



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico de las corrientes electrónicas en cables moleculares dopados con metales de transición

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Eric Ricardo Casiano González

Tutor

Dr. José Enrique Barquera Lozada
Instituto de Química UNAM

Ciudad de México, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS CORRIENTES ELECTRÓNICAS EN CABLES MOLECULARES DOPADOS CON
METALES DE TRANSICIÓN

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ERIC RICARDO CASIANO GONZÁLEZ

TUTOR:

DR. JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM



Ciudad de México, 2023

Agradecimientos

A la DGTIC. Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304 y al equipo de supercómputo de la UNAM por el tiempo de cómputo brindado.

A la DGAPA por el apoyo al proyecto con número IN217523

A CONACYT por el apoyo otorgado al proyecto 284373 y por la beca otorgada con número de CVU 1083400 durante el periodo 2020-2022.

Al doctor José Enrique Barquera Lozada por el asesoramiento de este trabajo. A los Doctores Alberto Vela Amieva, Emilio Orgaz Baqué, Vladimior Bassiouk Evdokimenko, José Luis Gásquez Mateos y Joaquín Barroso Flores por la revisión, tiempo y comentarios.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:

SIMPOSIO INTERNO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA

“Estudio teórico de las corrientes electrónicas en cables moleculares dopados con metales de transición”

Ricardo Casiano González, Dr. José Enrique Barquera Lozada.

Llevado a cabo el 9 de diciembre de 2021 en las instalaciones del Instituto de Química UNAM, México.

Dedicatoria

Para mis padres Alvaro y Leticia, para mi hermano Cristian; para mi querida familia, quienes a pesar de la distancia y todas las malas experiencias siempre se han sentido cerca. Pido disculpas, no he sido el hijo que merecen, pero sepan que a mi manera, los amo a todos.

Porque un día dejaremos este mundo atrás, vivamos una vida que recordaremos...

Para todos mis amigos y otros no tan recurrentes cuyos consejos, críticas, charlas interminables, buenos momentos y que sigan aquí, le agregan ese ritmo a la vida que la convierte en una gran pieza de blues.

A mis compañeros Miguel Díaz y Gustavo Zamudio; al grupo de investigación del que tuve el privilegio de formar parte. Con ellos, las tardes trabajando no solo fueron ecuaciones en una pantalla y con quienes compartí experiencias, conocimiento, risas y momentos memorables.

Para los excelentes profesores con los que tuve la oportunidad de trabajar y tomar clase. Al Doctor José Enrique Barquera Lozada por el asesoramiento de este trabajo, sus consejos, enseñanzas, paciencia y tiempo, gracias.

Finalmente, a la vida, que nunca deja de fascinarme con su complejidad, con su vaivén, con sus colores y sonidos, su calidez y su frialdad. Por esas noches de miedo y de diversión; esos llantos de tristeza y de felicidad; Por ese acorde, esa brisa, esa caminata, ese abrazo, esa soledad y ese silencio. Por que el tiempo avanza sin detenerse y en la piel de los nuestros los años comienzan a dejar vestigios. Por eso aprendamos a caminar de nuevo, a levantarnos, porque somos tan buenos como el último problema que resolvemos, porque lo que importa no es vivir para siempre sino crear algo que lo haga, porque no hay mejor forma de agradecerle a la vida que viviéndola y dándole un significado.

*“That’s life,
And as funny as it may seem,
Some people get their kicks stomping on a dream,
but I don’t let it, let it get me down,
cause this fine old world, keeps spinnin’ around...”
-Frank Sinatra*

In memoriam

A los profesores José Manuel Beltrán Ayona
Salvador Granados Aguilar y Gustavo Garduño Sánchez.
Cuyas mejores enseñanzas no se dieron en las aulas,
y sus mejores lecciones no fueron escritas en una pizarra.

El presente trabajo se realizó en el departamento de Físicoquímica del Instituto de Química de la UNAM bajo la tutela del Doctor José Enrique Barquera Lozada.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping, fluid strokes that form a stylized representation of the author's name.

Q. Eric Ricardo Casiano González

A handwritten signature in black ink, featuring a large, sweeping initial stroke followed by several smaller, more defined strokes that complete the name.

Dr. José Enrique Barquera Lozada

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Cumulenos como candidatos a conductores moleculares	2
2.2. El método NEGF como herramienta en electrónica molecular	3
2.2.1. NEGF+DFT	5
3. Objetivos	6
4. Metodología	7
5. Resultados y Discusión	9
5.1. Análisis de energías orbitales	9
5.2. Función de transmisión	12
6. Conclusiones	14
Anexos	16
A. Perfiles de transmisión	16
Bibliografía	23

Capítulo 1

Introducción

El estudio de las propiedades electrónicas y conductoras de los cables moleculares (MW, *por sus siglas en inglés*) tanto de manera experimental como teórica, ha sido esencial para el desarrollo, el diseño y la optimización de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños.¹

Los conductores cuyas dimensiones son intermedias a sistemas microscópicos y macroscópicos son denominados *mesoscópicos* los cuales pueden estar constituidos por fragmentos metálicos, orgánicos o bien, ambos.

La conductancia (G) de un material es directamente proporcional a sus dimensiones transversales (W) e inversamente proporcional a su longitud (l). Matemáticamente:

$$G = \sigma \frac{W}{l} \quad (1.1)$$

Donde la constante σ es una propiedad intensiva del material denominada conductividad. ¿Cuán pequeñas pueden ser W y/o l antes de que el comportamiento clásico falle? Esto a dado pie a diversos modelos para la evaluación de los sistemas cuyo comportamiento queda fuera del límite clásico.²

Diversos estudios han centrado su atención en cables moleculares constituidos por moléculas con un alto grado de conjugación.³ Ejemplo de ello son los poliinos ($\mathbf{R}(-\mathbf{C} \equiv \mathbf{C}-)_n\mathbf{R}$) cuya estructura electrónica con alta conjugación π predice de manera teórica altos valores de conductancia. Adicionalmente, se ha reportado que la inserción de un fragmento organometálico (usualmente complejos de rutenio) a manera de dopaje dentro del cable molecular mejora el rendimiento de la conductancia de estos sistemas.^{4,5}

Por otra parte, los *cumulenos* ($\mathbf{R} > (\mathbf{C} = \mathbf{C})_n < \mathbf{R}$), otras entidades constituidas por carbonos *sp*, debido a sus predicciones de estructura electrónica,⁶⁻⁸ han sido considerados como entidades conductoras. A pesar de las diversas estrategias sintéticas propuestas para la síntesis de los MW de carbinos⁴ y los éxitos alcanzados en la inserción del dopaje,^{9,10} su aplicación en el estudio de los cables moleculares no ha sido desarrollado de manera amplia debido principalmente a que la preparación de una cadena constituida únicamente por átomos de carbono resulta ser un sistema muy inestable en condiciones normales.⁴

El presente proyecto plantea el estudio de la estructura electrónica y las funciones de transmisión de sistemas cumulénicos bajo distintas condiciones como la variación del fragmento terminal de la molécula, así como la inserción de un dopaje organometálico con el fin de establecer criterios asociados a estas modificaciones en las propiedades conductoras del cable molecular.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Cumulenos como candidatos a conductores moleculares

La naturaleza polimérica del carbono fue primeramente puntualizada por Mendeleiev quien escribió: “Las moléculas del carbón, grafito y diamante son muy complicadas y los átomos de carbono exhiben la capacidad de unirse en forma de moléculas muy complejas. Ninguno de los elementos posee una habilidad tan complicada y extensa como la que presenta el carbono”.¹¹

En los últimos 30 años las nanoestructuras de carbono han jugado un papel trascendental en el desarrollo de la electrónica molecular, la nanociencia y la nanotecnología.¹

La existencia de los carbinos ha sido materia de controversia en las últimas décadas. De acuerdo con diversos autores^{4,10-18} el carbino se define como el arreglo lineal unidimensional e infinito de átomos de carbono *sp*. Se han propuesto dos posibles estructuras: el α -carbino o bien “poliino”, que es la estructura con enlaces C-C sencillos y triples alternados. Por otra parte, el β -carbino, “policumuleno” o simplemente cumuleno, denota a una cadena caracterizada por dobles enlaces C-C.^{4,16} Considerando la estructura infinita, dos arreglos de átomos de carbono dentro de una celda unitaria son posibles.

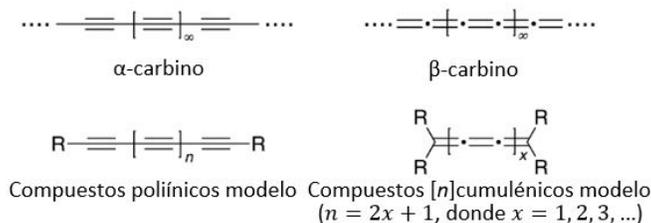


Figura 2.1: Compuestos modelo para carbinos, poliinos y cumulenos. (Wedinger, 2017)

La estructura cumulénica puede modelarse como un cristal unidimensional de celda unitaria con una unidad de carbono, mientras que para el poliino, la celda unitaria contiene dos unidades de carbono. Para el primero, se esperaría un comportamiento metálico puesto que la banda de conducción está medianamente llena (un átomo de carbono contribuye con un electrón por cada orbital $2p$). En los poliinos, la banda de valencia está completamente llena por electrones mientras que la banda de conducción, abierta en los límites de la celda de Brillouin está vacía promoviendo un comportamiento semiconductor.^{12,19,20} Diversos estudios^{4,6,8,18,21,22} han señalado el interés por la síntesis,^{4,23} la caracterización de la estructura electrónica^{3,14,15,17,24-26} y la influencia de la longitud, los grupos terminales, la estructura del oligómero mismo, y distintas estrategias físicas y químicas^{7,9,27-29} para el estudio de los cumulenos y su posible implementación en electrónica molecular; no obstante la más grande limitación es que la reactividad incrementa dramáticamente con la longitud de la cadena. Hasta la fecha, el [9]cumuleno es el arreglo más grande que se ha logrado sintetizar.⁴ Aunado a lo anterior, los pocos estudios experimentales realizados a los derivados cumulénicos muestran un comportamiento electrónico que se desvían del de un conductor ideal, sin embargo los estudios teóricos sugieren propiedades importantes que los hace candidatos oportunos como sistemas conductores.^{8,13} En general, los datos tanto teóricos como experimentales muestran que la estructura oligo/polínica es más estable que la equivalente estructura cumulénica. Esto fue inicialmente predicho por Karpfen en 1979 para los carbinos usando cálculos HF. Una distorsión de Peierls^a favorece la estructura electrónica del poliino con una alternación de enlaces lo que produce un

^aUna distorsión de Peierls o transición de Peierls es una distorsión de la red periódica de un cristal unidimensional. Las posiciones atómicas

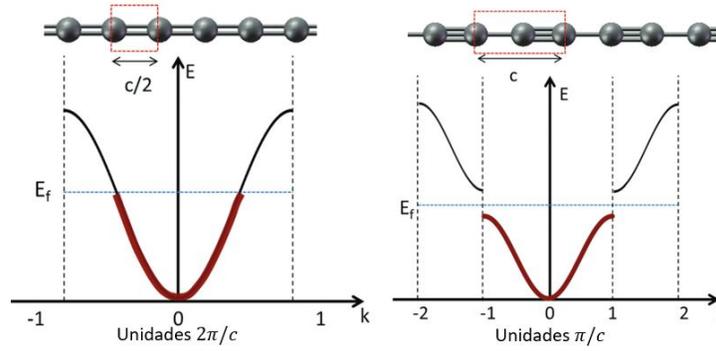


Figura 2.2: Esquema de los dos posibles arreglos infinitos de los carbonos con la correspondiente estructura de bandas. La ocupación de las bandas revela el carácter metálico y semiconductor de los cumulenos y polininos, respectivamente. (Casari, 2016)

band gap abierto que sugiere un comportamiento semiconductor.¹⁰

En los trabajos discutidos por Wedinger & Tykewinski⁴ y Bryce¹⁰ señalan que las características principales que presentan los cumulenos son el hecho de que a medida que incrementa la longitud del oligómero, las propiedades de transporte mejoran, fenómeno que revierte el concepto clásico; la incorporación de grupos terminales^{17, 21, 22, 30–32} y la inserción de posibles dopajes^{5, 33–39} sobre todo en los equivalentes polínicos estables, sugieren alternativas para el estudio de los cumulenos como sistemas de interés.

