

تأثیر افزایش تعداد مولکول‌ها در توان گرمایی مولکول C₂₀

هیتا خلعتبری، حمید رحیم‌پور سلیمانی*

آزمایشگاه نانوفیزیک محاسباتی، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

دریافت: 1395/04/05 بازنگری کلی: 1397/04/05 پذیرش: 1397/7/30

چکیده

در این پژوهش، خواص توان گرمایی مولکول فولرن C₂₀ و اثر افزایش تعداد مولکول با استفاده از نظریه تابعی چگالی و فرمول‌بندی تابع گرین تعادلی در رژیم پاسخ خطی بررسی شده است. ما سه آرایش متفاوت: Au-C₂₀-Au، Au-(C₂₀)₂-Au، و سرانجام Au-(C₂₀)₃-Au را در نظر می‌گیریم. محاسبات نشان می‌دهد که با افزایش تعداد مولکول فولرن C₂₀، توان گرمایی افزایش می‌یابد. به علاوه، علامت توان گرمایی به طول وابسته است و می‌تواند برای تعداد مختلفی از مولکول‌های فولرن C₂₀، مثبت (نوع p) یا منفی (نوع n) باشد. توان گرمایی، عدد شایستگی را در سامانه افزایش می‌دهد و منجر به بازدهی بیشتر وسیله ترموالکتریک خواهد شد.

کلیدواژگان: توان گرمایی، فولرن C₂₀، نظریه تابعی چگالی، تابع گرین تعادلی

مقدمه

شامل دو بخش رسانندگی گرمایی الکترونی و فونونی می‌باشد [4]. افزایش ZT به بازدهی بیشتر وسیله ترموالکتریک منجر خواهد شد. چالش اصلی در به دست آوردن ZT بالا، افزایش همزمان رسانندگی الکتریکی و توان گرمایی و کاهش رسانندگی گرمایی در جامدات است [5]. در سال‌های اخیر، کارهای متعددی در زمینه بررسی ضرایب ترموالکتریک از جمله رسانندگی گرمایی انجام شده است [6-9].

در این مقاله از فولرن C₂₀ به عنوان ماده ترموالکتریکی استفاده می‌شود. فولرن‌ها مواد بسیار جالب و مناسب برای کاربردهای نانوفناوری می‌باشند. این مواد به دلیل ساختار ریزی که دارند کاندیدهای خوبی برای کار در مقیاس کوچک هستند. C₂₀ که از ساده‌ترین نوع فولرن‌ها می‌باشد، فقط از پنج ضلعی‌ها تشکیل شده است، لذا پیکربندی آن چهاروجهی و شبیه به الماس می‌باشد [10 و 11]. فولرن C₂₀ از 12 پنج ضلعی تشکیل شده است که پیوندهای کربن-کربن در این مولکول

امروزه بخش زیادی از انرژی مصرف شده به صورت گرما تلف می‌شود. این واقعیت علاوه بر آثار زیست محیطی مخرب نظیر گرم شدن جهان، تأثیر زیادی در افزایش مصرف انرژی نیز دارد. به همین دلیل بازایافت انرژی گرمایی اتلاف شده و تبدیل آن به انرژی الکتریکی، در صورت عملی شدن، می‌تواند تأثیر مهمی در کاهش مصرف انرژی و همچنین کنترل پدیده‌های مخرب محیط زیست ناشی از افزایش گرما داشته باشد [1 و 2]. ساختارهای نوین ترموالکتریک می‌توانند با تبدیل مستقیم و مؤثر گرما به الکتریسیته به عنوان یک مولد ترموالکتریک، نقش مهمی در کاهش گرمای اتلافی در صنایع مختلف ایفا کنند [3]. بازدهی یک وسیله ترموالکتریک با کمیت بدون بعد ZT توصیف می‌شود:

