

# Суперобменный нерезонансный туннельный ток через молекулярный провод

Э. Г. Петров<sup>1)</sup>

Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова,  
Национальная Академия Наук Украины, 03680 Киев, Украина

Развита модифицированная суперобменная модель формирования нерезонансного туннельного тока через молекулярный провод, состоящий из регулярной цепи и терминальных единиц. В условиях слабого перемешивания локализованных терминальных молекулярных орбиталей с делокализованными орбиталями регулярной цепи получены аналитические выражения для туннельного тока и найдены условия применимости суперобменной модели. Показано, что в предельных случаях фактор затухания тока совпадает с тем, который используется для анализа экспериментальных данных в рамках модели прямоугольного барьера или модели “глубокого” туннелирования. С помощью модифицированной суперобменной модели интерпретированы экспериментальные данные по зависимости вольт-амперных характеристик  $N$ -алканотиолового молекулярного провода от числа C–C связей в проводе, а также сформулированы условия, при которых простейшая модель прямоугольного барьера с туннелирующей эффективной электронной массой может быть использована для обработки экспериментальных данных.

DOI: 10.1134/S0370274X18170058

**1. Введение.** Одним из направлений миниатюризации элементной базы электроники является синтез и подбор молекулярных структур, способных выполнять функции диодов, транзисторов, переключателей, элементов памяти и др. [1–7]. В связи с этим особое внимание уделяется выяснению физических механизмов управления электрон-транспортными процессами в наноразмерных соединениях металл–молекула–металл [7–10]. Было показано, что управление стационарными и переходными токами в таких соединениях можно осуществлять как приложенной к электродам разностью потенциалов, так и лазерным излучением [11–20].

Молекулярный провод представляет собой цепь идентичных структурных единиц, каждая из которых состоит из различного вида атомных структур, включая биологические [21, 22]. Концевые единицы регулярной цепи химически связаны с терминальными атомами или группой атомов, которые служат “якорями” для осуществления контакта с примыкающими электродами. За счет якорных единиц, таких, например, как атомы серы или кремния, молекулярные провода могут образовывать на поверхности металла самоорганизующийся ансамблевый монослой (САМ). Сканирующий туннельный микроскоп позволяет с высокой точностью измерять туннельные токи через монослой и тем самым получать вольт-амперные ( $I/V$ ) характеристики отдель-

ного молекулярного провода, встроенного в монослой. Эксперименты показывают, что ток через провод контролируется многими факторами, обусловленными как упаковкой молекул в САМе и спецификой контакта терминальных единиц с поверхностью металла [23–26], так и структурными и электронными характеристиками самого молекулярного провода [8, 27–29]. Наиболее заметно электрон-транспортные свойства провода отражаются в экспоненциальном затухании нерезонансного туннельного тока по мере увеличения длины цепи.

Ввиду важной роли молекулярных проводов в электронном транспорте экспериментальному исследованию их  $I/V$  характеристик уделяется значительное внимание [9, 10, 19, 22, 26, 28, 29]. Так как нерезонансное туннелирование температурно независимо, то по аналогии с тем, как это делается в случае систем металл–диэлектрик–металл, анализ зависимости тока  $I$  от длины цепи проводится, в основном, с использованием модели Симмонса [30]. В этой модели электрон с эффективной массой  $m^*$  туннелирует через прямоугольный барьер высоты  $\Delta E$  на межэлектродное расстояние  $d$ . Как следствие, ток падает по экспоненциальному закону,  $I \sim \exp(-\beta d)$ , где фактор затухания имеет вид  $\beta = (2/\hbar)\sqrt{2m^*\Delta E}$ . Детальный анализ показал, однако, что применение барьерной модели к молекулярным проводам встречает значительные затруднения [23, 28, 31]. Они обусловлены необходимостью менять высоту барьера  $\Delta E$  и другие под-

<sup>1)</sup>e-epetrov@bitp.kiev.ua

гоночные параметры в зависимости от области изменения  $V$  и числа звеньев цепи  $N$ . Тем не менее, вследствие своей простоты модель Симмонса является основной при анализе влияния длины цепи на  $I/V$  характеристики молекулярного провода [19, 22].

Альтернативой служит суперобменная модель, предложенная МакКоннелом для дистанционного донорно-акцепторного переноса электрона при участии виртуальных электронных состояний молекулярной цепи [32]. При применении этой модели к описанию межэлектродного переноса электрона учитывается взаимное перекрытие локализованных орбиталей молекулярного провода друг с другом, а также перекрытие терминальных орбиталей провода с зонными волновыми функциями электродов. Такое комбинированное перекрытие приводит к образованию дистанционной электронной связи пространственно разделенных электродов и формированию межэлектродного туннельного суперобменного тока. Модель МакКоннела применялась для описания транспорта дырок через молекулы ДНК [33, 34], электронов/дырок через различного вида молекулярные провода [35, 36], а также комбинированной прыжково-туннельной трансмиссии электронов через молекулярные цепи, прикрепленные к электродам посредством активных терминальных групп [37]. Модель также приводит к экспоненциальному затуханию туннельного тока, но фактор затухания (на одну единицу цепи) имеет вид  $\beta = 2 \ln |\Delta E_s / t_s|$ , где  $t_s$  есть матричный элемент перескока электрона между соседними единицами регулярной цепи, а  $\Delta E_s$  есть расстояние между уровнем Ферми и энергией локализованной молекулярной орбитали (МО), принадлежащей отдельной единице регулярной цепи. Использование модели МакКоннела ограничено, однако, условием “глубокого” туннелирования, согласно которому величина  $|t_s|$  должна быть малой по отношению к  $|\Delta E_s|$ .

В настоящей работе предложена модифицированная суперобменная модель, в которой смягчены ограничения на соотношение между величинами  $|t_s|$  и  $|\Delta E_s|$ . Полученные аналитические выражения для нерезонансного туннельного тока позволяют проводить анализ  $I/V$  характеристик молекулярных проводов в условиях, имитирующих как режим трансмиссии через прямоугольный барьер, так и режим “глубокого” туннелирования. Соответственно, фактор затухания  $\beta$  имеет пределы, совпадающие с выражениями, следующими из барьерной модели Симмонса и суперобменной модели глубокого туннелирования МакКоннела.

**2. Модель и базисные уравнения.** Рассматривается система, состоящая из трех частей: “левый электрод–молекулярный провод–правый электрод” (LWR – left electrode–molecular wire–right electrode). Взаимодействие между частями системы считается слабым, так что в нулевом приближении электронные свойства каждой из частей сохраняются.