Para sistemas constituidos únicamente por átomos de carbono, se ha reportado^{10, 12} como máximo de conductancia accesible $2G_o$ ^b cuya variación es debida principalmente a la naturaleza de los fragmentos terminales,⁴⁰ la longitud de la cadena de carbonos^{6, 27} y si ésta es un cumuleno par o impar.^{24–26, 32, 41}

Actualmente los resultados de las investigaciones han revelado que la distorsión de Peierls y el eventual desvío del valor de alternación de longitudes de enlace (BLA, por sus siglas en inglés) no son significativos en sistemas de cadena corta; en este régimen, la desviación es más bien debida a la elección del fragmento terminal del cable molecular lo que también ha sido modulado con la incorporación de fragmentos organometálicos para los cuales se han reportado^{5, 38, 39} conductancias del orden de $12 \times 10^{-4}G_o$ mientras que las contrapartes de carbono reportan entre $4 - 5 \times 10^{-4}G_o$.

2.2. El método NEGF como herramienta en electrónica molecular

El transporte en dispositivos electrónicos moleculares es diferente respecto a sistemas semiconductores mesoscópicos en dos principales aspectos: (1) el efecto de la estructura electrónica y (2) el efecto en las interfases con los contactos.⁴² El formalismo de la función de Green de no equilibrio (NEGF, por sus siglas en inglés) ha mostrado ser una aproximación formal y rigurosa para estudiar el fenómeno de transporte cuántico en sistemas donador-puente-receptor (DBR, por sus siglas en inglés)^c, donde los segundos han sido caracterizados como regiones activas conectadas a reservorios de electrones o “electrodos” no interactuantes. Para estos, en el límite coherente, se reduce el tratamiento a la familiar teoría de Landauer (ec. (1.1)) para transporte mesoscópico.²

Matemáticamente, la función de Green es una alternativa para hallar la solución de una ecuación diferencial de la forma $L[y] = f$ con L como operador diferencial lineal, f una función conocida y y la solución buscada. Comúnmente las condiciones a la frontera del problema son las que condicionan el uso de la función de Green, como lo es el caso de la presencia de una perturbación o discontinuidad de la solución en las cuales se propone que la solución de Green existe y tiene la forma:

$$g(x, \xi) = \begin{cases} \frac{y_1(\xi)y_2(x)}{W(\xi)} & a < \xi < x \\ \frac{y_1(x)y_2(\xi)}{W(\xi)} & x < \xi < b \end{cases} \quad (2.1)$$

Donde y_1 y y_2 son las soluciones homogéneas del problema, W el Wronskiano del mismo.⁴³ y ξ es el punto u origen de la “perturbación” donde la solución no es continua. Para un cable molecular unidimensional con potencial constante u_o sometido

oscilan y por lo tanto, el orden del cristal se “rompe”.

^b $G_o = 77.3\mu S = 2e^2/h$, se conoce como *quantum* de conductancia.

^cUn modelo DBR está constituido principalmente por electrodos o *clusters* de un material conductor (generalmente fragmentos de oro) los cuales funcionan como terminales o electrodos entre los cuales es colocada una molécula de interés.

a una perturbación S la ecuación de Schrödinger del sistema toma la forma:

$$\left[E - u_o + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \Psi = S \quad (2.2)$$

Note que los términos entre corchetes permiten definir $G = \left[E - u_o + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right]^{-1}$. Definiendo entonces a la función de Green como la solución de (2.2) cuando S es modelado como una función δ que representa el punto de origen de la perturbación se obtiene la forma asociada:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right] g(x|x_o, k) = \delta(x - x_o) \quad (2.3)$$

Análogamente para el sistema DBR se puede obtener un modelo matemático como (2.2). El problema de valores propios general se puede expresar como:

$$\sum_k (ES_{ik} - H_{ik}) \Psi = S \quad (2.4)$$

Se puede mostrar⁴² que la función Ψ se relaciona con g mediante la relación:

$$g = \sum_{\mu}^{\infty} \frac{\Psi_{\mu} \Psi_{\mu}^*}{E - \epsilon_i} \quad (2.5)$$

Además, desarrollando la función de onda en términos de un conjunto finito de funciones orbitales locales:

$$\Psi_{\mu} = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \phi_i \quad (2.6)$$

Sustituyendo (2.6) en (2.5) se obtiene:

$$g_{ij} = \sum_{\mu}^N \frac{c_{\mu i} c_{\mu j}^*}{E - \epsilon_i} \quad (2.7)$$

De manera que el problema a resolver es:

$$\sum_k^N (ES_{ik} - H_{ik}) g_{kj} = \delta_{ij} \quad (2.8)$$

Este problema es una ecuación matricial que involucra funciones orbitales centradas alrededor de cada átomo del sistema molecular, lo que permite dividir al modelo DBR en tres partes: el electrodo izquierdo (L), el derecho (R) y la “molécula extendida” (M). La solución de interés particular toma la forma:

$$\begin{pmatrix} ES_{LL} - H_{LL} & ES_{LM} - H_{LM} & ES_{LR} - H_{LR} \\ ES_{ML} - H_{ML} & ES_{MM} - H_{MM} & ES_{MR} - H_{MR} \\ ES_{RL} - H_{RL} & ES_{RM} - H_{RM} & ES_{RR} - H_{RR} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} g_{LL} & g_{LM} & g_{LR} \\ g_{ML} & g_{MM} & g_{MR} \\ g_{RL} & g_{RM} & g_{RR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & I_{MM} & 0 \\ 0 & 0 & I_{RR} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Donde se obtiene

$$G_{MM} = [\mathbf{E}\mathbf{S}_{MM} - \mathbf{H}_{MM} - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1} \quad (2.10)$$

Con \mathbf{S} siendo la matriz de traslape y Σ_1 y Σ_2 son las llamadas *energías propias*:

$$\Sigma_1 = (ES_{ML} - H_{ML})g_{LL}(ES_{LM} - H_{LM}) \quad y \quad \Sigma_2 = (ES_{MR} - H_{MR})g_{RR}(ES_{RM} - H_{RM}) \quad (2.11)$$

Note que los términos en paréntesis describen el acoplamiento de la molécula con los electrodos, mientras que las funciones de Green involucradas son individuales para cada uno de ellos.⁴⁴

Finalmente, se obtiene la función de transmisión $T(E)$ que es una medida de la probabilidad de que una transferencia de carga se lleve a cabo entre los electrodos y la molécula, que está dada por:⁴⁵⁻⁴⁸

$$T(E) = Tr[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)] \quad (2.12)$$

Donde los superíndices A/R se refieren a la función de Green avanzada o retardada^d Con:

$$\Gamma_{L/R}(E) = i[\Sigma_{L/R}^R - \Sigma_{L/R}^A] \quad (2.13)$$

Una vez determinada la función de Green y eventualmente la función de transmisión, es posible estimar la conductancia del sistema mediante la aproximación de Landauer-Bütikker:²

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (2.14)$$

^dSe utiliza esa convención para referirse a una perturbación que se aleja del punto de origen o que se aproxima a él, respectivamente. Matemáticamente, se traduce en las dos soluciones posibles de la ecuación diferencial.

2.2.1. NEGF+DFT

De acuerdo a la partición del sistema DBR, es preciso obtener el Hamiltoniano de la molécula extendida H_M y la de los contactos de Oro H_L y H_R . El primer paso es estimar la matriz de Fock para los electrodos los cuales se modelan como un bulto semi-infinito y el proceso corre bajo la aproximación de enlace fuerte (*tight binding*).^{19,49,50} Las funciones obtenidas servirán como *guess* para las funciones de Green de “superficie” que son los fragmentos que están dentro de la “molécula extendida” (H_{LM} y H_{RM}).

Posteriormente, se genera un *guess* de la molécula extendida, mediante un cálculo de punto simple para estimar un primer conjunto de funciones de Fock (H_M) y así finalmente evaluar la función de Green total. De manera general, las funciones de Green resultantes se pueden involucrar en un campo auto-consistente modificado:

1. Son estimadas las energías propias Σ_i de los contactos de Au.
2. Se determina el Hamiltoniano molecular con un cálculo de punto simple.
3. Se produce el cálculo de la función de Green total
4. La función solución permite calcular la matriz de densidad del sistema y se puede iniciar un nuevo ciclo de convergencia. Cuando los electrodos son de la misma naturaleza, la matriz de densidad se estima como:

$$\rho = -\frac{1}{\pi} \int d\varepsilon \text{Im}[G(\varepsilon)]f(\varepsilon, \mu) \quad (2.15)$$

Donde f es la función de distribución de Fermi.

Una de las principales ventajas de la implementación de la teoría de los funcionales de la densidad es el menor costo computacional en la estimación de las funciones iniciales y la reincorporación al ciclo de convergencia. Además, el cálculo de las energías propias de los contactos se puede llevar a cabo una única vez al inicio del proceso lo que reduce el costo computacional de manera significativa.

Sin embargo, DFT involucra el cálculo de potenciales de Hartree los cuales toman en cuenta la polarización estática, no obstante, no logra describir los efectos de polarización que ocurren en distribuciones de carga como las que ocurren durante un transporte,⁴⁹ Adicionalmente, para el cálculo DFT, el potencial impuesto en cada ciclo de convergencia que es justamente lo que lleva al sistema fuera del equilibrio, únicamente puede involucrarse de manera perturbativa; por tanto, el uso del formalismo DFT con la probable excepción de su extensión dependiente del tiempo, solamente puede tomarse como una aproximación cualitativa⁴²

Capítulo 3

Objetivos

Una vez planteado el contexto en el que se sitúa la electrónica molecular y la promesa de los carbinos como conductores moleculares, se puede plantear como objetivo general el estudio de la corriente electrónica a través de la función de transmisión de una serie de cumulenos dentro de un sistema DBR sujeta a distintas variables como lo son la inserción de fragmentos organometálicos dentro del arreglo molecular así como la modificación de los fragmentos terminales de la cadena de carbonos con la finalidad de proponer condiciones estructurales adecuadas para la oportuna participación de estos alótropos en la electrónica molecular.

Tal objetivo involucra los siguientes objetivos particulares:

- Llevar a cabo el cálculo de optimización de geometría y frecuencias en fase gas de los cables moleculares propuestos con y sin dopaje (ver figura 4.1) bajo el nivel de teoría M06/Def2TZVP en el software *Gaussian 16*.
- Generar el cálculo de la función de transmisión de las estructuras previamente optimizadas mediante el método NEGF en el software *ADF 2019*.
- Estudiar los perfiles de transmisión generados en conjunto con un análisis orbital para evaluar las características electrónicas que subyacen en el fenómeno del transporte electrónico.
- Evaluar las características estructurales como la alternación en las longitudes de enlace de las moléculas en fase gas con el propósito de relacionar las influencias de la disposición espacial de las especies con su actividad conductora.