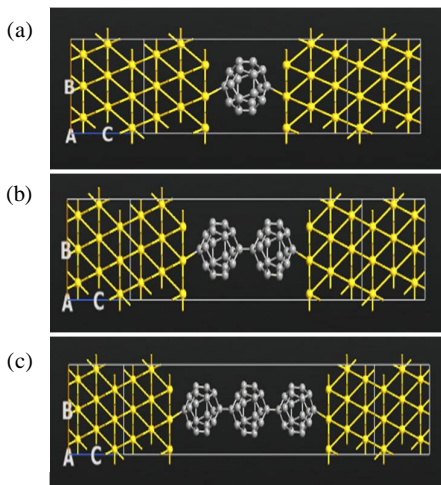
$$ZT = \frac{G_e S^2 T}{\kappa}$$

توان گرمایی، T دما و κ رسانندگی گرمایی کل که

* نویسنده مسئول: Rahimpour@guilan.ac.ir

به‌صورت DZP و مقدار مش‌بندی فضای انرژی 250Ry در نظر گرفته شده است.

با توجه به شکل 1 سامانه به سه بخش تقسیم می‌شود: الکتروُد چپ، الکتروُد راست و ناحیه پراکندگی مرکزی. در واقع ناحیه پراکندگی شامل بخشی از الکتروُد‌های نیمه بی‌نهایت است.



شکل 1. هندسه‌ای از Au-(C₂₀)₃-Au (a)، Au-(C₂₀)₂-Au (b) و Au-(C₂₀)₃-Au (c). الکتروُد‌های طلا از هر طرف به یک اتم کربن متصل هستند. فاصله بین مولکول C₂₀ با الکتروُد‌های طلا برابر 2/185 آنگستروم و فاصله بین فولرن‌ها، 1/6 آنگستروم می‌باشد [16].

در ادامه برای به‌دست آوردن ضرایب ترموالکتریک در رژیم پاسخ خطی ابتدا جریان الکتریکی را با استفاده از فرمول‌بندی تابع گرین تعادلی به‌صورت زیر تعریف می‌کنیم [17]:

$$I = \frac{2e}{h} \int d\varepsilon [f_L(\varepsilon - \mu_L) - f_R(\varepsilon - \mu_R)] T(\varepsilon) \quad (1)$$

در رابطه بالا μ_α پتانسیل شیمیایی مربوط به الکتروُد‌ها، f_α تابع توزیع فرمی و $T(\varepsilon)$ ضریب عبور الکترونی سامانه مورد نظر می‌باشد که با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه می‌گردد.

جریان الکتریکی پس از بسط در رژیم پاسخ خطی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

دارای طول 1/42 آنگستروم هستند [12]. این مولکول، 80 الکترون ظرفیت دارد. هر اتم کربن، سه پیوند σ با سه اتم کربن مجاور خود ایجاد می‌کند. بنابراین 60 الکترون در پیوندهای σ شرکت دارند. از طرفی پیوندهای σ به ساختار تعادل می‌بخشند اما در رسانش نقشی ندارند. 20 الکترون باقی‌مانده نیز در اطراف مولکول پراکنده می‌شوند و درون اوربیتال‌های π کربن-کربن که از نظر پیوند بسیار ضعیف‌تر از پیوندهای σ هستند، قرار می‌گیرند.

در این کار ما یک ویژگی مهم ترموالکتریکی مولکول‌های فولرن C₂₀، یعنی توان گرمایی، در اتصال به الکتروُد‌های سه بعدی طلا را مطالعه می‌کنیم. ضرایب عبور الکترونی را با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه کرده، سپس ضرایب ترموالکتریک را با رهیافت تابع گرین در رژیم پاسخ خطی به‌دست می‌آوریم.

روش‌های محاسباتی

در این بخش به بیان فرمول‌بندی و روش‌های مورد استفاده برای محاسبه خواص ترموالکتریکی مولکول‌های C₂₀، C₂₀² و C₂₀³ می‌پردازیم.