**2.1. Гамильтониан.** Для описания электронной трансмиссии будем использовать гамильтониан (см. также [2, 11, 20])

$$H = H_E + H_M + V_{E-M}. \quad (1)$$

Первый член в правой части,

$$H_E = \sum_{r=L,R} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{r\mathbf{k}\sigma} |r\mathbf{k}\sigma\rangle \langle r\mathbf{k}\sigma|, \quad (2)$$

представляет собой гамильтониан электродов. В нем  $E_{r\mathbf{k}\sigma}$  есть энергия электрона в состоянии  $|r\mathbf{k}\sigma\rangle$ , где символы  $\sigma$  и  $\mathbf{k}$  указывают, соответственно, на проекцию спина и волновой вектор электрона в зоне проводимости  $r$ -го электрода. Второй член относится к молекулярному гамильтониану

$$H_M = \sum_{n=0}^{N+1} \sum_{\sigma} [E_n |n\sigma\rangle \langle n\sigma| - t_{n,n+1} (|n\sigma\rangle \langle n+1\sigma| + |n+1\sigma\rangle \langle n\sigma|)]. \quad (3)$$

Для него используется модель сильной связи (“tight binding model”), где состояния  $|n\sigma\rangle$  ассоциируются с самой высокой заполненной (HOMO $_n$ ) или самой низкой (LUMO $_n$ ) незаполненной МО, локализованными на каждой из структурных единиц провода. Для определенности будем считать, что левый электрод заземлен и, следовательно, химические потенциалы электродов есть  $\mu_L = E_F$ ,  $\mu_R = E_F - |e|V$ . Тогда энергия электрона, локализованного на  $n$ -й МО, может быть представлена как

$$E_n = E_n^{(0)} - \eta_n |e|V. \quad (4)$$

Здесь  $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \dots = E_N^{(0)} \equiv E_s^{(0)}$  – энергия электрона на каждой из единиц регулярной части провода в отсутствие электрического поля, тогда как  $E_0^{(0)}, E_{N+1}^{(0)} (\neq E_s^{(0)})$  – энергии электрона на терминальных единицах. Штарковский сдвиг энергии для  $n$ -й единицы определяется фактором  $\eta_n$ , причем  $\eta_0 = \eta_L$ ,  $\eta_{N+1} = 1 - \eta_R$ ,  $\eta_{L(R)} = l_{L(R)}/l$  и  $\eta_n = [l_L + l_1 + (n-1)l_s]/l$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ). Здесь  $l = l_L + l_1 + (N-1)l_s + l_N + l_R$  – расстояние между электродами. Связь между структурными единицами провода характеризуется параметрами  $t_1 \equiv t_{0,1}$ ,

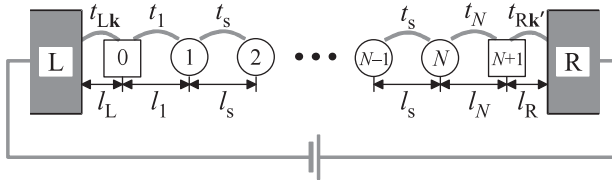


Рис. 1. Положение структурных единиц линейного молекулярного провода по отношению к примыкающим электродам. Величинами  $l_j$  и  $t_j$  обозначены соответственно расстояния и матричные элементы перескока электрона между местами его локализации на соседствующих структурных единицах

$t_N \equiv t_{N,N+1}$  и  $t_s \equiv t_{n,n+1}$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) (рис. 1). Взаимодействие провода с электродами осуществляется через его терминальные единицы. Поэтому третий член в (1) имеет вид

$$V_{E-M} = \sum_n \sum_{r\mathbf{k}\sigma} (\delta_{r,L} \delta_{n,0} + \delta_{r,R} \delta_{n,N+1}) \times \\ \times (t_{nr\mathbf{k}} |n\sigma\rangle \langle r\mathbf{k}\sigma| + t_{nr\mathbf{k}}^* |r\mathbf{k}\sigma\rangle \langle n\sigma|). \quad (5)$$

Здесь  $t_{nr\mathbf{k}}$  есть матричный элемент перескока электрона между МО  $n$ -й терминальной единицы и  $\mathbf{k}$ -м зонным уровнем  $r$ -го электрода.

**2.2. Туннельный ток.** Для нахождения нерезонансного туннельного тока удобно использовать выражение Ланде–Буттекера в форме [38–40]

$$I = \frac{|e|}{\pi\hbar} \int_{\mu_R}^{\mu_L} dE T(E, V). \quad (6)$$

Здесь  $T(E, V) = \text{tr} [\hat{G}(E) \hat{\Gamma}^{(L)}(E) \hat{G}^+(E) \Gamma^{(R)}(E)]$  есть трансмиссионная функция LWR системы, в которой  $\hat{G}(E) = (E - \hat{H}_M)^{-1}$  представляет собой Гриновский оператор, содержащий модифицированный гамильтониан молекулярного провода  $\hat{H}_M = H_M + \hat{\Sigma}_L(E) + \hat{\Sigma}_R(E)$ . Модификация заключается в добавлении к  $H_M$  членов, обусловленных взаимодействием (5). Рассматриваемая нами LWR система предполагает, что перемешивание терминальных МО с МО регулярной части цепи мало, и потому модификация молекулярного гамильтониана касается, в основном, только терминальных единиц провода. Это приводит к тому, что энергии терминальных единиц получают мнимые добавки и заменяются на величины  $\mathcal{E}_{0(N+1)} \simeq E_{0(N+1)} - i\Gamma_{L(R)}/2$ , где  $\Gamma_r = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |t_{nr\mathbf{k}}|^2 \delta(E - E_{r\mathbf{k}}) (\delta_{r,L} \delta_{n,0} + \delta_{r,R} \delta_{n,N+1})$  есть уширение уровня энергии  $0(N+1)$ -й терминальной единицы, обусловленное ее взаимодействием с примыкающим электродом. При контакте с благородными металлами, имеющими широкие зоны проводимости, зависимость  $\Gamma_{L(R)}$  от трансмиссионной

энергии  $E$  незначительна [2, 39] и нами в дальнейшем не учитывается. Кроме того, магнитное поле отсутствует и потому энергия электрона в зоне проводимости электрода и на молекулярном проводе не зависит от проекции спина электрона  $\sigma$ . С помощью преобразования  $|\nu\sigma\rangle = \sum_{n=1}^N U_{\nu n} |n\sigma\rangle$  гамильтониан регулярной цепи приводится к диагональному виду  $H_M^{(reg)} = \sum_{\nu=1}^N \sum_{\sigma} \mathcal{E}_{\nu} |\nu\sigma\rangle \langle \nu\sigma|$ , где  $\mathcal{E}_{\nu}$  – собственные энергии этого гамильтониана. С учетом сделанных допущений получаем трансмиссионную функцию LWR системы в виде

$$T(E, V) \simeq \frac{\Gamma_L \Gamma_R t_1^2 t_N^2}{[(E - E_0)^2 + \Gamma_L^2/4][(E - E_{N+1})^2 + \Gamma_R^2/4]} \times \\ \times \left| \sum_{\nu=1}^N \frac{U_{\nu 1} U_{\nu N+1}^*}{E - \mathcal{E}_{\nu}} \right|^2. \quad (7)$$

**3. Аналитические выражения для тока.** Воспользуемся тем, что для линейной цепочки справедливо соотношение [41]  $\sum_{\nu=1}^N U_{\nu 1} U_{\nu N+1}^* / (E - \mathcal{E}_{\nu}) = (-t_s)^{N-1} / \prod_{\nu=1}^N (E - \mathcal{E}_{\nu})$ . Рассмотрим важный для приложений случай сильной делокализации электрона/дырки по регулярному участку молекулярного провода, когда

$$\mathcal{E}_{\nu} = E_{c.g.} - 2|t_s| \cos\left(\frac{\pi\nu}{N+1}\right), \quad \nu = 1, 2, \dots, N. \quad (8)$$

Здесь

$$E_{c.g.} = E_s^{(0)} - |e|V\eta_{c.g.} \quad (9)$$

– положение “центра тяжести” электронных плотностей, распределенных по делокализованным МО. Как следует из (8) и (9), для регулярной цепи штарковский сдвиг энергетических уровней регулируется одним и тем же фактором  $\eta_{c.g.} = [l_L + l_1 + l_s(N-1)]/2l$  и потому одинаков для всех МО.