Capítulo 4

Metodología

Como se mencionó en la sección anterior, la primera etapa de este estudio consiste en la optimización de geometría y cálculo de frecuencias en el software *Gaussian 16* con el nivel de teoría M06/Def2TZVP. M06 puede ser clasificado como un funcional híbrido meta-GGA y ha mostrado tener un buen desempeño en cálculos de esta naturaleza tanto para elementos del grupo principal como para sistemas organometálicos utilizando el 27% del intercambio HF.⁵¹

En lo que respecta a la base, es un conjunto triple ζ polarizado *full electron* adecuada para el tipo de cálculos llevados a cabo. A pesar de incorporar elementos de transición donde los efectos relativistas como el acoplamiento espín-órbita cobran un significado más sensible, este se logra compensar mediante el uso de esta base.

Las estructuras propuestas (ver figura 4.1) están basadas en grupos terminales reportados de manera experimental.⁴ Tales fragmentos fueron incorporados a la forma general del [3]cumuleno que es la base del estudio (ver figura 4.1). Así mismo, el dopaje propuesto está basado en los estudios de Pirio,³⁵ Rigaut³⁶ y colaboradores, donde se utiliza un átomo de Ru(VI) (d^2) incorporado a la cadena de carbonos manteniendo la valencia de los mismos así como el uso del ligante *bis*-(difenilfosfin)-etano (dppe) para completar el conteo de electrones. En este trabajo se sustituyeron los grupos fenilo de este ligante por átomos de hidrógeno para reducir el costo computacional del procedimiento (ver figura 4.2).

Una vez terminada la optimización, la estructura optimizada se incorpora al sistema DBR mediante el uso de la interfaz gráfica de usuario del paquete del *Amsterdam Modeling Suite* para el cálculo de transmisión de corriente electrónica en el software *Amsterdam Density Functional* en su versión 2019. El sistema DBR se esquematiza en la figura 4.3. Este cálculo cuenta con cuatro etapas principales: (1) Optimización de geometría de las terminales de Au, (2) Cálculo de las energías propias (ver sección 2.2.1) de las terminales, (3) cálculo de punto simple del puente molecular y finalmente (4) cálculo de las funciones de transmisión del sistema DBR mediante el método NEGF.

Para la primera etapa se utiliza una celda unitaria FCC de Au (111) usando un funcional LDA con una base *SZ* y con la aproximación regular a orden cero (ZORA, por sus siglas en inglés). En la siguiente etapa, se determina el hamiltoniano de estado fundamental obtenido en la etapa anterior mediante la aproximación de enlace fuerte con la finalidad de calcular las energías propias de los contactos. Posteriormente, el cálculo de punto simple de la molécula se lleva a cabo con el mismo funcional LDA y con una base tipo Slater triple zeta. *ADF* se refiere a esto como *Alignment*.

Finalmente el cálculo de la función de transmisión $T(E)$ se lleva a cabo mediante el método NEGF la cuál es ajustada a calculase de -0.5 a 0.0 eV respecto a la energía de Fermi de la molécula la cual es estimada como la media aritmética de la energía los orbitales HOMO-LUMO.⁴⁹

Se lleva a cabo además un análisis orbital comparativo en fase gas de las energías orbitales de las especies estudiadas y la energía de Fermi reportada para el Au (-5.53 eV) para estimar el mecanismo de transporte por el cual sucede la transmisión de carga. Los orbitales moleculares se graficaron a un isovalor de 0.02 en el software *Avogadro*.

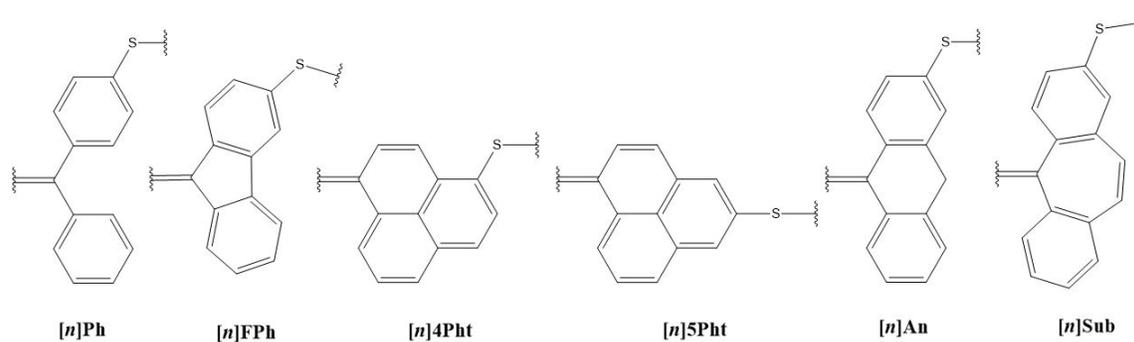


Figura 4.1: Grupos terminales estudiados en este trabajo

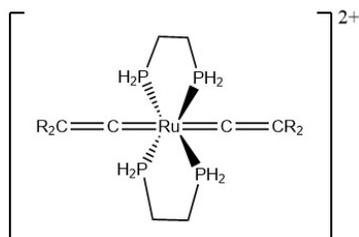


Figura 4.2: Dopaje utilizado en este trabajo



Figura 4.3: Sistema donador-puente-receptor para cálculo de transmisión mediante el método NEGF. Las terminales de oro utilizadas en el cálculo y mostradas de forma bidimensional en la figura son en realidad estructuras tridimensionales entre las cuáles es ajustada la molécula de interés

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Análisis de energías orbitales

En la teoría del transporte electrónico, se han propuesto dos principales mecanismos mediante los cuales se puede llevar a cabo el transporte de carga. Cuando el LUMO del puente es significativamente más alto en energía respecto a los orbitales del donador, el electrón es transferido en un paso único y coherente hacia receptor. Esto es usualmente descrito como *superintercambio*. En cambio, si la energía del LUMO es accesible para los electrones provenientes del donador, la transferencia de carga es medida por la estructura electrónica del cable molecular. A esto se le conoce como *salto de carga*.⁵² A continuación se exponen las energías de los orbitales frontera de los casos de estudio.

Especie	[n]Ph	[n]FPh	[n]4Pht	[n]5Pht	[n]An	[n]Sub
LUMO+3	-2,51	-3,07	-2,26	-5,41	-2,17	-2,67
LUMO+2	-2,52	-3,07	-2,82	-5,46	-2,30	-3,47
LUMO+1	-4,13	-4,66	-4,15	-5,46	-3,82	-3,69
LUMO	-5,47	-5,72	-4,83	-5,46	-5,05	-4,05
HOMO	-5,52	-5,77	-5,15	-5,48	-5,16	-4,44
HOMO-1	-5,52	-5,77	-5,15	-5,51	-5,17	-4,76
HOMO-2	-5,85	-6,07	-5,53	-5,52	-5,47	-6,07
HOMO-3	-6,58	-6,68	-5,85	-5,54	-6,07	-6,08
Nivel de Fermi	-5,49	-5,75	-4,99	-5,47	-5,11	-4,24

Tabla 5.1: Energías (eV) de los orbitales frontera del [3]cumuleno con los distintos fragmentos terminales sin dopaje en fase gas.

De acuerdo con lo discutido previamente, lo mostrado en la tabla 5.1 y comparando con nivel de Fermi reportado para el Au (-5.53 eV), cuando el fragmento organometálico aún no es incluido en el cable molecular, los [3]cumulenos más próximos en energía al E_f del Au son [n]Ph, [n]FPh y un poco más elevado pero próximo, [n]5Pht. Esto sugeriría que en estas especies el mecanismo por el cual sucedería el transporte es el salto de carga. Por otra parte, para las especies con una mayor diferencia energética ([n]4Pht, [n]An y [n]Sub) se puede sugerir que llevan a cabo el transporte de carga mediante superintercambio.

Especie	[n]Ph	[n]FPh	[n]4Pht	[n]5Pht	[n]An	[n]Sub
LUMO+3	-2,73	-2,70	-2,72	-3,05	-3,33	-2,66
LUMO+2	-3,48	-3,54	-3,43	-3,68	-3,50	-3,12
LUMO+1	-3,89	-3,76	-3,61	-3,89	-3,95	-3,27
LUMO	-3,97	-4,07	-3,72	-4,07	-5,40	-4,01
HOMO	-4,13	-4,15	-4,11	-4,38	-5,57	-4,11
HOMO-1	-4,13	-4,16	-4,15	-4,45	-5,69	-4,12
HOMO-2	-4,35	-4,36	-4,26	-4,53	-6,04	-4,29
HOMO-3	-4,37	-4,38	-4,31	-4,59	-6,39	-4,43
Nivel de Fermi	-4,05	-4,11	-3,92	-4,23	-5,48	-4,06

Tabla 5.2: Energías (eV) de los orbitales frontera del [3]cumuleno con los distintos fragmentos terminales con dopaje en fase gas.

Una vez que el fragmento organometálico es incluido en el cable molecular, la gran mayoría de sistemas incrementan su energía orbital, a excepción de [n]An para el cual disminuye respecto a su forma no dopada. Esta disminución permitiría el transporte de carga mediante el mecanismo de salto de carga mientras que para el resto, la incorporación del dopaje y el eventual aumento en energía, los harían acreedores de transporte de carga mediante el mecanismo de superintercambio.

Realizando un análisis de la disposición espacial de los orbitales moleculares (Ver figuras 5.1 y 5.2), la participación del fragmento terminal rige el comportamiento electrónico del sistema. De acuerdo con los estudios realizados por Yoshizawa y colaboradores,⁴⁰ las contribuciones de los orbitales moleculares frontera a la “probabilidad de transmisión” depende en gran medida de su simetría que a su vez, es altamente dependiente de la naturaleza del fragmento terminal, lo que genera los llamados *canales de transmisión*. Con base en esta premisa, los orbitales frontera de [n]Ph, [n]FPh y [n]5Pht presentarían las operaciones de simetría adecuadas para que, aunado a la semejanza en energía orbital de los reservorios de Au, el transporte electrónico tenga un mejor rendimiento.

¿Qué sucede una vez que se inserta el fragmento organometálico? Con base en los modelos propuestos para los carbinos y dada la naturaleza π del enlace C-Ru, se obtendría una continuidad en la deslocalización de los orbitales moleculares a lo largo de la cadena; sin embargo, esto produciría una naturaleza cumulénica par, que es proclive a orbitales frontera helicoidales; No obstante, la difusividad de los orbitales d que participan en los enlaces π no permitirían que el traslape con los orbitales p de los átomos de C, sea efectivo. Como consecuencia, los orbitales frontera están localizados esencialmente en el fragmento organometálico y a lo largo de la cadena de carbonos, mas no en los fragmentos terminales, lo que dificulta analizar el transporte en términos de los canales de transmisión.