ابتدا فولرن‌ها را با استفاده از نرم افزارهای مرسوم و متداول بهینه‌سازی می‌کنیم. سپس هر یک از فولرن‌های بهینه‌شده را به الکتروُد‌های طلا اتصال می‌دهیم. محاسبات را با استفاده از نرم افزار سیستم¹ تحت فرمالیسم تابع گرین تعادلی و نظریه تابعی چگالی² انجام داده‌ایم [13]. برای محاسبه ضریب عبور نیز از کد محاسباتی ترانس-سیستا³ استفاده شده است [14]. تعداد نقاط k برابر $3 \times 3 \times 100$ بوده [15] و برای تابع تبدیلی همبستگی از تقریب چگالی موضعی⁴ استفاده شده است. در این محاسبات مجموعه‌های پایه

³ TRANSIESTA code

⁴ Local density approximations

¹ SIESTA

² Density functional theory

زیرا تعداد الکترون‌های π در مولکول بیشتر شده و همین امر نیز منجر به تغییر در سطوح انرژی مولکول می‌شود. در نتیجه فاصله بین سطوح انرژی کاهش می‌یابد. از طرفی نوسانات توان گرمایی که ناشی از تغییر تعداد الکترون‌ها در مولکول قلمداد می‌شود، با افزایش طول مولکول، افزایش می‌یابد. بنابراین بزرگ‌ترین توان گرمایی در ساختار $(C_{20})_3$ دیده می‌شود که مقدار آن حدوداً $250 \text{ k}_B/e$ است. نتایج محاسباتی به‌دست آمده در سال‌های اخیر، به‌خوبی افزایش توان گرمایی را به‌ازای افزایش طول مولکول نشان می‌دهند [20-22].

هدف اصلی مقاله، توجیه فیزیکی رفتار متفاوت توان گرمایی برای ساختارهای انتخاب شده است. مقادیر فوق همگی در شرایطی که هیچ‌گونه ولتاژ گیتی بر الکترونها اعمال نشوند به‌دست آمده است. شکل 3 ضریب عبور را برای سه ساختار مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل 3a، ضریب عبور برای C_{20} در گستره انرژی در نظر گرفته شده حول سطح فرمی مشترک الکتروند و مولکول، غیر صفر و تقریباً متقارن است. در حالی که با اضافه شدن یک و دو فولرن منحنی ضریب عبور به‌نحو قابل ملاحظه‌ای حول انرژی فرمی تغییر کرده و از حالت مولکول منفرد فاصله می‌گیرد. همان‌طور که قبلاً نیز به آن اشاره شد، توان گرمایی مثبت برای C_{20} و $(C_{20})_3$ منفی برای $(C_{20})_2$ به‌ترتیب نشان دهنده نیم‌رساناهای نوع p و n هستند. در نیم‌رسانای نوع p، هومو در نزدیکی سطح فرمی قرار دارد که با توجه به شکل 3a و 3c این موضوع به‌آسانی مشاهده می‌شود. در حالی که در نیم‌رسانای نوع n، لومو در نزدیکی سطح فرمی قرار می‌گیرد (شکل 3b).

$$I = e^2 L_0 \Delta V + \frac{e}{T} L_1 \Delta T \quad 2$$

که ضریب L_n با رابطه زیر بیان می‌شود [18]:

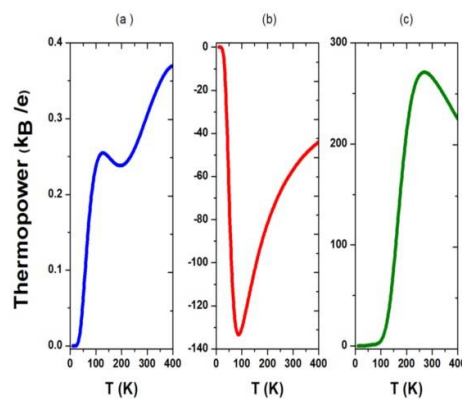
$$L_n = \frac{1}{h} \int d\varepsilon T(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^n \quad 3$$

توان گرمایی به‌صورت نسبت اختلاف ولتاژ به‌وجود آمده بین الکترونها به تفاوت دمایی اعمال شده در سامانه و در عدم وجود جریان الکتریکی به‌دست می‌آید:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{1}{eT} \frac{L_1}{L_0} \quad 4$$