Выражения (8) и (9) получены в низжайшем порядке теории возмущений по взаимодействию молекулярного провода с электрическим полем, создаваемым разностью потенциалов  $V$ . Заметим теперь, что переход от локализованных состояний  $|n\sigma\rangle$  к полностью делокализованным  $|\nu\sigma\rangle$  осуществляется с помощью матрицы  $U$ , задаваемой элементами  $U_{\nu n} = [2/(N+1)]^{1/2} \sin[\pi n\nu/(N+1)]$ . Поэтому условие сохранения делокализации при  $V \neq 0$  обусловлено выполнением неравенства

$$\zeta = |\Delta_s/2t_s| S(N) \ll 1, \quad (10)$$

в котором

$$\Delta_s = |e|V(l_s/l) \quad (11)$$

есть падение разности потенциалов между ближайшими звеньями цепи, а

$$S(N) = \left( \frac{1}{N+1} \right) \left[ \frac{1}{1 - \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} - \frac{1}{1 - \cos\left(\frac{3\pi}{N+1}\right)} \right] \times \left[ \frac{1}{\cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N+1}\right)} \right] \quad (12)$$

– функция, зависящая только от количества звеньев цепи (см. рис. 2).

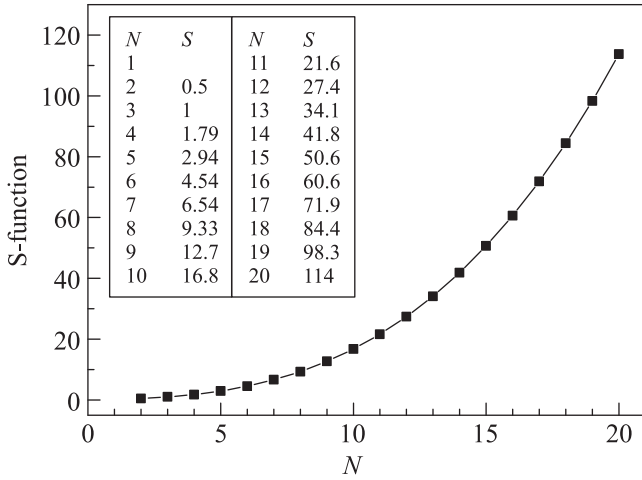


Рис. 2. Функция (12), характеризующая зависимость условия (10) применимости модели делокализованных МО при суперобменном туннелировании электрона/дырки через молекулярный провод. Численные значения функции для цепей до 20 звеньев представлены в таблице (вставка)

В условиях выполнения неравенства (10) для регулярной цепи будем использовать выражение (8). Поэтому

$$\prod_{\nu=1}^N \left( \frac{|t_s|}{E - \mathcal{E}_\nu} \right) = \frac{\sinh[\beta(\epsilon)/2]}{\sinh[(N+1)\beta(\epsilon)/2]}, \quad (13)$$

где

$$\beta(\epsilon) = 2 \ln \left[ (\epsilon/2|t_s|) + \sqrt{(\epsilon/2|t_s|)^2 - 1} \right]. \quad (14)$$

Энергетическая разность  $\epsilon = E - E_{c.g.} > 0$  показывает, насколько энергия туннелирования  $E$  отстоит от положения “центра тяжести” делокализованных НОМО (рис. 3). Здесь и ниже рассматривается ситуация, при которой суперобменное туннелирование электрона формируется при участии виртуальных НОМО с энергиями  $E_0, E_{N+1}$  и  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_N$ . Такой процесс можно интерпретировать также как перенос дырки в обратном направлении. (Рассмотрение суперобменного туннелирования, обусловленного виртуальными LUMO, проводится аналогично.)

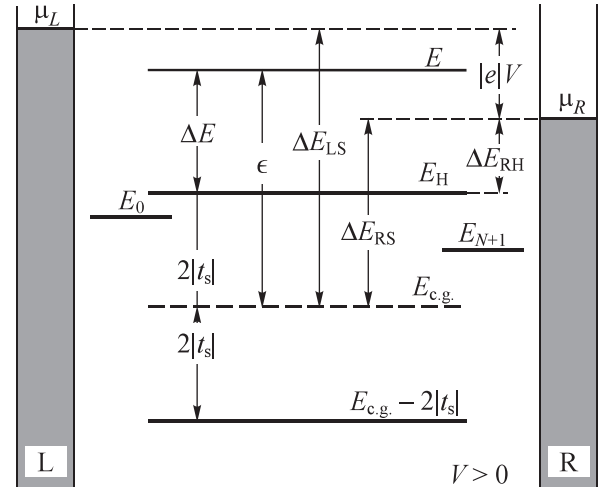


Рис. 3. Схема расположения уровней энергии электрона на терминальных единицах провода ( $E_0, E_{N+1}$ ), делокализованной НОМО длинной регулярной цепи ( $E_H$ ) и “центре тяжести” электронной плотности ( $E_{c.g.}$ ). Показаны основные энергетические щели ( $\Delta E_{LS}, \Delta E_{RS}, \Delta E_{RH}$ ), а также кажущаяся величина прямоугольного трансмиссионного барьера ( $\Delta E$ )

Переходя от переменной  $E$  к  $\epsilon = E - E_{c.g.}$  и вводя единицу тока  $i_0 \equiv (|e|/\pi\hbar) \times 1 \text{ эВ} \approx 77.3 \text{ мкА}$ , перепишем выражение (6) в виде

$$I = i_0 \int_{\Delta E_{Rs}}^{\Delta E_{Ls}} d\epsilon T(\epsilon, V). \quad (15)$$

Здесь верхний (нижний) предел интегрирования представляет собой энергетическую щель между Ферми уровнем левого (правого) электрода и положением “центра тяжести” (9), т.е.

$$\Delta E_{rs} = \Delta E_s^{(0)} + |e|V [\eta_{c.g.} \delta_{r,L} - (1 - \eta_{c.g.}) \delta_{r,R}]. \quad (16)$$

В (15) трансмиссионная функция молекулярного провода,

$$T(\epsilon, V) = T_L(\epsilon - \Delta E_{0s}) T_{reg}(\epsilon, N) T_R(\epsilon - \Delta E_{N+1s}), \quad (17)$$