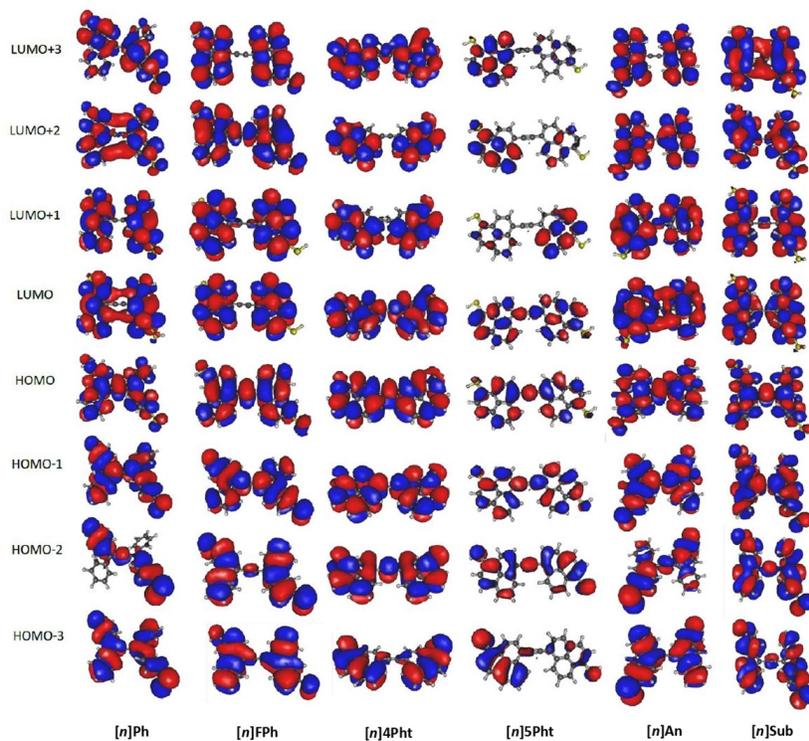


Figura 5.1: Orbitales moleculares frontera de los cables moleculares estudiados sin fragmento organometálico

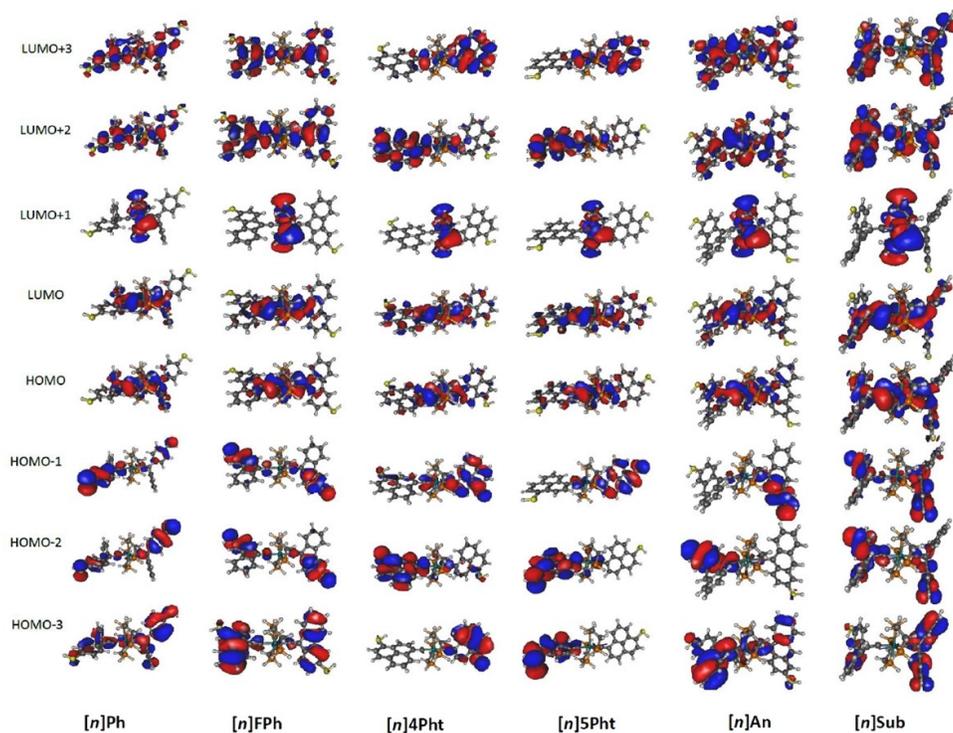


Figura 5.2: Orbitales moleculares frontera de los cables moleculares estudiados con fragmento organometálico

5.2. Función de transmisión

El análisis del comportamiento de la conductancia de los sistemas de estudio se puede llevar a cabo directamente con la revisión de la función de transmisión de acuerdo con la ecuación 2.14. En lo que respecta a la transmisión calculada mediante el método NEGF, el primer estudio a considerar es el de la transmisión a potencial cero, es decir, la transmisión del sistema cuando no se aplica un potencial y por tanto, la solución no es dependiente de este. La Tabla 5.3 muestra los valores de transmisión a potencial cero de las especies de estudio.

El aspecto más importante a discutir es que las transmisiones de los sistemas derivados de cumuleno son cuando menos diez veces más grandes respecto a sus contrapartes poliínicas. Sin embargo, la inserción del dopaje con el fragmento organometálico de rutenio parece atenuar el comportamiento conductor de los cumulenos, pues en la gran mayoría de las entidades estudiadas, se presenta una reducción de la transmisión una vez insertado el dopaje.

En lo que respecta al fragmento terminal, el que presentó mejor desempeño como conductor en condiciones de equilibrio es **[n]Ph**, cuyo valor es consistente con lo reportado previamente por Prasangkit.⁷ Sin embargo, el perfil de transmisión obtenido presenta no es adecuado puesto que los grados de libertad rotacionales de los grupos fenilo promueven dispersión en el transporte.

A pesar de que el resto de los grupos terminales presentan una transmisión relativamente reducida, sus contrapartes poliínicas están al menos diez veces por debajo de estos valores, de acuerdo a los estimados por Tanaka y colaboradores.³⁸

Finalmente, es apreciable la atenuación en el transporte una vez incorporado el fragmento organometálico. Tal efecto es consistente con las premisas sugeridas con el estudio orbital donde la naturaleza del enlace π del fragmento organometálico y la cadena de carbono afecta de manera importante la continuidad de los orbitales y eventualmente el transporte electrónico.

Especie	Sin dopaje	Con dopaje
	$T(E_f) (2e^2/h)$	$T(E_f) (2e^2/h)$
[n]Ph	1.25	0.02
[n]FPh	0.64	0.24
[n]4Pht	0.37	0.20
[n]5Pht	0.33	0.09
[n]An	0.88	0.84
[n]Sub	0.89	0.34
$-(C\equiv C)_2Ru(dppe)_2(C\equiv C)_2$ ³⁹	n.a.	0.02

Tabla 5.3: Transmisión a potencial cero de las especies estudiadas. Ejemplo de transmisión estimada experimentalmente por Tanaka y colaboradores es presentado como referencia

Estudiando el caso fuera del equilibrio donde ahora el perfil de transmisión es dependiente del potencial, se puede llevar a cabo un análisis más a fondo de la responsabilidad de los orbitales moleculares sobre el transporte electrónico en el régimen de potenciales vecinos a la energía de Fermi.

Corrigiendo las energías orbitales respecto al nivel de Fermi de las especies estudiadas una vez generado el sistema DBR, se obtienen los valores presentados en las tablas 5.4 y 5.5.

La importancia de estos valores yace en que permiten hacer un análisis comparativo respecto a los potenciales a los cuales suceden los picos de transmisión^a lo cual permite conocer cuál o cuales son los orbitales moleculares responsables del transporte electrónico en ese régimen de potencial. Los perfiles de transmisión se presentan en el anexo A.

Especie	[n]Ph	[n]FPh	[n]4Pht	[n]5Pht	[n]An	[n]Sub
LUMO+3	2,99	2,68	2,73	0,06	2,94	1,57
LUMO+2	2,97	2,68	2,17	0,02	2,80	0,78
LUMO+1	1,36	1,09	0,84	0,01	1,29	0,55
LUMO	0,03	0,03	0,16	0,01	0,06	0,20
HOMO	-0,03	-0,03	-0,16	-0,01	-0,06	-0,20
HOMO-1	-0,03	-0,03	-0,16	-0,04	-0,06	-0,52
HOMO-2	-0,36	-0,32	-0,54	-0,05	-0,37	-1,83
HOMO-3	-1,09	-0,93	-0,86	-0,07	-0,96	-1,84

Tabla 5.4: Energías relativas al nivel de Fermi (eV) de los orbitales frontera del [3]cumuleno con los distintos fragmentos terminales incorporado al sistema DBR sin fragmento organometálico.

Especie	[n]Ph	[n]FPh	[n]4Pht	[n]5Pht	[n]An	[n]Sub
LUMO+3	1,32	1,41	1,20	1,18	2,15	1,40
LUMO+2	0,57	0,58	0,48	0,55	1,98	0,94
LUMO+1	0,16	0,35	0,30	0,34	1,53	0,79
LUMO	0,08	0,04	0,20	0,16	0,09	0,05
HOMO	-0,08	-0,04	-0,20	-0,15	-0,09	-0,05
HOMO-1	-0,08	-0,04	-0,24	-0,22	-0,21	-0,06
HOMO-2	-0,30	-0,25	-0,34	-0,30	-0,56	-0,23
HOMO-3	-0,32	-0,27	-0,39	-0,36	-0,91	-0,37

Tabla 5.5: Energías relativas al nivel de Fermi (eV) de los orbitales frontera del [3]cumuleno con los distintos fragmentos terminales incorporado al sistema DBR con fragmento organometálico.

Se puede observar que en el régimen de potenciales bajos, los picos de transmisión se vuelven caóticos debido en gran medida a la dispersión. Además, los perfiles de los cables que no incorporan el dopaje comparten picos de transmisión en la cercanía de los -0.2 eV, estos son responsabilidad de los orbitales HOMO y HOMO-1 y presentan una altura importante sobre todo para [n]FPh y [n]Sub, lo que sugiere que la transmisión a potencial cero también tiene contribución de HOMO-1 y no sólo de los orbitales frontera para estos sistemas. Sin embargo, como [n]Sub presenta transmisión en el valor justo de este máximo, es posible que HOMO-1 sea el canal principal de transmisión de este sistema en el equilibrio.

Una vez que el fragmento organometálico es incorporado, los picos de transmisión cerca de -0.2 eV se desplazan hacia valores ligeramente superiores para el caso de los cuatro primeros fragmentos terminales, mientras que para [n]An y [n]Sub, se definen más, sin embargo los picos son de menor intensidad respecto a otros con mayor cercanía a E_f , de hecho, los valores máximos en transmisión se alcanzan más allá de este valor, donde los orbitales desocupados toman trascendencia como receptores de la transferencia de carga.

Finalmente, es notable el incremento en el número de picos una vez que el cable molecular es dopado, lo cual sugiere que los canales de transmisión generados debido a las distintas contribuciones de los orbitales moleculares es más elevada y por tanto, la transmisión es más accesible en distintos regímenes de potencial a diferencia de las especies sin dopaje, las cuales no presentan esta diversidad de picos lo cual está asociado a la carencia de canales de transmisión para ser conductores oportunos fuera del equilibrio.

Es preciso mencionar que la naturaleza del enlace C-Ru es el parámetro más importante en la determinación de la conducción en los cables moleculares conformados por carbono. Mientras que el dopaje parece beneficiar a los sistemas poliínicos, en el caso de los cumulenos, los eventos sugieren una atenuación en las propiedades de conducción.

^aEn sentido estricto, este estudio comparativo se conoce como descomposición de los picos de transmisión a través de la técnica de descomposición por fragmentos, sin embargo, incluye tratamientos que no son llevados a cabo en este trabajo.

Capítulo 6

Conclusiones

De acuerdo con los parámetros evaluados en este trabajo, la consideración de insertar un dopaje organometálico en un sistema cumulénico tiene como implicación la relativa atenuación de la transmisión a potencial cero, fenómeno que sus contrapartes poliínicas presentan de manera inversa; Esto puede ser consecuencia del arreglo electrónico que el centro metálico adquiere bajo la diferente naturaleza de enlace entre carbonos sp^2 o sp^3 , respectivamente; la carga del catión metálico e incluso la esfera de coordinación del mismo, características que pueden mediar su participación dentro del transporte electrónico del sistema. El estudio del enlace C-Ru en el transporte de carga, por ejemplo mediante técnicas basadas en la teoría de átomos en moléculas, pueden abrir el panorama para analizar el papel que juega el centro metálico en las propiedades electrónicas de los carbinos.