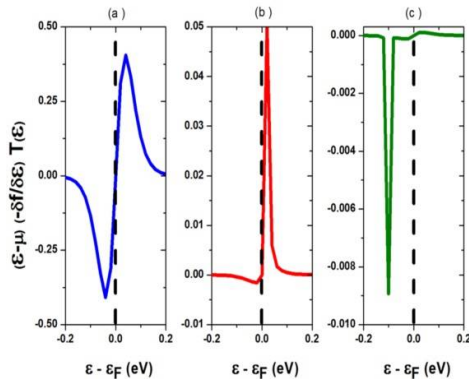
نتایج محاسباتی

شکل 2 توان گرمایی را برحسب دمای اتصال در سه ساختار مختلف C_{20} ، $(C_{20})_2$ و $(C_{20})_3$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل 2 می‌بینیم رفتار توان گرمایی برای تمام ساختارهای انتخاب شده کاملاً متفاوت است. این مقدار برای C_{20} مثبت، $(C_{20})_2$ منفی و $(C_{20})_3$ مثبت می‌باشد. مثبت و منفی بودن توان گرمایی به‌ترتیب نشان‌دهنده رفتار نیم‌رسانای نوع p و n است.



شکل 2. توان گرمایی برحسب دمای اتصال در سه ساختار (a) C_{20} ، (b) $(C_{20})_2$ و (c) $(C_{20})_3$.

با افزایش طول مولکول، گاف انرژی هومو-لومو (بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده-پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده) کاهش می‌یابد [19].

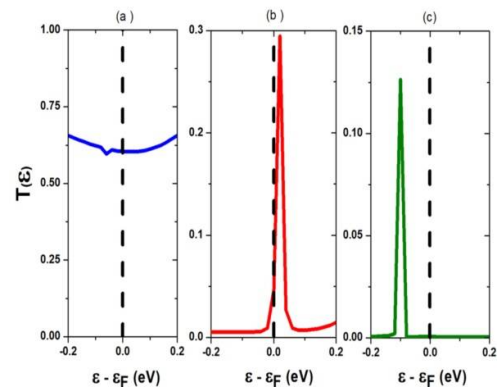


شکل 5. مقادیر $(\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) T(\epsilon)$ برحسب انرژی برای (a) C_{20} ، (b) $(C_{20})_2$ و (c) $(C_{20})_3$ در دمای 300 کلوین.

با مقایسه شکل‌ها به راحتی می‌توان به رفتار کاملاً متفاوت توان گرمایی برای C_{20} ، $(C_{20})_2$ و $(C_{20})_3$ پی برد. به عنوان مثال در ساختار $(C_{20})_3$ ، L_0 مثبت و L_1 منفی می‌باشد. بنابراین با توجه به رابطه 4، توان گرمایی برای این ساختار مثبت خواهد شد که در شکل 2c نشان داده شده است. همچنین در $(C_{20})_2$ ، L_0 و L_1 هر دو مثبت هستند و برای C_{20} ، L_0 مثبت و L_1 در نواحی منفی بزرگتر می‌باشد. به همین علت توان گرمایی این دو ساختار مطابق با شکل 2a و 2b به ترتیب منفی و مثبت به دست می‌آید.

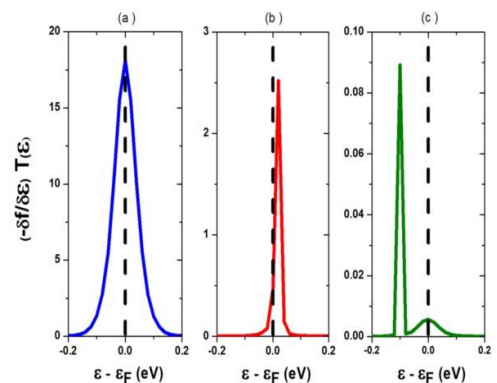
علاوه بر مشخص شدن تفاوت علامت توان گرمایی از بحث گفته شده، می‌توان به راحتی مقادیر متفاوت کمیت‌های فوق را نیز با استفاده از بحث گفته شده روشن کرد. با توجه به شکل‌های 4 و 5، بیشترین مقدار L_0 و L_1 برای حالت C_{20} مشاهده می‌شود. همین امر سبب می‌شود که منجر به کسر برای این حالت بزرگتر شده و توان گرمایی نیز برای C_{20} در مقایسه با دو ساختار دیگر کمتر شود.