представлена как произведение трех составляющих. Среди них

$$T_L(\epsilon - \Delta E_{0s}) = \frac{\Gamma_L}{t_s} \frac{t_1^2}{(\epsilon - \Delta E_{0s})^2 + \Gamma_L^2/4},$$

$$T_R(\epsilon - \Delta E_{N+1s}) = \frac{\Gamma_R}{t_s} \frac{t_{1(N)}^2}{(\epsilon - \Delta E_{N+1s})^2 + \Gamma_R^2/4} \quad (18)$$

– терминальные трансмиссионные функции и

$$T_{reg}(\epsilon, N) = \frac{\sinh^2[\beta(\epsilon)/2]}{\sinh^2[(N+1)\beta(\epsilon)/2]} \quad (19)$$

– трансмиссионная функция регулярных единиц провода. Из (17)–(19) следует, что зависимость тока от разности потенциалов содержится в энергетических щелях

$$\Delta E_{0s} = \Delta E_{0s}^{(0)} + |e|V(\eta_{c.g} - \eta_L),$$

$$\Delta E_{N+1s} = \Delta E_{N+1s}^{(0)} - |e|V(1 - \eta_{c.g} - \eta_R) \quad (20)$$

и щелях (16). В (20)  $\Delta E_{0(N+1)s}^{(0)} = E_{0(N+1)}^{(0)} - E_s^{(0)}$  есть исходная (взятая при  $V = 0$ ) разность энергий МО, локализованных на терминальной и регулярной единицах провода.

Зависимость функции  $T_{\text{reg}}(\epsilon, N)$  от  $N$  определяет область изменения  $\epsilon$ . При нерезонансном туннелировании химические потенциалы  $\mu_L$  и  $\mu_R$  превышают энергию  $E_H = \mathcal{E}_{N(\gg 1)} = E_{c.g} + 2|t_s|$ , соответствующую делокализованной НОМО длинной регулярной цепи, а само туннелирование происходит при условии (см. рис. 3)

$$\epsilon > 2|t_s|. \quad (21)$$

Поэтому трансмиссионная функция  $T_{\text{reg}}(\epsilon, N)$  ведет себя монотонно в интервале интегрирования

$$\Delta E_{Ls} \geq \epsilon \geq \Delta E_{Rs}. \quad (22)$$

Если  $\exp[-(N+1)\beta(\epsilon)] \ll 1$ , то

$$T_{\text{reg}}(\epsilon, N) \simeq (t_s/\epsilon)^2 (1 - e^{-2\beta(\epsilon)})^2 e^{-\beta(\epsilon)(N-1)}. \quad (23)$$

Отсюда следует, что величину  $\beta(\epsilon)$  можно отнести к фактору ослабления суперобменного туннелирования. При слабой электронной связи  $t_s$  между соседними регулярными единицами цепи, когда выполняется неравенство

$$(\epsilon/2t_s)^2 \gg 1, \quad (24)$$

выражение (19) сводится к

$$T_{\text{reg}}(\epsilon, N) \simeq (t_s/\epsilon)^{2N} = e^{-\beta(\epsilon)N}. \quad (25)$$

Данная форма трансмиссионной функции отражает процесс “глубокого” суперобменного туннелирования, механизм которого был предложен МакКоннеллом [32]. При этом фактор затухания выглядит как

$$\beta(\epsilon) \simeq 2 \ln(\epsilon/|t_s|). \quad (26)$$

Особое значение имеет другой предельный случай, когда щель  $\Delta E = E - E_H$  между трансмиссионной энергией  $E$  и энергией  $E_H$  (см. рис. 3) мала, что соответствует условию

$$\Delta E = \epsilon - 2|t_s| \ll 2|t_s|. \quad (27)$$

Тогда следуя подходу, который был использован при описании донор-акцепторного электронного транспорта через протеиновые цепи [42], можно ввести эффективную массу туннелирующего электрона

$$m^* = \hbar^2/2|t_s|l_s^2 \quad (28)$$

и получить

$$T_{\text{reg}}(\epsilon, N) \simeq (1/4) e^{-(2/\hbar)\sqrt{2m^*\Delta E}d}. \quad (29)$$

Здесь  $d = (N-1)l_s$  есть расстояние между крайними единицами цепи  $n = 1$  и  $n = N$  (рис. 1). В соответствии с неравенством (27), выражение (29) отражает *пре-резонансный* режим суперобменной туннельной трансмиссии через молекулярный провод. Такой режим имитирует процесс туннелирования через прямоугольный барьер, что возможно только при выполнении особого условия (27).

Интегральная форма для тока, задаваемая формулами (15)–(19), является базовой для расчета  $I/V$  характеристик молекулярных проводов, присоединенных к электродам через пассивные или активные терминальные единицы. Для пассивных единиц характерно то, что в заданном интервале изменения  $V$  энергии  $E_0$  и  $E_{N+1}$  не входят в резонанс с уровнями Ферми, тогда как в случае активных терминальных единиц резонанс возможен. В данной работе рассматриваются LWR системы с пассивными терминальными единицами. Поэтому величины (20) не превышают значений  $\Delta E_{Rs}$ ,  $\Delta E_{Ls}$ , а функции  $T_L(\epsilon - \Delta E_0)$  и  $T_R(\epsilon - \Delta E_{N+1})$  ведут себя в интервале (22) монотонно.

**3.1. Нулевое гауссовское приближение.** В этом простейшем приближении подинтегральная функция  $T(\epsilon, V)$  выносится за знак интеграла при  $\epsilon = (\Delta E_{Ls} - \Delta E_{Rs})/2 = |e|V/2$ , что приводит выражение (15) к виду

$$I \simeq I_G = I_G(1) \Phi(\beta_s, N). \quad (30)$$

Здесь

$$I_G(1) = i_0 |e|V \frac{(\Gamma_L \Gamma_R / \Delta \epsilon_s^2) t_1^2 t_N^2}{[(\Delta \epsilon_0)^2 + \Gamma_L^2/4][(\Delta \epsilon_{N+1})^2 + \Gamma_R^2/4]} \quad (31)$$

есть суперобменный туннельный ток через одну внутреннюю (мостиковую) единицу провода. Зависимость тока от числа регулярных мостиковых единиц молекулярного провода заключена в функции

$$\Phi(\beta_s, N) = \frac{\sinh^2 \beta_s}{\sinh^2 [(N+1)(\beta_s/2)]}. \quad (32)$$

Фактор ослабления суперобменной трансмиссии  $\beta_s$  задается выражением (14) при  $\epsilon = \Delta \epsilon_s$ . При малой

разности потенциалов зависимость тока от  $V$  линейна. Увеличение  $V$  приводит к отклонению от линейности, что обусловлено зависимостью величин

$$\Delta\epsilon_0 = \Delta E_0^{(0)} - (|e|V/2)(1 - 2\eta_L),$$

$$\Delta\epsilon_{N+1} = \Delta E_{N+1}^{(0)} + (|e|V/2)(1 - 2\eta_R) \quad (33)$$