Respecto a la transmisión de carga y la eventual conductancia de los grupos terminales evaluados, a excepción del grupo **[n]Ph**, la transmisión a potencial cero, se modificó significativamente. El razonamiento de este resultado sugiere que el transporte electrónico se vuelve más “caótico” a medida que el fragmento terminal se vuelve más complejo, por lo tanto, los canales de transmisión por los cuales se llevan a cabo las transferencias de carga se multiplican, lo que trae como consecuencia una recesión de la actividad de transporte en los sistemas de estudio. La hipótesis inicial y por lo cual se consideraron los grupos funcionales de estudio, fue el papel de la deslocalización electrónica de los anillos que constituyen a los grupos terminales, no obstante, la inclusión de grupos terminales con un mayor grado de deslocalización electrónica, dio como consecuencia una disminución en el transporte de carga que se vió reflejado tanto en la transmisión a potencial cero tanto como en la energía orbital. Un análisis complementario del efecto que tienen los grupos terminales sobre la transmisión, se podría llevar a cabo mediante técnicas como los índices de deslocalización electrónica o el mapeo de la densidad electrónica, que permiten conocer las regiones con mayor concentración de carga y así optimizar la elección de las uniones de los fragmentos terminales y el esqueleto del cable molecular.

Un punto importante a evaluar y que por cuestiones de tiempo no fue posible llevar a cabo en este trabajo, es el incremento en la longitud de la cadena de carbonos, que sería el siguiente paso después de este estudio y el cual es de importancia mayúscula pues como se mencionó inicialmente, la longitud es una variable que modifica de forma significativa las propiedades de conducción.

Adicionalmente, los mecanismos de transferencia de carga sugeridos de acuerdo al estudio energético de los orbitales moleculares, establecen el dominio del salto de carga cuando los cumulenos no son intervenidos con el fragmento organometálico. No obstante, cuando esta intervención se lleva a cabo, la diferencia en energía de los orbitales frontera de los puentes moleculares respecto al nivel de Fermi del Au, sugieren que el mecanismo dominante en la transferencia de carga es el supertintercambio, razón por la cual también se apoya la premisa de la atenuación del potencial al equilibrio.

Una vez comprendidos los parámetros y sus implicaciones en el transporte de carga de los sistemas cumulénicos, se puede establecer el criterio de selección de los mismos de acuerdo a su aplicación en dispositivos unimoleculares. Si se ha de valer de propiedades conductoras, lo oportuno sería incluir fragmentos terminales poco complejos en la estructura así como la supresión de un dopaje. En cambio, si lo que se requiere es moderar las propiedades de conducción, tales efectos son asequibles mediante el uso de fragmentos terminales relativamente complejos o bien, un dopaje como el propuesto en este estudio. Es preciso mencionar que tales características están sujetas a otros factores como la presencia de dispersión debida a las libertades estructurales que presentan los cables moleculares (distintos arreglos espaciales, grados de libertad rotacionales, etc.) la longitud del cable, que de acuerdo a los estudios previos, es promotor de una conducción más efectiva, contrario a lo que se podría pensar en el transporte balístico, pero que experimentalmente se ve limitado por las propiedades reactivas de los cumulenos.

Finalmente, este estudio genera un panorama muy amplio que va desde la validación del método NEGF+DFT como modelo para la descripción del transporte de carga la cual debe partir desde la influencia de la elección de un conjunto base adecuado así como la prueba de diferentes funcionales; la consideración de efectos relativistas como el acoplamiento espín-orbita. Tal

validación no pudo ser llevada a cabo en este trabajo, pero los resultados obtenidos a partir de esta primera aproximación abren la puerta a diferentes aplicaciones en química computacional. Aunado a lo anterior, este trabajo presenta un antecedente para la proposición de diferentes dopajes en cables moleculares así como las posibles pruebas de diferentes esferas de coordinación, siempre tomando en cuenta, y como lo mencionan Suprio Datta y colaboradores,⁴² que este modelo únicamente puede utilizarse como una herramienta cualitativa pues los modelos actuales no precisan del desarrollo teórico suficiente para ser considerado un método robusto en lo que a propiedades electrónicas se refiere.

No cabe duda que el estudio del transporte electrónico es de suma importancia para el desarrollo de la ciencia y la tecnología del futuro. Con los oportunos avances en el área de los nanodispositivos y conductores moleculares quizás, en no mucho tiempo, lo que hoy parece ser muy pequeño podrá derivar en algo mucho más grande.

Apéndice A

Perfiles de transmisión

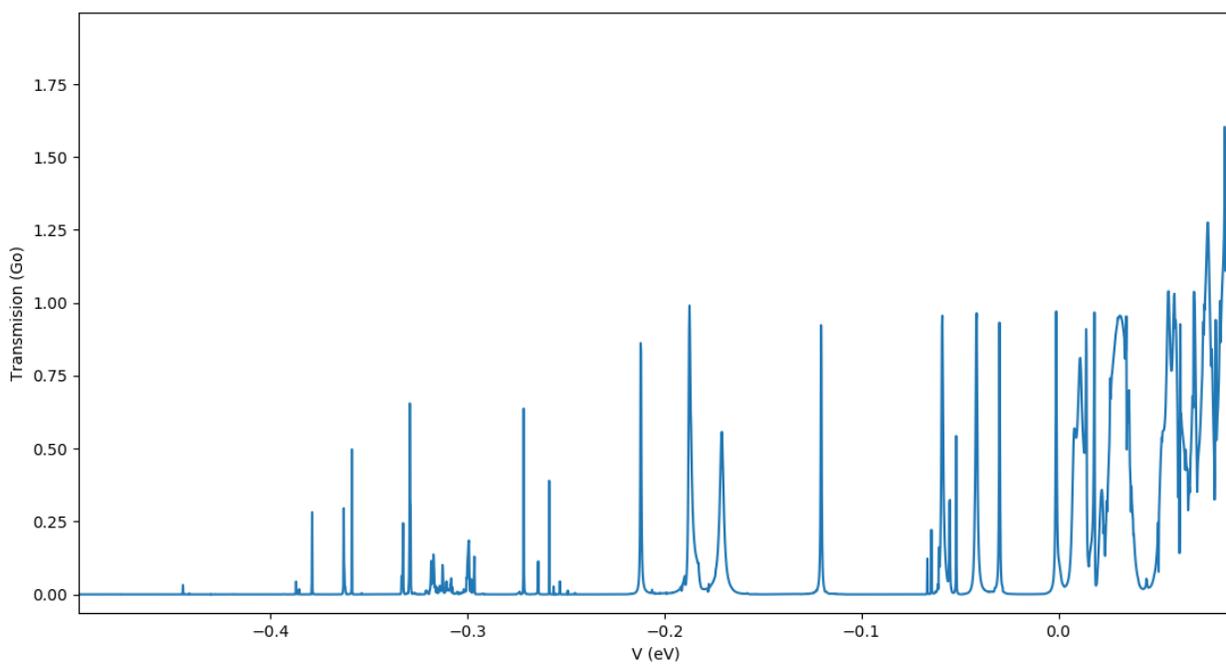
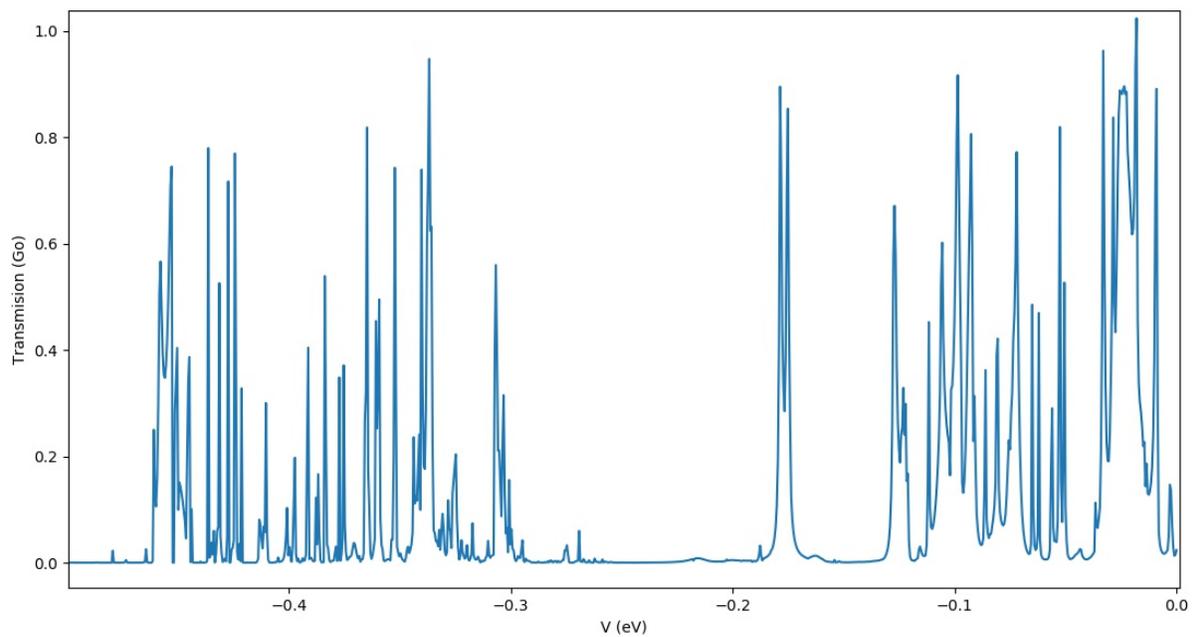
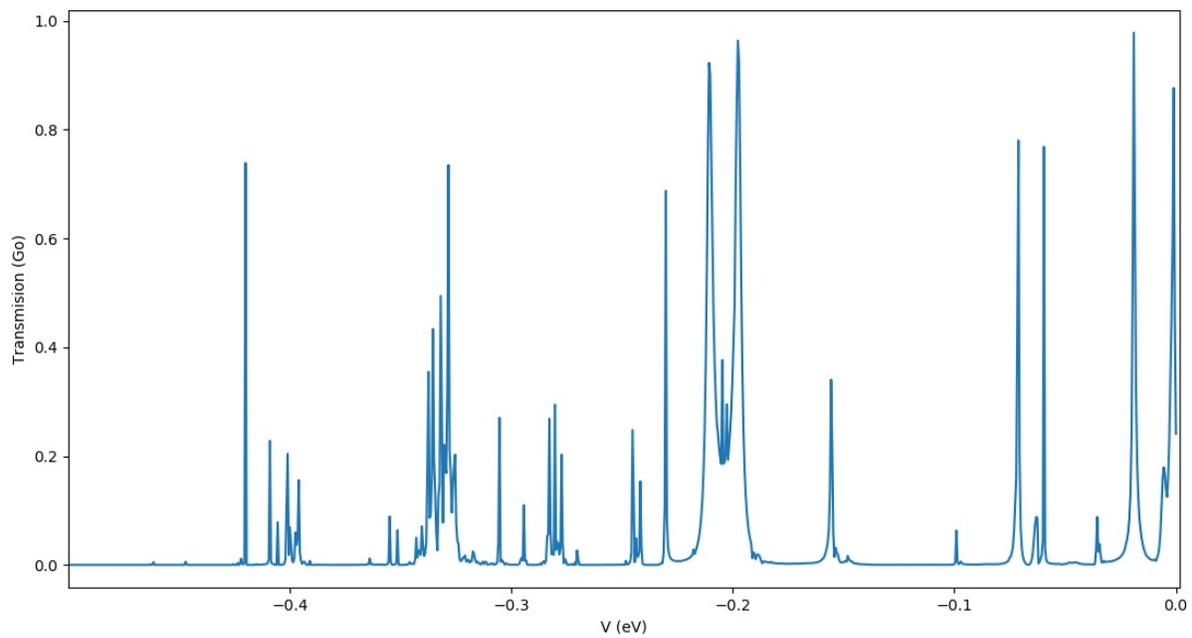