برای روشن‌تر شدن رفتار متفاوت L ها که منجر به تفاوت مقادیر و علامت توان گرمایی می‌شود، به بررسی دقیق‌تر مقادیر مؤثر در محاسبه L ها می‌پردازیم. همان‌طور که از رابطه 3 دیده می‌شود کمیت‌های مهم



شکل 3. ضریب عبور برحسب انرژی در سه ساختار (a) C_{20} ، (b) $(C_{20})_2$ و (c) $(C_{20})_3$. خط عمودی (خط چین) نشان‌دهنده انرژی فرمی است.

برای درک تأثیر این رفتار مهم بر توان گرمایی با مراجعه به رابطه 4، نقش مقادیر L_0 و همچنین L_1 اهمیت زیادی پیدا می‌کند. بنابراین لازم است که رفتار $(\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) T(\epsilon)$ را نسبت به $\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) T(\epsilon)$ بررسی توان گرمایی مطالعه کنیم. در تمامی عبارت‌های مربوط به L ها، مشتق تابع فرمی همچون پنجره‌ای است که نقش تعیین کننده‌ای را در محاسبات کمیت‌های ترموالکتریکی ایفا می‌کند. مقادیر L_0 و L_1 در دمای 300 کلوین برحسب انرژی برای تمام حالت‌ها در شکل‌های 4 و 5 ترسیم شده است.



شکل 4. مقادیر $(\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) T(\epsilon)$ برحسب انرژی برای (a) C_{20} ، (b) $(C_{20})_2$ و (c) $(C_{20})_3$ در دمای 300 کلوین.

می‌شود، برای این سه ساختار مطابق با شکل‌های 2c و 2b، 2a به ترتیب مثبت، منفی و مثبت به دست می‌آید. در واقع متفاوت بودن مقادیر L_1 را می‌توان ناشی از عبارت $(\varepsilon - \mu)$ دانست. زیرا با توجه به مطالب گفته شده، این عبارت برحسب مقادیر مختلفی از انرژی مثبت، صفر و منفی می‌شود.

از دید انرژی نیز می‌توان به درک فیزیکی مناسبی از پدیده فوق رسید. قرار گرفتن سطح انرژی هومو در نزدیکی سطح فرمی شکل 3a و 3c باعث ترابرد از طریق حفره‌ها شده که در نتیجه منجر به مثبت شدن توان گرمایی می‌شود [23]. برای ساختاری متشکل از یک و سه فولرن، این پدیده رخ داده است. عکس این حالت نیز برای ساختار $C_{20}2$ رخ می‌دهد. در این حالت قرار گرفتن سطح انرژی لومو در نزدیکی سطح فرمی (شکل 3b) باعث ترابرد از طریق الکترون‌ها شده و منجر به منفی شدن توان گرمایی می‌شود. این نتایج در چندین کار تجربی نیز تأیید شده است [24-26]. در ساختاری که تنها از یک فولرن C_{20} استفاده شده است، علی‌رغم آنکه هومو در نزدیکی سطح فرمی قرار دارد، تقارنی هم نسبت به سطح فرمی وجود دارد که باعث می‌شود تا توان گرمایی در مقایسه با دو ساختار دیگر بسیار کوچک و در حد صفر به دست آید.

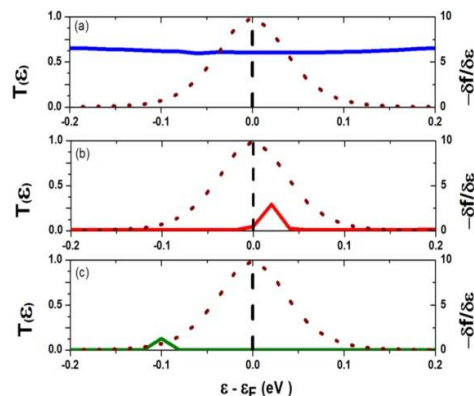
نتیجه‌گیری

در این مقاله، به مطالعه خواص ترموالکتریکی فولرن C_{20} و اثر اضافه کردن تعداد مولکول‌های فولرن در توان گرمایی پرداخته شده است. در ابتدا بعد از بهینه کردن ساختارهای انتخاب شده، به کمک نظریه تابعی چگالی، ضرایب عبور محاسبه شده است. این کمیت نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در محاسبات ایفا می‌کند. سپس توان گرمایی برای سامانه‌ها و ساختارهای متفاوت در نظر گرفته شده، محاسبه شده است. این محاسبات با استفاده از تابع گرین تعادلی در رژیم پاسخ خطی به دست آمده

