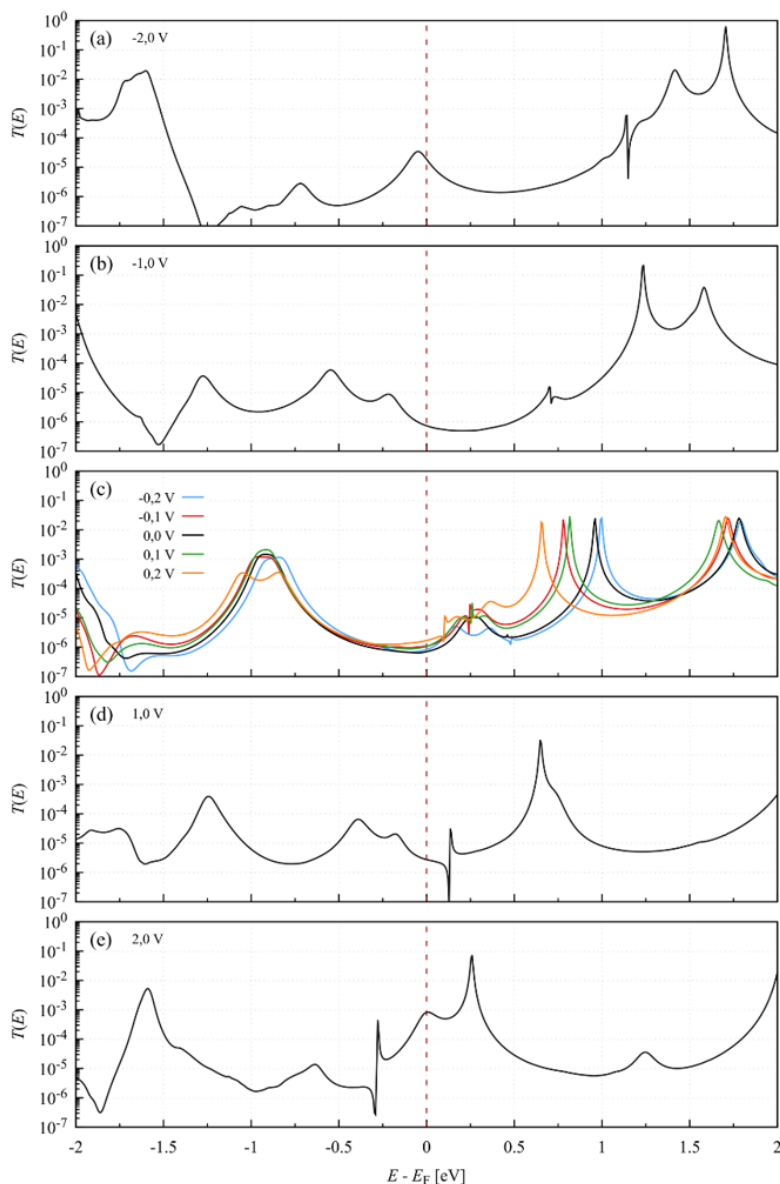


Rysunek 10. Wizualizacja orbitali molekuly AN: HOMO-1, HOMO, LUMO i LUMO+1 oraz scałkowane gęstości stanów złącza Au-AN-Au w obszarze maksimum odpowiadających tym orbitalom. Izopowierzchnie funkcji falowych wykreślono dla wartości $\pm 0,03 \text{ \AA}^{-3/2}$, natomiast izopowierzchnie dla scałkowanych gęstości stanów elektronowych wykreślono dla wartości $0,0001 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ z wyjątkiem LUMO+1, dla którego przyjęto $0,001 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Figure 10. Visualization of molecular orbitals of AN: HOMO-1, HOMO, LUMO and LUMO+1, along with integrated densities of states of the Au-AN-Au junction in the regions corresponding to these orbitals. The isosurfaces of the wavefunctions are plotted at values of $\pm 0.03 \text{ \AA}^{-3/2}$, while the isosurfaces for the integrated electron densities are plotted for a value of $0.0001 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, except for LUMO+1, for which a value of $0.001 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ was used.