Figura A.1: Perfil de transmisión de $[n]\mathbf{Ph}$ sin fragmento organometálico

Figura A.2: Perfil de transmisión de $[n]\mathbf{Ph}$ con fragmento organometálicoFigura A.3: Perfil de transmisión de $[n]\mathbf{FPPh}$ sin fragmento organometálico

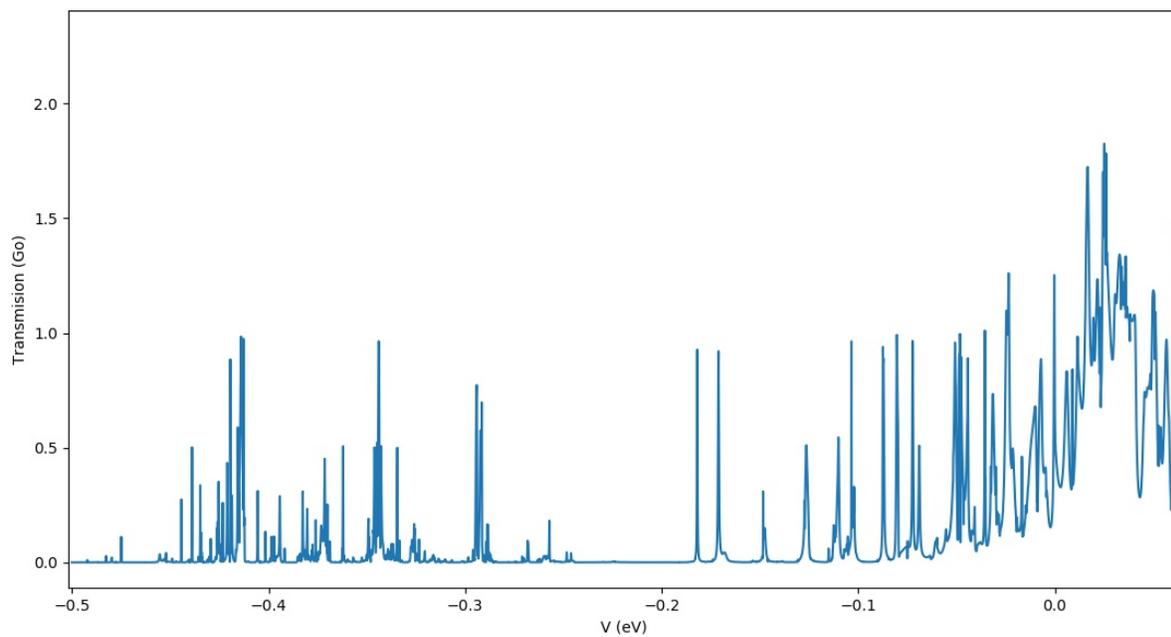


Figura A.4: Perfil de transmisión de [n]FPh con fragmento organometálico

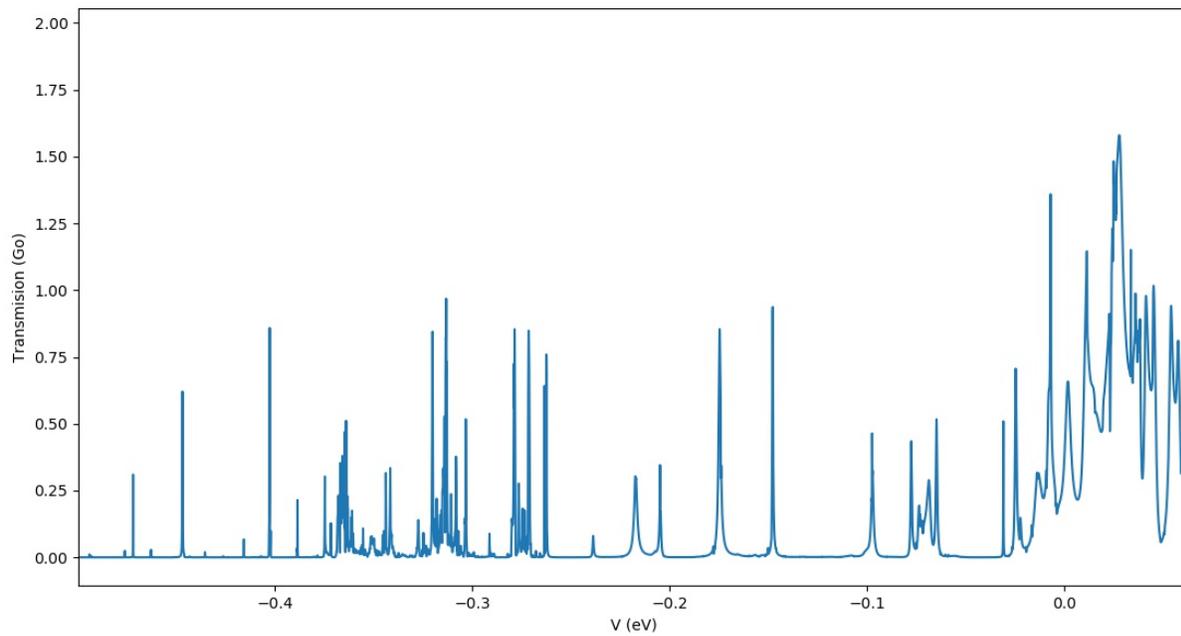
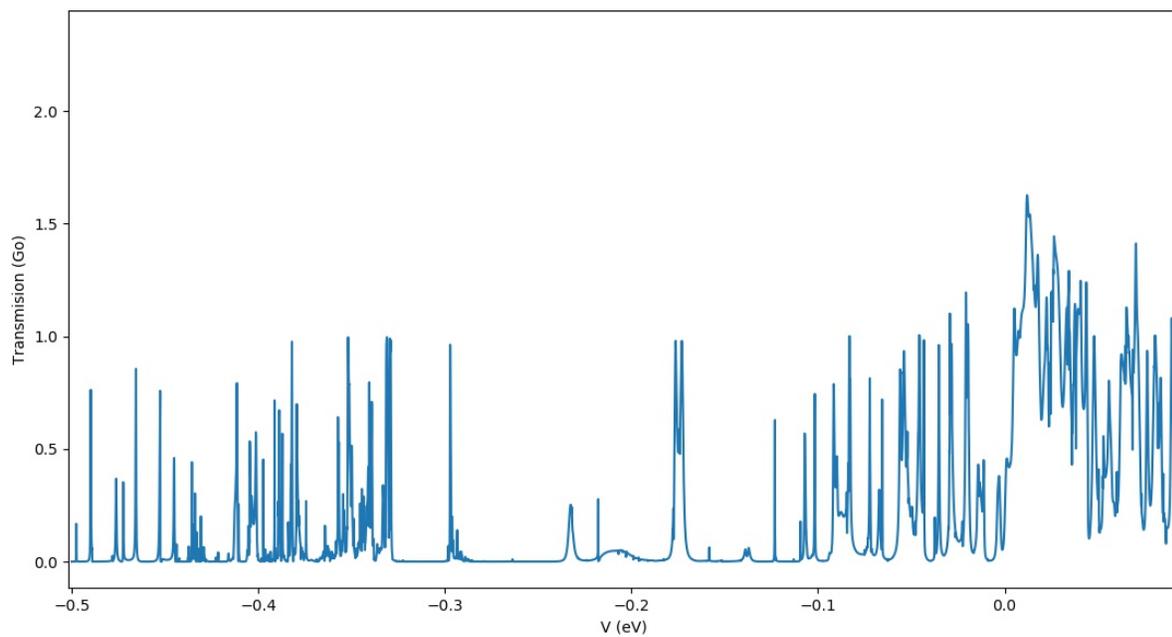
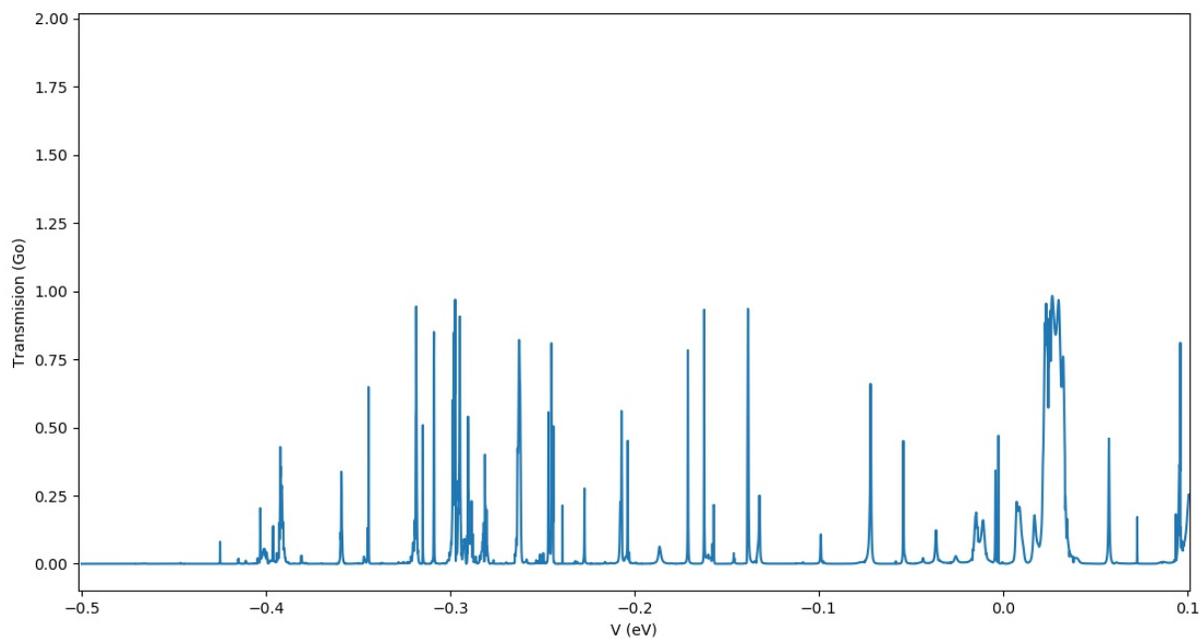
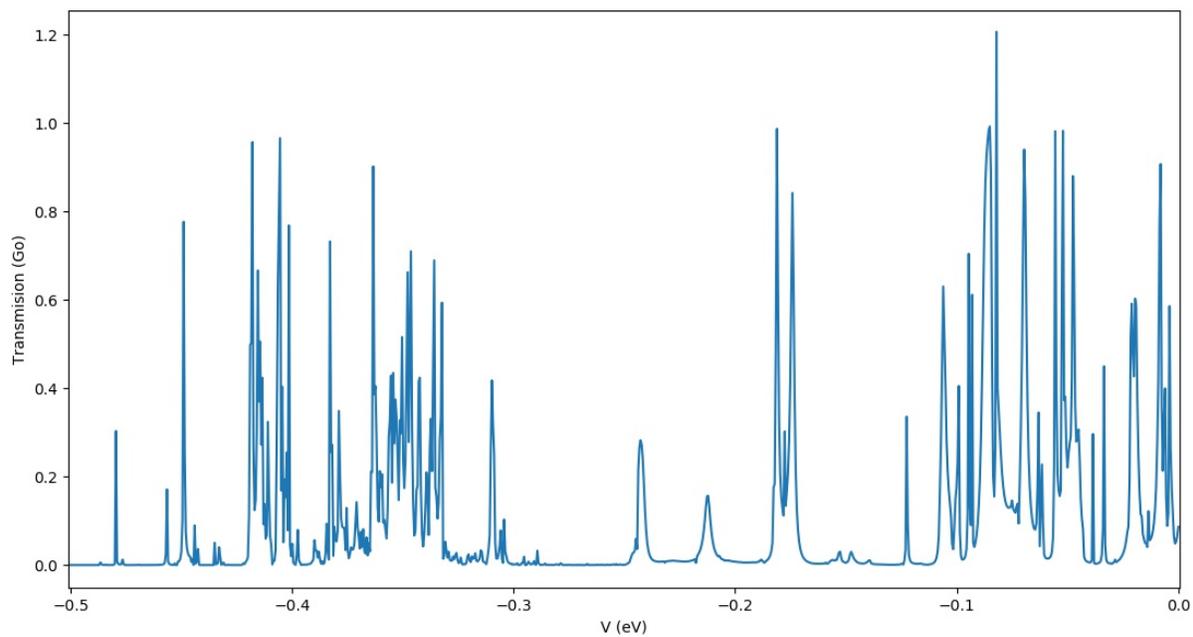
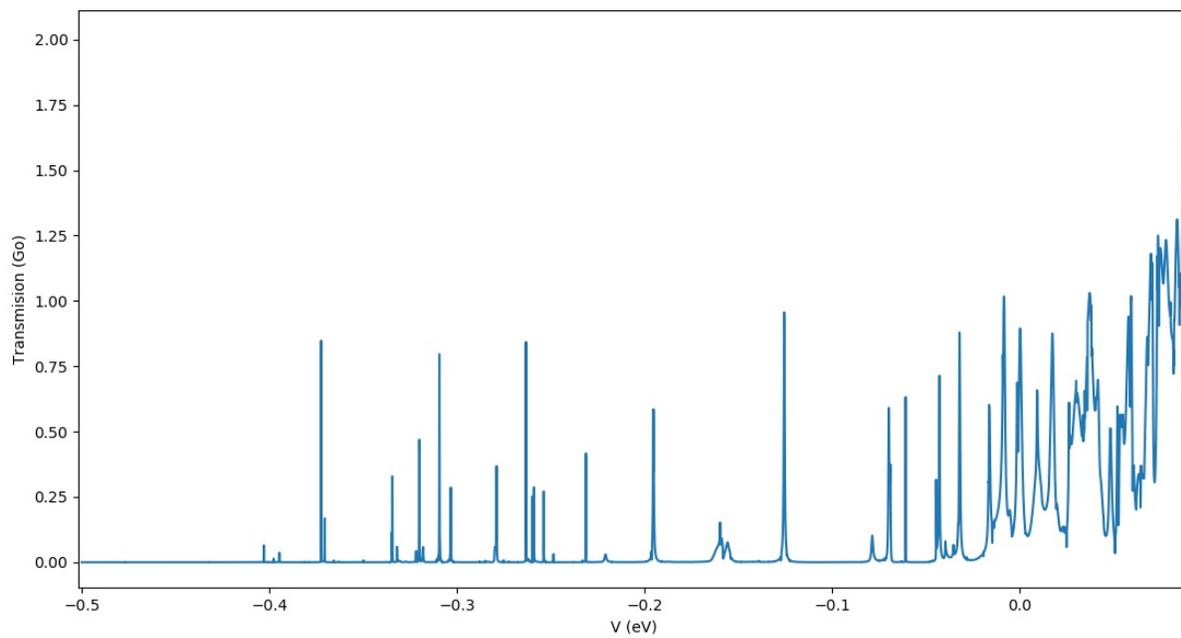