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

عبارتند از: حاصلضرب ضریب عبور در مشتق تابع فرمی و همچنین تفاوت مقادیر انرژی با سطح پتانسیل شیمیایی یا همان انرژی فرمی سامانه. در شکل 6 دما ثابت و برابر 300 کلون انتخاب شده است. با توجه به شکل 6 می‌بینیم که با افزایش طول مولکول، بخش‌های کمتری از ضریب عبور وارد پیک‌های مشتق فرمی می‌شوند. بنابراین کمیت L_0 که متناسب با حاصلضرب ضریب عبور در مشتق تابع فرمی است، با افزایش طول مولکول، کاهش می‌یابد (شکل 4).

از طرفی حاصلضرب این دو کمیت نیز برای هر سه ساختار مثبت می‌باشد. به همین علت، L_0 نیز برای تمام ساختارها، مثبت به دست می‌آید.



شکل 6. ضریب عبور (خط) و مشتق تابع فرمی (نقطه‌چین) برحسب انرژی برای C_{20} (a)، $C_{20}2$ (b) و $C_{20}3$ (c).

در ادامه باید رفتار L_1 را با در نظر گرفتن پتانسیل شیمیایی صفر به صورت دقیق‌تری بررسی کنیم. برحسب مقادیر مختلف انرژی، عبارت $(\varepsilon - \mu)$ می‌تواند مثبت، صفر و منفی شود. بنابراین با در نظر گرفتن هر سه عبارت، مقدار L_1 برای تمام ساختارها ابتدا منفی و سپس مثبت به دست می‌آید. اما همان‌طور که از شکل 5 پیداست، سطح زیر منحنی در نواحی منفی برای ساختارهای C_{20} و $C_{20}3$ و در نواحی مثبت برای $C_{20}2$ دارای مقدار بزرگتری می‌باشد. به همین علت توان گرمایی که به صورت نسبت $(-L_1/L_0)$ تعریف

[8] H. Rezaia, A.V. Ghorlivand, Seebeck coefficient and thermal conductivity of doped armchair graphene nanoribbon in the presence of magnetic field, *Materials Research Bulletin* **9** (2018) 18-22.

[9] H. Rezaia, F. Azizi, The effects of transverse magnetic field and local electronic interaction on thermoelectric properties of monolayer graphene, *Solid State Communications* **27** (2018) 65-71.

[10] M. Saito, Y. Miyamoto, Theoretical identification of the smallest fullerene, C_{20} , *Physical review letters* **87** (2001) 035503.

[11] E. Malolepsza, H.A. Witek, S. Irle, Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for isomers of small fullerenes C_{20} - C_{36} , *The Journal of Physical Chemistry A* **111** (2007) 6649-6657.

[12] M. Alcamí, G. Sánchez, S. Díaz-Tendero, Y. Wang, F. Martín, Structural patterns in fullerenes showing adjacent pentagons: C_{20} to C_{72} , *Journal of nanoscience and nanotechnology* **7** (2007) 1329-1338.

[13] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio Order-N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) 2745.

[14] M. Brandbyge, J.L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro, Density-functional method for nonequilibrium electron transport, *Physical Review B* **65** (2002) 165401.

[15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B* **13** (1976) 5188.

[16] G. Ji, D. Li, C. Fang, Y. Xu, Y. Zhai, B. Cui, D. Liu, Effect of contact interface configuration on electronic transport in $(C_{20})_2$ -based molecular junctions, *Physics Letters A* **376** (2012) 773-778.

[17] S. Datta, Electronic transport in mesoscopic systems (Cambridge studies in semiconductor physics and microelectronic engineering), *Cambridge University Press* **40** (1997) 10011-4211.