и

$$\Delta\epsilon_s = \Delta E_s^{(0)} - (|e|V/2)(1 - 2\eta_{c.g.}) \quad (34)$$

от  $V$ . Для цепи, где  $\exp[-(N+1)\beta_s] \ll 1$ , падение туннельного тока с увеличением числа единиц цепи описывается функцией

$$\Phi(\beta_s, N > 2) \approx (1 - e^{-2\beta_s})^2 e^{-\beta_s(N-1)}. \quad (35)$$

**3.2. Приближение усредненных величин.** Учитывая монотонное поведение терминальных трансмиссионных функций в интервале интегрирования  $[\Delta E_{R_s}, \Delta E_{L_s}]$ , заменим их на средние значения  $\bar{T}_L$  и  $\bar{T}_R$ . В этом случае трансмиссионная функция регулярной части провода также проявится в усредненном виде и, следовательно,

$$I \simeq I_{M.V.} = i_0 |e| V \bar{T}_L \bar{T}_R \bar{T}_{reg}, \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{T}_{L(R)} = \frac{2(t_1^{(N)}/t_s)}{|e|V} & \left[ \arctan\left(\frac{2\Delta E_{L0(N+1)}}{\Gamma_{L(R)}}\right) - \right. \\ & \left. - \arctan\left(\frac{2\Delta E_{R0(N+1)}}{\Gamma_{L(R)}}\right) \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

В величинах  $\bar{T}_L$  и  $\bar{T}_R$  энергетические щели

$$\Delta E_{r0} = \Delta E_0^{(0)} + |e|V[\eta_L \delta_{r,L} - (1 - \eta_L) \delta_{r,R}],$$

$$\Delta E_{rN+1} = \Delta E_{N+1}^{(0)} - |e|V[\eta_R \delta_{r,R} + (1 - \eta_R) \delta_{r,L}] \quad (38)$$

соответствуют разности энергий между уровнем Ферми  $r$ -го электрода и энергиями  $E_0, E_{N+1}$  терминальных единиц. Что касается  $\bar{T}_{reg}$ , то для короткого провода с  $N = 1, 2$  внутренними единицами цепи имеем

$$\bar{T}_{reg}(1) = \frac{t_s^2}{\Delta\epsilon_s^2 - (|e|V/2)^2} \quad (39)$$

и

$$\begin{aligned} \bar{T}_{reg}(2) = \frac{t_s^2}{4} & \left\{ \frac{1}{|e|V t_s} \ln \left[ \frac{\Delta\epsilon_s^2 - (t_s + |e|V/2)^2}{\Delta\epsilon_s^2 - (t_s - |e|V/2)^2} \right] + \right. \\ & \left. + \left[ \frac{1}{(\Delta\epsilon_s - t_s)^2 - (|e|V/2)^2} + \frac{1}{(\Delta\epsilon_s + t_s)^2 - (|e|V/2)^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (40)$$

Для более длинной цепи

$$\begin{aligned} \bar{T}_{reg}(N \geq 3) \simeq & \left( \frac{t_s}{|e|V} \right) \frac{1}{2N-1} \times \\ & \times \left[ F(\beta_R) e^{-\beta_R[N-(1/2)]} - F(\beta_L) e^{-\beta_L[N-(1/2)]} \right], \end{aligned} \quad (41)$$

где

$$\begin{aligned} F(\beta) = 1 - (2N-1) & \left[ \frac{3}{2N+1} e^{-\beta} + \frac{3}{2N+3} e^{-2\beta} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2N+5} e^{-3\beta} \right]. \end{aligned} \quad (42)$$

В (41) факторы ослабления тока  $\beta_{L(R)}$  определяются выражением (14) с  $\epsilon = \Delta E_{L(R)s}$ .

Если независимо от полярности  $V$  энергетические щели (38) положительны, то терминальные единицы играют пассивную роль и для них выполняется неравенство  $\Delta E_{r0(N+1)} \gg \Gamma_{L(R)}$ . Как следствие, получаем

$$I_{M.V.} = i_0 |e| V \frac{(\Gamma_L \Gamma_R / t_s^2) t_1^2 t_N^2}{\Delta E_{L0} \Delta E_{LN+1} \Delta E_{R0} \Delta E_{RN+1}} \bar{T}_{reg}(N). \quad (43)$$

**4. Базовые соотношения.** В рамках рассматриваемой модифицированной суперобменной модели параметр затухания туннельного тока (14) связан с трансмиссионной энергией  $\epsilon$  равенством  $\cosh(\beta/2) = \epsilon/2|t_s|$ . Если разность потенциалов мала, то энергия туннелирования практически совпадает с  $\Delta E_s^{(0)}$ , а фактор затухания  $\beta = \beta_0$  определяется выражением (14) при  $\epsilon = \Delta E_s^{(0)}$ . В этих условиях закон Ома выполняется с высокой точностью, что позволяет надежно оценивать величину  $\beta_0$  и  $\Delta E_s^{(0)}/2t_s$ . Второе соотношение между  $\Delta E_s^{(0)}$  и  $t_s$  следует из условия появления резонансной трансмиссии. Такая трансмиссия включается тогда, когда при некоторой разности потенциалов  $V = V_{cr}$  НОМО энергия  $E_H$  сравнивается с химическим потенциалом одного из электродов. Так, при положительной полярности электрон туннелирует от левого электрода к правому и, следовательно, резонансная трансмиссия осуществляется на правый электрод. Из условия  $E_H = \mu_R$  следует, что критическая разность потенциалов определяется как  $V_{cr} = V_{RH} = (\Delta E_s^{(0)} - 2|t_s|)/|e|(1 - \eta_{c.g.})$ . Это есть второе соотношение между  $\Delta E_s^{(0)}$  и  $t_s$ . Таким образом, найденные соотношения позволяют выразить основные параметры суперобменной модели,  $\Delta E_s^{(0)}$  и  $t_s$ , через такие экспериментально измеряемые величины как критическая разность потенциалов  $V_{RH}$  и фактор затухания  $\beta_0$ . Именно,

$$\Delta E_s^{(0)} = |e| V_{RH} \frac{(1 - \eta_{c.g.}) \cosh(\beta_0/2)}{2 \sinh^2(\beta_0/4)} \quad (44)$$

и

$$|t_s| = |e|V_{RH} \frac{1 - \eta_{c.g.}}{4 \sinh^2(\beta_0/4)}. \quad (45)$$

При отрицательной полярности критическая разность потенциалов дается выражением  $V_{cr} = V_{LH} = -(\Delta E_s^{(0)} - 2|t_s|)/|e|\eta_{c.g.} < 0$ . Поэтому параметры модели  $\Delta E_s^{(0)}$  и  $t_s$  оцениваются с помощью тех же формул (44) и (45), но с заменой в них  $|e|V_{RH}(1 - \eta_{c.g.})$  на  $-|e|V_{LH}\eta_{c.g.}$ .