W spektrum transmisji w stanie równowagi ($V = 0$) maksimum o wartości $T \approx 0,64$ występuje przy energii +1,58 eV względem poziomu Fermiego. To maksimum jest przypisane poziomowi LUMO. W regionie bliskim poziomowi Fermiego współczynnik transmisji pozostaje na poziomie zaledwie $1,76 \times 10^{-6}$, co oznacza, że w stanie równowagi złącze ma wysoki opór (stan OFF).

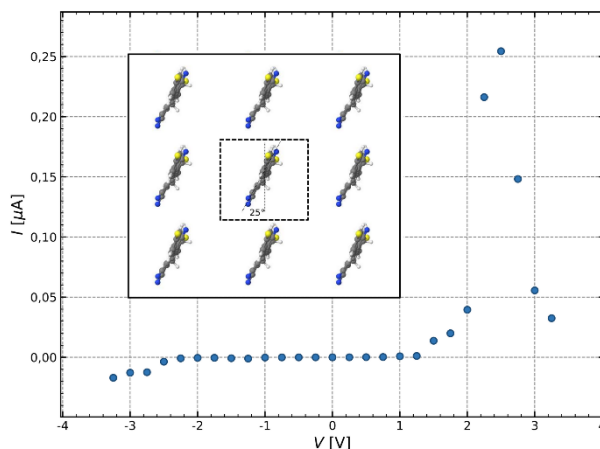
Pod wpływem przyłożonego napięcia +2 V okno transportu obejmuje region, w którym obserwuje się gwałtowny wzrost współczynnika transmisji do wartości $7,30 \times 10^{-2}$ przy +0,26 eV (Rysunek 11). Oznacza to wzrost przewodnictwa o cztery rzędy wielkości względem stanu równowagi, co świadczy o otwarciu kanału transportu (przełączenie w stan ON). Przy polaryzacji ujemnej -2 V wartość współczynnika transmisji w tym samym regionie pozostaje na poziomie tła ($1,84 \times 10^{-6}$), co potwierdza blokadę przepływu prądu.



Rysunek 11. Porównanie spektrów transmisji $T(E)$ złącza Au-AN-Au dla napięć: (a) $-2,0$ V, (b) $-1,0$ V, (c) $-0,2$ V, $-0,1$ V, $0,0$ V, $+0,1$ V i $+0,2$ V, (d) $+1,0$ V, (e) $+2,0$ V.

Figure 11. Comparison of transmission spectra $T(E)$ of the Au-AN-Au junction for bias voltages: (a) -2.0 V, (b) -1.0 V, (c) -0.2 V, -0.1 V, 0.0 V, $+0.1$ V, and $+0.2$ V, (d) $+1.0$ V, (e) $+2.0$ V.

Charakterystyka I - V (Rysunek 12) wykazuje wyraźne zachowanie diodowe. Przy polaryzacji dodatniej $+2,5$ V prąd osiąga wartość $0,25 \times 10^{-6}$ A, podczas gdy przy tej samej wartości napięcia w kierunku przeciwnym ($-2,5$ V) prąd jest blokowany na poziomie $-0,36 \times 10^{-8}$ A. Współczynnik prostowania, zdefiniowany jako moduł ilorazu natężenia prądu przy napięciu dodatnim i natężenia prądu przy napięciu ujemnym o tej samej wartości bezwzględnej, wynosi 70.



Rysunek 12. Charakterystyka I - V złącza Au-AN-Au dla układu obróconego o 25° . Wstawka: obraz periodyczny układu; romb wyznacza superkomórkę zastosowaną w obliczeniach, w której środku znajduje się badana molekula AN.

Figure 12. I - V characteristic of the Au-AN-Au junction for the system rotated by 25° . Inset: periodic representation of the system; the rhombus outlines the simulation supercell, with the AN molecule at its center.