Figura A.5: Perfil de transmisión de [n]4Pht sin fragmento organometálico

Figura A.6: Perfil de transmisión de $[n]4Pht$ con fragmento organometálicoFigura A.7: Perfil de transmisión de $[n]5Pht$ sin fragmento organometálico

Figura A.8: Perfil de transmisión de $[n]5Ph$ con fragmento organometálicoFigura A.9: Perfil de transmisión de $[n]An$ sin fragmento organometálico

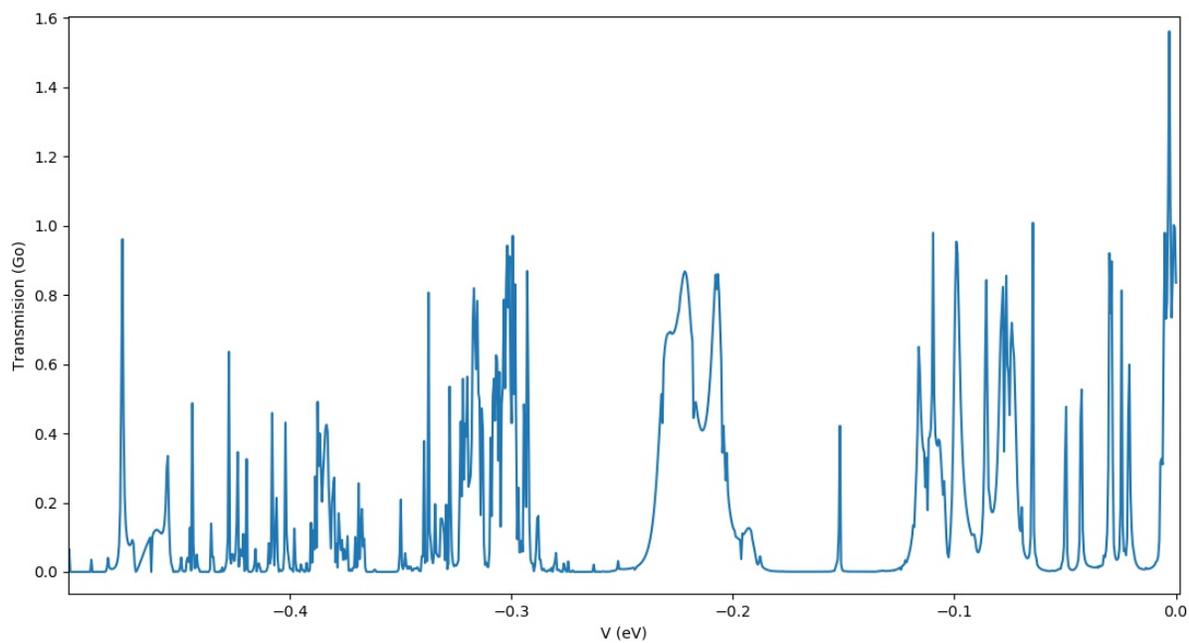


Figura A.10: Perfil de transmisión de [n]An con fragmento organometálico

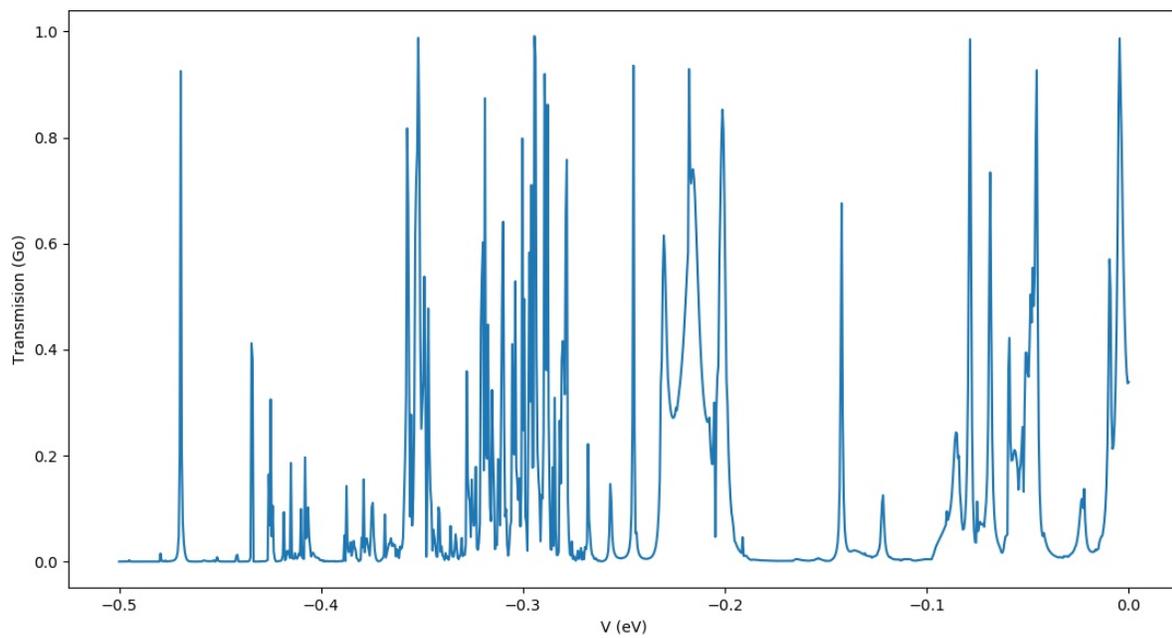


Figura A.11: Perfil de transmisión de [n]Sub sin fragmento organometálico

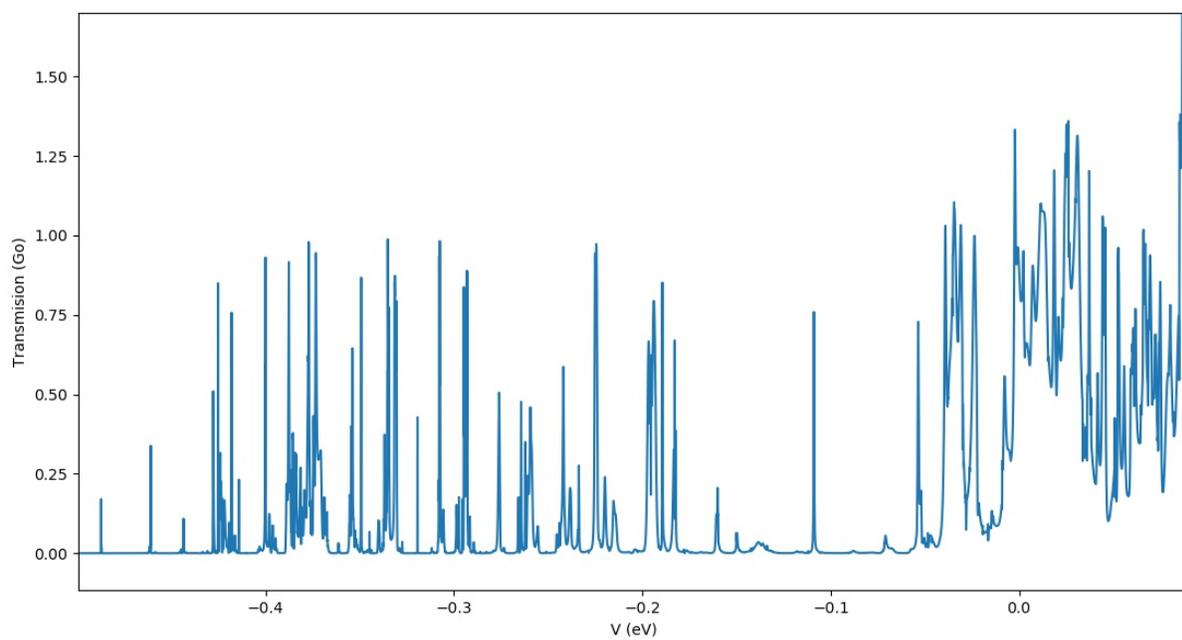


Figura A.12: Perfil de transmisión de $[n]\text{Sub}$ con fragmento organometálico