**5. Результаты и дискуссия.** Применим полученные теоретические результаты к анализу экспериментальных данных, касающихся измерения нерезонансного туннельного тока через алкановую  $(\text{CH}_2)_N$  цепь, прикрепленную к золотым электродам с помощью атомов серы. Такое молекулярное соединение представляет собой полностью симметричную LWR систему с линейным молекулярным проводом. Эксперимент и квантовохимические расчеты показывают [22, 23, 29], что нерезонансное туннелирование через указанное соединение осуществляется при участии НОМО, относящихся к Au-S, S-C и C-C связям. Поэтому представленные на рис. 1 длины  $l_L = l_R$ ,  $l_1 = l_N$  и  $l_s$  соответствуют расстояниям между центрами соседствующих атом-атомных связей, а величины  $t_1 = t_N \equiv t_*$  и  $t_s$  есть матричные элементы перескока электрона/дырки между теми же связями. Хотя длины Au-S, S-C и C-C связей отличаются между собой, мы будем использовать среднюю длину межатомной связи  $\bar{a}$ . Это не приводит к потере общности результатов, но заметно упрощает вид аналитических выражений. С введением  $\bar{a}$  межэлектродное расстояние становится равным  $l = (N + 3)\bar{a}$ , а факторы штарковского смещения терминальных уровней энергии и “центра тяжести” электронной плотности делокализованных НОМО выглядят как  $\eta_L = \eta_R \equiv \eta_* = 1/(N + 3)$  и  $\eta_{c.g.} = 1/2$  соответственно.

Используемая нами модель сильной связи требует знания как положения энергий  $E_*^{(0)} \equiv E_0^{(0)} = E_{N+1}^{(0)}$  и  $E_s^{(0)}$  относительно уровня Ферми, так и матричных элементов перескока  $t_*$  и  $t_s$ . В  $[-\text{S}-(\text{CH}_2)_N\text{S}-]$  молекулярном проводе омические характеристики удерживаются при 0.1–0.5 эВ [23, 25, 26, 28], а пики проводимости отсутствуют при  $V > 1.5$  В [28]. Если значение  $V = 1.5$  В отождествить с  $V_{RH}$ , то при  $\eta_{c.g.} = 1/2$  и экспериментально наблюдаемом параметре затухания  $\beta_0 \approx 1$  (на C-C связь), в соответствии с (44) и (45) имеем  $\Delta E_s^{(0)} \approx 6.3$  эВ,  $|t_s| = t_s \approx 2.78$  эВ (для алкановой цепи  $t_s > 0$ ). Данные величины не противоречат квантовомеханическим оценкам. Так, из приведенных в [43, рис. 14.4] данных сле-

дует, что при большом числе единиц алкановой цепи энергию  $E_H(N)$  ее делокализованных НОМО можно находить с помощью выражения  $E_H(N) = E_s^{(0)} + 2t_s \cos[\pi/(N + 1)]$ , вытекающего из (8) при  $V = 0$  и  $\nu = N$ . Для цепи из  $N \geq 6$  приемлемые значения  $E_H(N)$  получаются при  $E_s^{(0)} \approx -12$  эВ и  $t_s \approx 3$  эВ. Представленное в [43] численное значение  $E_F$  равно  $-5.0$  эВ. Поэтому получаем  $\Delta E_s^{(0)} \approx 7$  эВ, что соизмеримо с выше приведенным значением  $\Delta E_s^{(0)} = 6.3$  эВ. Чтобы оценить  $\Delta E_*^{(0)} \equiv \Delta E_0^{(0)} = \Delta E_{N+1}^{(0)}$ , примем во внимание данные квантово-механических расчетов орбитальных энергий в кластерах, содержащих  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$  единицы [22]. Было найдено, что в таких кластерах энергия неподеленной пары атома серы отстоит от орбитальной энергии C-C связи на величину, близкую к 2.9 эВ. Поэтому  $\Delta E_*^{(0)} = \Delta E_s^{(0)} - 2.9$  эВ = 3.4 эВ.

Зависимость туннельного тока от числа C-C связей в  $[-\text{S}-(\text{CH}_2)_N\text{S}-]$  молекулярном нанопроводе показывает (рис. 4), что наилучшее соответствие результатов, вычисленных на основе базовой интегральной формы (15) и тех формул, что получены с помощью аналитических выражений при использовании приближения средних величин. Для полностью симметричной LWR системы указанное приближение приводит (43) к виду

$$I_{M.V.} = i_0 |e|V \times$$

$$\times \frac{(\Gamma_* t_*^2 / t_s)^2}{[\Delta E_*^2 - (|e|V\eta_*)^2][\Delta E_*^2 - (|e|V)^2(1 - \eta_*)^2]} \bar{T}_{\text{reg}}(N), \quad (46)$$

где  $\bar{T}_{\text{reg}}(N)$  определяется выражениями (39)–(41). Важно отметить, что при  $V < 0.2$  В простейшее гауссовское приближение,

$$I_G = i_0 |e|V \left[ \frac{\Gamma_* t_*^2 / \Delta E_s^{(0)}}{\Delta E_*^2 - (|e|V/2)^2(1 - 2\eta_*)^2} \right]^2 \Phi(\beta_0, N), \quad (47)$$

также хорошо передает экспоненциальное затухание нерезонансного туннельного тока (см. рис. 4а). В выражении (47) под  $\Phi(\beta_0, N)$  понимается функция  $\Phi(\beta_s, N)$ , определенная в (32). Для полностью симметричной LWR системы фактор  $\beta_s$  определяется формулой (14) при  $\epsilon = \Delta\epsilon_s$  и  $\eta_{c.g.} = 1/2$ . Поэтому в соответствии с (34) имеем  $\Delta\epsilon_s = \Delta E_s^{(0)}$  и, следовательно,  $\beta_s = \beta_0$ . Как результат,  $\beta_s$  не зависит от  $V$ , что наблюдается экспериментально и находит свое простое объяснение в простейшей аналитической гауссовской аппроксимации нерезонансного туннельного тока.