Uzyskana wartość jest znacząca i stanowi około 17,5% wartości uzyskiwanej dla silnie asymetrycznych pochodnych cyjanowych opisanych w literaturze ($R \approx 400$) [33]. Uzyskane wyniki wskazują, że optymalizacja separacji elektrod i orientacji molekuly, bez zasadniczych modyfikacji chemicznych, pozwala uzyskać wyraźne właściwości prostownicze złącza Au-AN-Au. Otrzymana charakterystyka diody jest tu właściwością całego złącza molekularnego Au-AN-Au i wynika z wbudowanej asymetrii elektronowej molekuly AN, charakteru wiązań kontaktowych Au-S oraz samouzgodnionego rozkładu potencjału przy przyłożonym napięciu. Współczynnik prostowania osiąga $R \approx 70$ przy napięciu 2,5 V, a źródłem asymetrii transportu jest trwałe rozstrojenie energetyczne dwóch centrów π molekuly.

3.3. WYNIKI SYMULACJI MD

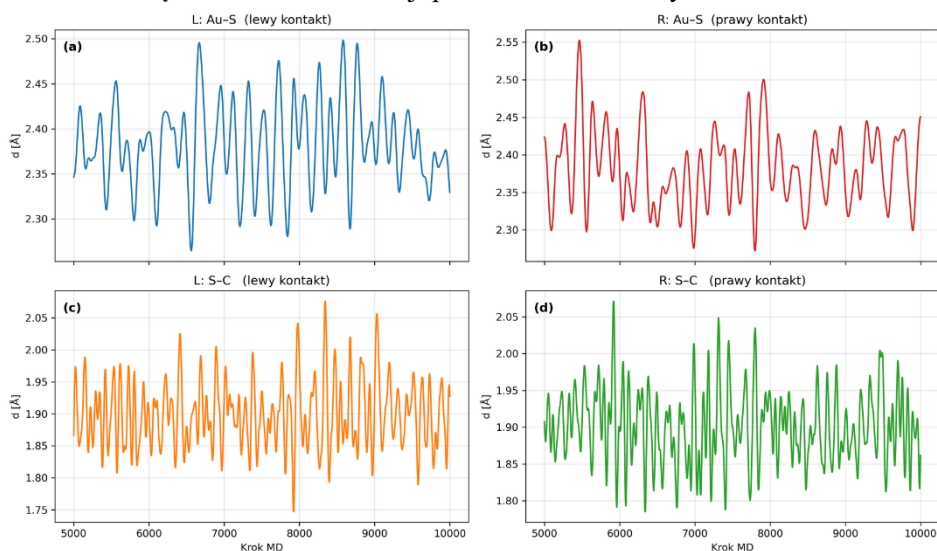
W celu weryfikacji stabilności geometrycznej złącza Au-AN-Au w niezerowej temperaturze oraz potwierdzenia, że obserwowane właściwości transportowe — w szczególności prostowanie prądu — nie są artefaktem pojedynczej, zoptymalizowanej konfiguracji, przeprowadzono symulację dynamiki molekularnej (MD – *Molecular Dynamics*) w temperaturze pokojowej ($T \approx 300$ K), dla optymalnej separacji elektrod. Uzyskaną trajektorię układu złożonego ze 169 atomów, obejmującą 10 000 klatek, poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem autorskiego skryptu w języku Python.

Skrypt przetwarza trajektorię zapisaną w formacie XYZ, dzieląc plik na pojedyncze klatki trajektorii. Dla każdego atomu siarki identyfikowane są następnie najbliższe atomy złota i węgla tworzące z nim wiązania. Takie podejście pozwala wyznaczyć indeksy atomów na obu końcach molekuly i zweryfikować poprawność

ich przyporządkowania nawet przy drobnych fluktuacjach geometrycznych. Dla każdej klatki trajektorii obliczane są cztery długości wiązań: Au–S i S–C po stronie lewej (L) oraz C–S i S–Au po stronie prawej (R).