Bibliografía

- [1] James M. Tour. *Molecular electronics: commercial insights, chemistry, devices, architecture, and programming*. World Scientific, River Edge, N.J., 2003. OCLC: ocm52273781.
- [2] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Micro-electronic Engineering. Cambridge University Press, 1995.
- [3] Ibon Alkorta and Jos Elguero. Polyynes vs. Cumulenes: Their Possible Use as Molecular Wires. *Structural Chemistry*, 16(1):77–79, February 2005.
- [4] Dominik Wendinger and Rik R. Tykwinski. Odd [n]Cumulenes ($n = 3, 5, 7, 9$): Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Accounts of Chemical Research*, 50(6):1468–1479, June 2017.
- [5] Li-Yi Zhang, Ping Duan, Jin-Yun Wang, Qian-Chong Zhang, and Zhong-Ning Chen. Ruthenium(II) as Conductive Promoter to Alleviate Conductance Attenuation in Oligoynyl Chains. *The Journal of Physical Chemistry*, page 21, 2019.
- [6] Yaping Zang, Tianren Fu, Qi Zou, Fay Ng, Hexing Li, Michael L. Steigerwald, Colin Nuckolls, and Latha Venkataraman. Cumulene Wires Display Increasing Conductance with Increasing Length. *Nano Letters*, 20(11):8415–8419, November 2020.
- [7] J. Prasongkit, A. Grigoriev, G. Wendin, and Rajeev Ahuja. Cumulene molecular wire conductance from first principles. *Physical Review B*, 81(11):115404, March 2010.
- [8] José Enrique Barquera-Lozada. How to Bend a Cumulene. *Chemistry – A European Journal*, 26(20):4633–4639, April 2020.
- [9] Tamás Bartik, Weiqing Weng, James A. Ramsden, Slawomir Szafert, Stephen B. Falloon, Atta M. Arif, and J. A. Gladysz. New Forms of Coordinated Carbon: Wirelike Cumulenic C_3 and C_5 sp Carbon Chains that Span Two Different Transition Metals and Mediate Charge Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 120(43):11071–11081, November 1998.
- [10] Martin R. Bryce. A review of functional linear carbon chains (oligoynes, polyynes, cumulenes) and their applications as molecular wires in molecular electronics and optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(33):10524–10546, 2021.
- [11] Sergey E. Evsyukov, Ladislav Kavan, Yu P. Kudryavtsev, Robert B. Heimann. *Carbyne and Carbynoid Structures*. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures 21. Springer Netherlands, 1 edition, 1999.
- [12] C. S. Casari, M. Tommasini, R. R. Tykwinski, and A. Milani. Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties. *Nanoscale*, 8(8):4414–4435, 2016.
- [13] Isaac L. Huidobro-Meezs, Midori Segovia-Poncelis, and José Enrique Barquera-Lozada. The Role of Bulkiness in Haptotropic Shifts of Metal–Cumulene Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(26):4226–4233, September 2016.
- [14] Piermaria Pinter and Dominik Munz. Controlling Möbius-Type Helicity and the Excited-State Properties of Cumulenes with Carbenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(49):10100–10110, December 2020.
- [15] Constantinos Simserides, Andreas Morphis, and Konstantinos Lambropoulos. Hole Transfer in Cumulenic and Polyynic Carbynes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(23):12834–12849, June 2020.

- [16] C. S. Casari and A. Milani. Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires. *MRS Communications*, 8(2):207–219, June 2018.
- [17] A. Milani, A. Lucotti, V. Russo, M. Tommasini, F. Cataldo, A. Li Bassi, and C. S. Casari. Charge Transfer and Vibrational Structure of sp-Hybridized Carbon Atomic Wires Probed by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(26):12836–12843, July 2011.
- [18] Bitao Pan, Jun Xiao, Jiling Li, Pu Liu, Chengxin Wang, and Guowei Yang. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon. *Science Advances*, 1(9):e1500857, October 2015.
- [19] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8th edition, 2005.
- [20] Y.M. Galperin. *Introduction to Modern Solid State Physics*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014.
- [21] Cecilia Coletti, Alessandro Marrone, and Nazzareno Re. Metal Complexes Containing Allenylidene and Higher Cumulenylidene Ligands: A Theoretical Perspective. *Accounts of Chemical Research*, 45(2):139–149, February 2012.
- [22] J Laxmikanth Rao. Qualitative and Quantitative Analysis of Electron Transport in Donor/Acceptor-Heterocycles Connected to Cumulenic Bridge. *Acta Chim. Slov.*, page 9, 2009.
- [23] Nicole Segura Salas. Síntesis de Oligo (fenilén-etinilenos). tesis. *Facultad de Ciencias, Universidad de Costa Rica*, page 55, 2018.
- [24] Marc H. Garner, Roald Hoffmann, Sten Rettrup, and Gemma C. Solomon. Coarctate and Möbius: The Helical Orbitals of Allene and Other Cumulenes. *ACS Central Science*, 4(6):688–700, June 2018.
- [25] Marc H. Garner and Clemence Corminboeuf. Correlation between Optical Activity and the Helical Molecular Orbitals of Allene and Cumulenes. *Organic Letters*, 22(20):8028–8033, October 2020.
- [26] Marc H. Garner, Anders Jensen, Louise O. H. Hyllested, and Gemma C. Solomon. Helical orbitals and circular currents in linear carbon wires. *Chemical Science*, 10(17):4598–4608, 2019.
- [27] Wenjun Xu, Edmund Leary, Songjun Hou, Sara Sangtarash, M. Teresa González, Gabino Rubio-Bollinger, Qingqing Wu, Hatf Sadeghi, Lara Tejerina, Kirsten E. Christensen, Nicolás Agrait, Simon J. Higgins, Colin J. Lambert, Richard J. Nichols, and Harry L. Anderson. Unusual Length Dependence of the Conductance in Cumulene Molecular Wires. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(25):8378–8382, June 2019.
- [28] Sergey Karabanov, Pavel Dyachkov, Dmitry Suvorov, Gennady Gololobov, Dmitry Tarabrin, and Evgeny Slivkin. Influence of Spin-Orbit Coupling on Electronic Structure of Polyynes and Cumulene Carbynes. *MRS Advances*, 1(19):1353–1357, April 2016.
- [29] Nina Sadlej-Sosnowska, Agnieszka Ocios-Bebenek, Jan Cz. Dobrowolski, and Dariusz Boczar. Geometrical, electrical, and energetic parameters of hetero-disubstituted cumulenes and polyynes in the presence and absence of the external electric field. *Structural Chemistry*, 33(2):479–490, April 2022.
- [30] Maxine Olson, Yi Mao, Theresa Windus, Mathieu Kemp, Mark Ratner, Natalia Léon, and Vladimiro Mujica. A Conformational Study of the Influence of Vibrations on Conduction in Molecular Wires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(6):941–947, February 1998.
- [31] E. G. Petrov, Ya. R. Zelinskyy, V. May, and P. Hänggi. Charge transmission through a molecular wire: The role of terminal sites for the current-voltage behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 127(8):084709, August 2007.
- [32] Nicolás Ramos-Berdullas, Sara Gil-Guerrero, and Marcos Mandado. Transmission channels in the time-energy uncertainty relation approach to molecular conductance: Symmetry rules for the electron transport in molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118(20):e25651, October 2018.
- [33] Sara Gil-Guerrero, Nicolás Ramos-Berdullas, and Marcos Mandado. Can aromaticity enhance the electron transport in molecular wires? *Organic Electronics*, 61:177–184, October 2018.
- [34] Simon Gückel, Josef B. G. Gluyas, Sarah El-Tarhuni, Alexandre N. Sobolev, Mark W. Whiteley, Jean-François Halet, Claude Lapinte, Martin Kaupp, and Paul J. Low. Iron versus Ruthenium: Clarifying the Electronic Differences between Prototypical Mixed-Valence Organometallic Butadiyndiyl Bridged Molecular Wires. *Organometallics*, 37(9):1432–1445, May 2018.

- [35] Nadine Pirio, Daniel Touchard, Pierre H. Dixneuf, Mohammed Fettouhi, and Lahcène Ouahab. Metallacumulenes: Activation of Dienes and Access to a Novel Bis(Alkenylallenyliidene)-ruthenium Complex with the Structural Unit R₂CCCRuCCR₂. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(5):651–653, May 1992.
- [36] Stéphane Rigaut, Karine Costuas, Daniel Touchard, Jean-Yves Saillard, Stéphane Golhen, and Pierre H. Dixneuf. Bis-allenyliidene Metal Complex and Unique Related Radical with Delocalization of One Electron over Both Trans Carbon-Rich Chains. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13):4072–4073, April 2004.
- [37] Sourav Saha Roy, Amit Sil, Dipanjan Giri, Sabyasachi Roy Chowdhury, Sabyashachi Mishra, and Sanjib K. Patra. Diruthenium(ii)-capped oligothiénylethynyl bridged highly soluble organometallic *wires* exhibiting long-range electronic coupling. *Dalton Transactions*, 47(40):14304–14317, 2018.
- [38] Yuya Tanaka, Yuya Kato, Tomofumi Tada, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi, and Munetaka Akita. “Doping” of Polyynes with an Organometallic Fragment Leads to Highly Conductive Metallapolyne Molecular Wire. *Journal of the American Chemical Society*, 140(32):10080–10084, August 2018.
- [39] Yuya Tanaka, Kohei Ohmura, Shintaro Fujii, Tomofumi Tada, Manabu Kiguchi, and Munetaka Akita. Single-Molecule Junction of a Cationic Rh(III) Polyynes Molecular Wire. *Inorganic Chemistry*, 59(18):13254–13261, September 2020.
- [40] Kazunari Yoshizawa, Tomofumi Tada, and Aleksandar Staykov. Orbital views of the electron transport in molecular devices. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29):9406–9413, 2008. PMID: 18576639.
- [41] Julia Sabalot-Cuzzubbo, Didier Bégué, and Jacky Cresson. Generation of Helical states, breaking of symmetries, Curie’s principle, and excited states, October 2021.
- [42] Yongqiang Xue, Supriyo Datta, and Mark A. Ratner. First-Principles Based Matrix-Green’s Function Approach to Molecular Electronic Devices: General Formalism. *Chemical Physics*, 281(2-3):151–170, August 2002. arXiv:cond-mat/0112136.
- [43] Abdelgabar Adam Hassana. Green’s Function Solution of Non-Homogenous Regular Sturm-Liouville Problem. *Journal of Applied & Computational Mathematics*, 06(03), 2017.
- [44] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak. Electronic conduction through organic molecules. *Physical Review B*, 53(12):R7626–R7629, March 1996.
- [45] Tomofumi Tada, Masakazu Kondo, and Kazunari Yoshizawa. Green’s function formalism coupled with Gaussian broadening of discrete states for quantum transport: Application to atomic and molecular wires. *The Journal of Chemical Physics*, 121(16):8050, 2004.
- [46] Manuel Smeu, Robert A. Wolkow, and Gino A. DiLabio. Theoretical investigation of electron transport modulation through benzenedithiol by substituent groups. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3):034707, July 2008.
- [47] Zekan Qian, Rui Li, Shimin Hou, Zengquan Xue, and Stefano Sanvito. An efficient nonequilibrium Green’s function formalism combined with density functional theory approach for calculating electron transport properties of molecular devices with quasi-one-dimensional electrodes. *The Journal of Chemical Physics*, 127(19):194710, November 2007.
- [48] Rui Li, Jiaying Zhang, Shimin Hou, Zekan Qian, Ziyong Shen, Xingyu Zhao, and Zengquan Xue. A corrected NEGF+DFT approach for calculating electronic transport through molecular devices: Filling bound states and patching the non-equilibrium integration. *Chemical Physics*, 336(2-3):127–135, July 2007.
- [49] Christopher Jon Oliver Verzijl. *On conductance and interface effects in molecular devices*. PhD thesis, [s.n.], S.l., 2012. ISBN: 9789085931430 OCLC: 905868935.
- [50] C. J. O. Verzijl and J. M. Thijssen. A DFT-based Molecular Transport Implementation in ADF/BAND. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46):24393–24412, November 2012. arXiv:1403.3860 [cond-mat, physics:physics].
- [51] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3):215–241, May 2008.
- [52] Mateusz Wielopolski. *Testing Molecular Wires*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.