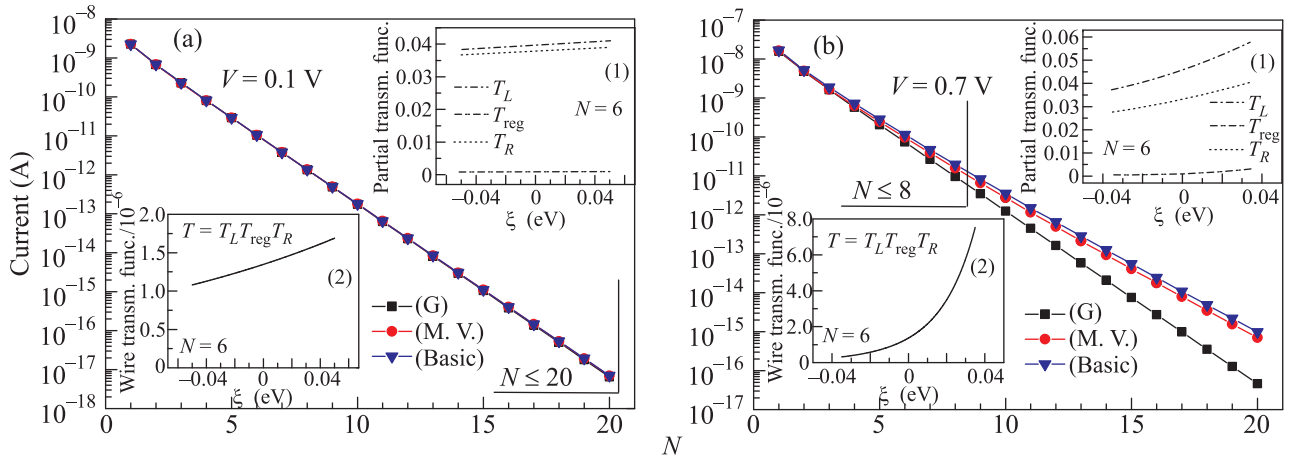


Рис. 4. (Цветной онлайн) Падение нерезонансного туннельного тока через полностью симметричный молекулярный провод  $[-S-(CH_2)_N S-]$ . При омическом режиме (a) наблюдается экспоненциальное падение тока с увеличением  $CH_2$  единиц, а аналитические аппроксимации с помощью формул (46) или (47) находятся в хорошем соответствии с базовой интегральной формой (15). При увеличении  $V$  (b) имеется небольшое отклонение от экспоненциального закона. Формула (46) отражает такую коррекцию через монотонную зависимость трансмиссионных функций (18) и (19) от переменной  $\xi = \Delta\epsilon_s - \epsilon$  (см. вставки 1 и 2). При  $V = 0.1$  В и  $V = 0.7$  В применимость модели ограничена числом звеньев цепи  $N < 20$  и  $N < 8$ , соответственно. Вычисления при  $\Delta E_* = 3.4$  эВ,  $t_* = 2.50$  эВ,  $t_s = 2.78$  эВ,  $\Gamma_* = 0.2$  эВ

При  $\exp[-(N+1)\beta_0] \ll 1$  и  $\Delta E_*^2 \gg (|e|V/2)^2(1 - 2\eta_*)^2$  формула (47) сводится к

$$I = i_0 |e|V \left( \frac{\Gamma_*}{\Delta E_s^{(0)}} \right)^2 \left( \frac{t_*}{\Delta E_*^{(0)}} \right)^4 (1 - e^{-\beta_0})^2 e^{-\beta_0(N-1)}. \quad (48)$$

Это наиболее простое выражение для нерезонансного туннельного тока, полученное в рамках модифицированной модели суперобменной трансмиссии электрона. Оно может быть использовано для анализа экспериментальных данных при тех значениях разности потенциалов, где выполняется закон Ома.

Применение выражения (48) к молекулярному нанопроводу  $[-S-(CH_2)_N S-]$  показывает, что при  $\Delta E_s^{(0)} \approx 6.3$  эВ и  $t_s \approx 2.78$  эВ кажущийся туннельный барьер  $\Delta E_0 = \Delta E_s^{(0)} - 2t_s$  (см. рис. 3) имеет высоту около 0.74 эВ. При таком значении  $\Delta E_0$  неравенство (27) хорошо выполняется, и потому, в соответствии с определением (28) можно ввести эффективную массу туннелирующего электрона/дырки. Как следствие, параметр ослабления тока приобретает вид

$$\beta_0 = (2/\hbar) \sqrt{2m^* \Delta E_0} \bar{a}. \quad (49)$$

Если  $\bar{a} = 0.13$  нм, то при  $t_s = 2.78$  эВ значение эффективной массы туннелирующего вдоль C-C связей электрона/дырки будет  $m^* \approx 0.8 m_e$ , где  $m_e$  – масса свободного электрона.

Аналогично можно преобразовать факторы  $\beta_L$  и  $\beta_R$ , характеризующие трансмиссионную функцию  $\bar{T}_{reg}(N)$  в выражении (41). При этом

$$\beta_r = (2/\hbar) \sqrt{2m^* \Delta E_r} \bar{a}. \quad (50)$$

Зависимость от разности потенциалов заключена в высотах барьеров  $\Delta E_r = \Delta E_{rs} - 2t_s$  (рис. 3), причем, в соответствии с (16),

$$\Delta E_r = \Delta E_0 + (|e|V/2)(\delta_{r,L} - \delta_{r,R}). \quad (51)$$

Зная величину  $t_s$ , в соответствии с неравенством (10) оценим границу применимости модифицированной суперобменной модели к описанию нерезонансного туннелирования через алкановую цепь. Полагая  $\zeta = 0.1$ , находим, что если  $t_s \approx 2.78$  эВ, то при  $V = 0.1$  В делокализация хорошо поддерживается для  $N \leq 20$ , тогда как при  $V = 1.5$  В она нарушается уже при  $N > 5$ . На рисунке 5 приведены  $I/V$  характеристики  $[-S-(CH_2)_N S-]$  молекулярного провода при различном числе  $CH_2$  единиц. Параметры теории те же, что использовались для построения зависимости тока от  $N$ . При  $\Delta E_*^{(0)} = 3.4$  эВ численное совпадение с экспериментом достигается, если  $t_* = 2.5$  эВ. Данное значение согласуется с квантово-химической оценкой  $t_{Au-S} \approx 2.65$  эВ для матричного элемента перескока электрона между атомами Au и S [40]. Рисунок 5 показывает хорошее согласие теории с экспериментом для тех значений  $N$  и  $V$ , при которых условие применимости теории (9) выполняется.



**6. Заключение.** Основная цель настоящей работы касалась получения аналитических выражений для туннельного тока через молекулярные провода, прикрепленные к электродам специальными терминальными единицами. Рассматривалась ситуация, при которой независимо от величины и полярности приложенной к электродам разности потенциалов  $V$  уровни энергии молекулярных орбиталей не входят в резонанс с уровнями Ферми примыкающих электродов. В таких нерезонансных условиях орбитали не заселяются транспортируемыми электронами/дырками и проявляют себя как виртуальные одноэлектронные состояния. Это означает, что сам провод играет роль мостика для формирования межэлектродной связи между состояниями зоны проводимости электродов. Такая дистанционная суперобменная связь экспоненциально ослабевает с увеличением числа регулярных единиц мостиковой цепи. При получении аналитических выражений для нерезонансного туннельного тока была разработана модифицированная суперобменная модель, в которой состояния терминальных и регулярных единиц молекулярного провода задавались соответствующими локализованными и делокализованными орбиталями. Были найдены условия (10) применимости модели с делокализованными НОМО. В рамках модели получены как базовая интегральная форма для тока (15), так и приближенные аналитические выражения для тока, (30) и (43). Найдены также строгие соотношения (44) и (45) между экспериментально наблюдаемыми величинами (фактором ослабления тока  $\beta_0$  и критической разностью потенциалов  $V_{RH}$ ) и основными параметрами теории (энергетической щелью  $\Delta E_s^{(0)}$  и матричным элементом перескока электрона  $t_s$ ).

Важным результатом является то, что в предельных случаях фактор затухания (14) трансмиссионной функции регулярной части провода  $T_{\text{reg}}(\epsilon, N)$  трансформируется в фактор, который характерен для модели “глубокого” туннелирования МакКоннелла или для модели прямоугольного барьера Симмонса (ср. выражения (19), (23) с (25) и (29)). Таким образом, становится понятна физическая основа применимости моделей. Это особенно важно для модели прямоугольного барьера, которая часто используется при интерпретации экспериментальных данных.