Z analizy wykluczono pierwsze 5000 klatek, odpowiadających okresowi termalizacji, w którym układ, początkowo w zoptymalizowanej geometrii i o zerowej energii kinetycznej, ulega relaksacji do stanu równowagi termicznej. Długość okresu termalizacji ustalono empirycznie: dla SKIP = 2000 i SKIP = 3000 na wykresach obserwowano pojedyncze punkty odstające od głównego skupiska danych, będące pozostałością tego procesu, natomiast dla SKIP = 5000 punkty te zanikały całkowicie. Zapewnia to, że analizowany fragment trajektorii odpowiada wyłącznie stacjonarnej fazie symulacji i jest reprezentatywny statystycznie.

Punktem odniesienia dla analizy fluktuacji są długości wiązań w stanie podstawowym ($T = 0$ K, minimum energii całkowitej): po stronie lewej Au–S = 2,34 Å i S–C = 1,86 Å, po stronie prawej C–S = 1,87 Å i S–Au = 2,35 Å. Jak pokazują wykresy czasowe (Rysunek 13), wszystkie cztery długości oscylują w całym analizowanym oknie czasowym wokół wartości średnich zbliżonych do długości wiązań w stanie podstawowym — wiązania Au–S w zakresie około 2,30–2,50 Å, a wiązania S–C około 1,75–2,10 Å — bez nagłych skoków, które świadczyłyby o zerwaniu wiązania lub rekonstrukcji powierzchni elektrody.



Rysunek 13. Fluktuacje długości wiązań Au–S i S–C tworzących kontakt elektroda–molekuła na obu końcach molekuły AN w funkcji kroku symulacji MD, po odrzuceniu okresu termalizacji (SKIP = 5000).

Figure 13. Fluctuations of the contact bond lengths Au–S and S–C at both ends of the AN molecule as a function of the MD simulation step, after discarding the thermalization period (SKIP = 5000).

Niewielka różnica długości wiązań po stronie lewej i prawej, obecna już w stanie podstawowym, odzwierciedla nieznaczną nierównoważność kontaktów molekuła–elektroda. Amplitudy fluktuacji są po obu stronach złącza podobne, co oznacza, że żaden z kontaktów nie ulega preferencyjnemu osłabieniu. Wyniki te potwierdzają

integralność strukturalną złącza Au–AN–Au w temperaturze pokojowej i wskazują, że obserwowane właściwości transportowe — w tym prostowanie prądu — można przypisać wewnętrznej asymetrii elektronowej molekuly, a nie efektom geometrycznym złącza. Stabilność wiązań Au–S i S–C w całym analizowanym oknie czasowym jest kluczowa dla wiarygodności obliczeń transportu: potwierdza, że przyjęta geometria optymalna złącza odpowiada rzeczywistej, termicznie stabilnej konfiguracji molekuly osadzonej między elektrodami.

UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione w tej pracy wyniki badań teoretycznych pokazują, że w skali atomowej, czyli na poziomie pojedynczych molekuł, możliwe jest projektowanie funkcjonalnych elementów elektroniki molekularnej — przełączników z efektem NDC (złącze Au–AH–Au) oraz molekularnej diody (złącze Au–AN–Au) — poprzez kontrolowane modyfikacje chemiczne i geometryczne centralnego elementu antracenowego. Uzyskane wyniki potwierdzają użyteczność metod *ab initio* (DFT+NEGF) w przewidywaniu właściwości transportowych złączy monomolekularnych i mogą stanowić podstawę do dalszych badań nad optymalizacją kluczowych parametrów decydujących o ich funkcjonalności, takich jak współczynnik prostowania prądu dla diody czy *peak-to-valley ratio* (PVR) w układach przełączników molekularnych.