[18] C.M. Finch, V.M. Garcia-Suarez, C.J. Lambert, Giant thermopower and figure of merit in single-molecule devices, *Physical review b* **79** (2009) 033405.

است. نتایج نشان می‌دهد که به صورت قابل توجه‌ای مقادیر توان گرمایی در سه حالت در نظر گرفته شده متفاوت می‌باشد. مقادیر L_0 برای سه ساختار انتخاب شده، مثبت، اما رفتار L_1 برای هر کدام از ساختارها متفاوت است. همین امر سبب شده تا رفتار توان گرمایی نیز از لحاظ اندازه و علامت کاملاً متفاوت باشد. افزایش تعداد مولکول‌ها منجر به تغییر ماهیت حامل‌ها از الکترون به حفره شده و در نهایت به افزایش قابل ملاحظه توان گرمایی می‌انجامد. با توجه به اهمیت توان گرمایی در عدد شایستگی، این پدیده می‌تواند منجر به افزایش بهره ترموالکتریکی سامانه شود.

مرجع‌ها

[1] P. Reddy, S.Y. Jang, R.A. Segalman, A. Majumdar, Thermoelectricity in molecular junctions, *Science* **315** (2007) 1568-1571.

[2] K. Baheti, J.A. Malen, P. Doak, P. Reddy, S.Y. Jang, T.D. Tilley, R.A. Segalman, Probing the chemistry of molecular heterojunctions using thermoelectricity, *Nano letters* **8** (2008) 715-719.

[3] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials, *Angewandte Chemie International Edition* **48** (2009) 8616-8639.

[4] N.A. Zimbovskaya, The effect of dephasing on the thermoelectric efficiency of molecular junctions, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26** (2014) 275303.

[5] D. Nozaki, H. Sevinçli, W. Li, R. Gutiérrez, G. Cuniberti, Engineering the figure of merit and thermopower in single-molecule devices connected to semiconducting electrodes, *Physical Review B* **81** (2010) 235406.

[6] H. Rezaia, A. Abdi, Thermal conductivity of disordered AA-stacked bilayer graphene in the presence of bias voltage, *The European Physical Journal B* **88** (2015) 173.

[7] H. Rezaia, M. Yarmohammadi, Dynamical thermal conductivity of bilayer graphene in the presence of bias voltage, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **75** (2016) 125-135.

- [19] Z. Golsanamlou, S.I. Vishkayi, M.B. Tagani, H.R. Soleimani, Thermoelectric properties of metal/molecule/metal junction for different lengths of polythiophene, *Chemical Physics Letters* **594** (2014) 51-57.
- [20] A. Tan, J. Balachandran, S. Sadat, V. Gavini, B.D. Dunietz, S.Y. Jang, P. Reddy, Effect of length and contact chemistry on the electronic structure and thermoelectric properties of molecular junctions, *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 8838-8841.
- [21] C. Evangeli, K. Gillemot, E. Leary, M.T. Gonzalez, G. Rubio-Bollinger, C.J. Lambert, N. Agrait, Engineering the thermopower of C₆₀ molecular junctions, *Nano letters* **13** (2013) 2141-2145.
- [22] J.C. Klöckner, R. Siebler, J.C. Cuevas, F. Pauly, Thermal conductance and thermoelectric figure of merit of C₆₀-based single-molecule junctions: electrons, phonons, and photons, *physical Review B* **95** (2017) 245404.
- [23] S.K. Lee, T. Ohto, R. Yamada, H. Tada, Thermopower of benzenedithiol and C₆₀ molecular junctions with Ni and Au electrodes, *Nano letters* **14** (2014) 5276-5280.
- [24] J.A. Malen, S.K. Yee, A. Majumdar, R.A. Segalman, Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic-inorganic heterojunctions, *Chemical Physics Letters* **491** (2010) 109-122.
- [25] J.R. Widawsky, P. Darancet, J.B. Neaton, L. Venkataraman, Simultaneous determination of conductance and thermopower of single molecule junctions, *Nano letters* **12** (2011) 354-358.
- [26] S. Guo, G. Zhou, N. Tao, Single molecule conductance, thermopower, and transition voltage, *Nano letters* **13** (2013) 4326-4332.