Применение модифицированной модели суперобменного туннелирования к анализу туннельного тока через  $N$ -алкандитиоловый провод показало хорошее совпадение теории с экспериментом в той области изменения  $V$  и  $N$ , где применимость модели гарантирована условием (10). В частности, аналитическое выражение для тока, найденное заменой точных

трансмиссионных функций их усредненными значениями, достаточно адекватно отражает падение туннельного тока при увеличении  $N$  как при малых, так и умеренных значениях  $V (< V_{RH})$  (рис. 4, 5). Кроме

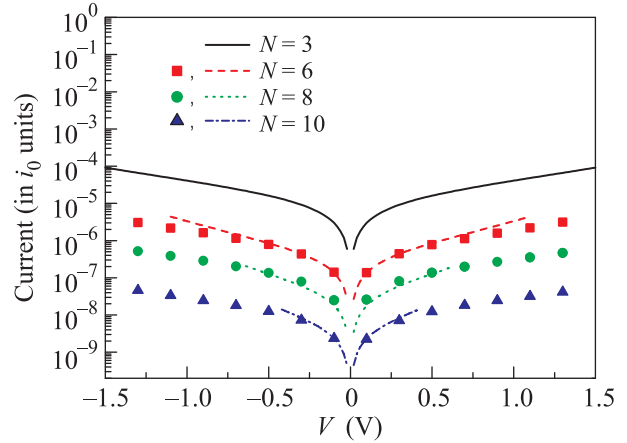


Рис. 5. (Цветной онлайн)  $I/V$  характеристики  $N$  – алкандитиолового молекулярного провода. Точками обозначены данные, адаптированные из экспериментальной зависимости  $I$  от  $V$  и  $N$  [28]. Каждая теоретическая кривая покрывает только ту часть точек, где выполняется условие (10) применимости модифицированной модели суперобменного туннелирования. Вычисления при тех же величинах, что и на рис. 4

того, ввиду выполнения неравенства (27), в соответствии с определением (28), становится возможным ввести эффективную массу  $m^*$  и представить факторы ослабления тока в форме, принятой в модели прямоугольного барьера.

В целом следует отметить, что полученные в рамках модифицированной модели суперобменного туннелирования аналитические формулы имеют значительно меньшие ограничения для своего применения, чем те, которые используются в модели прямоугольного барьера или модели “глубокого” туннелирования. Аналитические формулы имеют конкретные границы применения, и потому удобны не только для анализа  $I/V$  характеристик туннельного тока, но также для выяснения механизмов формирования туннельных проводимости и сопротивления в различного типа молекулярных проводах.

Автор выражает благодарность Е.В. Шевченко за помощь в проведении численных расчетов. Работа выполнена Национальной академией наук Украины (проект # 0116U002067).

1. F.L. Carter, *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, N.Y. (1982).

2. A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
3. J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics an Introduction to Theory and Experiment*, World Scientific, Singapore (2010).
4. B. K. Pathem, S. A. Claridge, Y. B. Zheng, and P. S. Weiss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 605 (2013).
5. M. Ratner, *Nature Technology* **8**, 377 (2013).
6. N. A. Zimbovskaya and M. R. Perderson, *Phys. Rep.* **509**, 1 (2014).
7. J. L. Zhang, J. Q. Zhong, J. D. Lin, W. P. Hu, K. Wu, G. Q. Xu, A. T. Wee, and W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **44**(10), 2998 (2015).
8. P. Hänggi, M. Ratner, and S. Yaliraki (editors), Special Issue, *Chem. Phys.* **281**, 111 (2002).
9. S. V. Aradhya and L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 399 (2013).
10. K. V. Raman, *Appl. Phys. Rev.* **1**(3), 1 (2014).
11. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Phys. Rev. B* **73**, 045408 (2006).
12. B. D. Fainberg, M. Jouravlev, and A. Nitzan, *Phys. Rev. B* **76**, 245329 (2007).
13. E. G. Petrov, Ye. V. Shevchenko, V. May, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **134**, 204701 (2011).
14. M. Galperin and M. A. Nitzan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9421 (2012).
15. E. G. Petrov, V. O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **407**, 53 (2012).
16. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and V. Snitsarev, *J. Chem. Phys.* **138**, 184709 (2013).
17. V. A. Leonov and E. G. Petrov, *JETP Lett.* **97**, 549 (2013).
18. Y. Chang, Y. Zelinsky, and V. May, *Phys. Rev. B* **88**, 155426 (2013).
19. D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X. Guo, *Chem. Rev.* **116**, 4318 (2016).
20. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and Ye. V. Shevchenko, *JETP* **125**(5), 856 (2017).
21. M. Baghbanzadeh, C. M. Bowers, D. Rappoport, T. Zaba, M. Gonidec, M. H. Al-Sayah, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, and G. M. Whitesides, *Ang. Chem. Int. Ed.* **54**, 14743 (2015).
22. M. Baghbanzadeh, C. M. Bowers, D. Rappoport, T. Zaba, L. Yuan, K. Kang, K.-C. Liao, M. Gonidec, P. Rothmund, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **139**(22), 7624 (2017).
23. X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, L. A. Nagahara, and S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8609 (2002).
24. K. H. Muller, *Phys. Rev. B* **73**, 045403 (2006).
25. F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, and N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15874 (2006).
26. F. C. Simeone, H. J. Yoon, M. M. Thuo, J. R. Barber, B. Smith, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18131 (2013).
27. J. M. Seminario, C. E. De La Cruz, and P. A. Derosa, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5616 (2001).
28. V. B. Engelkes, J. M. Beebe, and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14287 (2004).
29. E. Wierzbinski, X. Yin, K. Werling, and D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. B* **117**, 4431 (2013).
30. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
31. J. Selzer, A. Salomon, and D. Cahen, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10432 (2002).
32. H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **35**, 508 (1961).
33. J. Jortner, M. Bixon, A. A. Voityuk, and N. Rösch, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7599 (2002).
34. C. R. Treadway, M. G. Hill, and J. K. Barton, *Chem. Phys.* **281**, 409 (2002).
35. M. A. Rampi and G. M. Whitesides, *Chem. Phys.* **281**, 373 (2002).
36. F. C. Simeone and M. A. Rampi, *Chimia* **64**(6), 362 (2010).
37. E. G. Petrov, Ya. R. Zelinsky, V. May, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **127**, 084709 (2007).
38. M. Büttiker and R. Landauer, *Phys. Rev. A* **23**(3), 1397 (1981).
39. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, N.Y. (1995).
40. W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, *J. Chem. Phys.* **109**, 2874 (1998).
41. E. G. Petrov, I. S. Tolokh, A. A. Demidenko, and V. V. Gorbach, *Chem. Phys.* **193**, 237 (1995).
42. E. G. Petrov, *Int. J. Quant. Chem.* **16**, 133 (1979).
43. S. Elke and C. J. Carlos, *Molecular Electronics: An Introduction in Theory and Experiment*, 2-nd edition, in: *Nanoscience and Nanotechnology*, World Scientific, Singapore (2017), v. 15.