PODZIĘKOWANIA

I.K. wyraża serdeczne podziękowania Pani dr hab. Anecie Jezierskiej, prof. UW, oraz Panu dr. hab. Jarosławowi J. Pankowi, prof. UW, za możliwość prezentacji wyników badań podczas konferencji „Wrocławskie Dni Modelowania Molekularnego 2026” oraz „Kwantowy wiek. 100 lat z mechaniką kwantową”, współorganizowanych przez Wydział Chemii UW, a także za życzliwość i wsparcie w trakcie przygotowywania niniejszej pracy.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] R.M. Metzger, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 5056.
- [2] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 4318.
- [3] A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 29 (1974) 277.
- [4] C. Joachim, M.A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102 (2005) 8801.
- [5] S.V. Aradhya, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.*, 8 (2013) 399.
- [6] J.P. Lewis, P. Jelínek, J. Ortega, A.A. Demkov, D.G. Trabada, B. Haycock, H. Wang, G. Adams, J.K. Tomfohr, E. Abad, H. Wang, D.A. Drabold, *Phys. Status Solidi B*, 248 (2011) 1989.
- [7] A.R. Rocha, V.M. García-Suárez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 085414.
- [8] L. Venkataraman, J.E. Klare, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, *Nature*, 442 (2006) 904.
- [9] R.H.M. Smit et al., *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 266102.
- [10] R.H.M. Smit et al., *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 076805.
- [11] F. Evers, R. Korytář, S. Tewari, J.M. van Ruitenbeek, *Rev. Mod. Phys.*, 92 (2020) 035001.
- [12] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 1793.
- [13] J. Hafner, *J. Comput. Chem.*, 29 (2008) 2044.
- [14] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931.
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [16] A.R. Rocha, V.M. García-Suárez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 335.
- [17] Z.-L. Cheng, R. Skouta, H. Vázquez, J.R. Widawsky, S. Schneebeli, W. Chen, M.S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.*, 6 (2011) 353.
- [18] M.L. Perrin, R. Frisenda, M. Koole, J.S. Seldenthuis, J.A. Celis Gil, H. Valkenier, J.C. Hummelen, N. Renaud, F.C. Grozema, J.M. Thijssen, D. Dulić, H.S.J. van der Zant, *Nat. Nanotechnol.*, 9 (2014) 830.
- [19] F. Zahid, M. Paulsson, E. Polizzi, A.W. Ghosh, L. Siddiqui, S. Datta, *J. Chem. Phys.*, 123 (2005) 064707.
- [20] R. Topolnicki, R. Kucharczyk, W. Kamiński, *Phys. Chem. C*, 125 (2021) 19961.
- [21] W. Kamiński, R. Topolnicki, P. Hapala, P. Jelínek, R. Kucharczyk, *Org. Electron.*, 34 (2016) 254.
- [22] W. Kamiński, G. Antczak, K. Morgenstern, *J. Phys. Chem. C*, 126 (2022) 16767.
- [23] NIST, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database No. 101, Release 22, May 2022 (accessed 24 August 2024).
- [24] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30 (1944) 244.
- [25] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [26] F. Birch, *Phys. Rev.*, 71 (1947) 809.
- [27] W.B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.*, 59 (1996) 29.
- [28] T. Katsura, *Minerals*, 9 (2019) 745.
- [29] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1966).
- [30] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, 78 (2008) 104102.
- [31] W.R. Tyson, W.A. Miller, *Surf. Sci.*, 62 (1977) 267.
- [32] Materials Project, Au (mp-81): Cubic, Fm-3m, 225 (accessed 5 June 2025).
- [33] M.L. Perrin, C.J.O. Verzijl, C.A. Martin, A.J. Shaikh, R. Eelkema, J.H. van Esch, J.M. van Ruitenbeek, J.M. Thijssen, H.S.J. van der Zant, D. Dulić, *Nat. Nanotechnol.*, 8 (2013) 282.
- [34] Z. Li, D.S. Kosov, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 035415.
- [35] Z. Li, D.S. Kosov, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 19116.
- [36] D. Taherinia, C.D. Frisbie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25 (2023) 32305.
- [37] I. Bâldea, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 035442.