

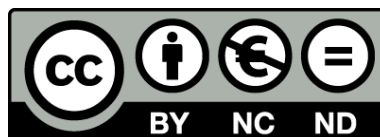


UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Field-effects on single molecular circuitry

Electronic transport from synthetic to biological models

Albert Cortijos i Aragonès



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**

Appendix A

Resum en català

Objectius

Inspirat per la proposta que les molècules individuals seran elements funcionals de futurs dispositius nanoelectronics i spintrònics, hi ha un interès creixent i considerable en el transport de càrrega i electrònic a través de molècules individuals. Per investigar aquest transport de càrrega en dispositius d'una sola molècula anomenats altrament “uni-moleculars”, en la tesi presentada s’usen un conjunt de tècniques i mètodes basats en el Microscopi d’Efecte Túnel (STM) anomenats en anglés com “Break-Junction” (STM-BJ), dissenyats pels professors Xu i Tao el 2003. La innovació proposada és incorporar en aquesta tècnica d’Electrònica Molecular l’aplicació de dos estímuls externs: els camps elèctrics i els camps magnètics.

Els efectes magnètics sobre el transport d’electrons estudiat a nivell uni-molecular ofereix un nou valor afegit tant al camp de l’Electrònica Molecular com en les seves aplicacions futures, no només col·laborant en assolir l’objectiu principal pel qual va néixer l’Electrònica Molecular que és la miniaturització de dispositius electrònics, si no que fins i tot obre les portes del camp a àmbits encara més novells com el de la computació quàntica. La principal proposta d’aquesta tesi és la contribució al camp per encaminar-se cap un desenvolupament de dispositius pràctics i aplicables. Per aquest motiu els estudis presentats treballen a temperatura ambient, ja que és una de les pedres angulars per qualsevol aplicació real. Aquest aparent petit canvi representa un gran avenç respecte els treballs previs on s’aplicaven els camps magnètics a nivell uni-molecular. Sota aquesta premissa, es presenta un estudi de tres tipus diferents de molècules, dues classes paramagnètiques de molècules que són *complexos metàl·lics* i *metaloporfirines*, sent aquestes últimes un exemple de dispositiu bio-inspirats; i el tercer tipus de molècula, *pèptids quirals* amb els quals s’entra a un món molt innovador basat en l’ús d’estructures també bio-inspirades i susceptibles al corrent polaritzat, però sense contenir cap metall ni ser paramagnètiques.

D’altra banda, els camps elèctrics, seran utilitzats per estudiar i controlar mecanismes bàsics de catàlisi química a nivell uni-molecular, emprant la *reacció de Diels-Alder* com a reacció de prova, donada per la seva simplicitat i els extensos estudis teòrics que té darrere.

Estructura

Aquest resum pretén sintetitzar la tesi doctoral en 40 pàgines. Per tal de fer-ho s'ha dividit, anàlogament a la tesi, en les 6 seccions següents:

- **A.1: Introducció**
- **A.2: Transport Spintrònic en Complexos Metàl·lics**
- **A.3: Spintrònica basada en Metaloporfirines**
- **A.4: Filtratge d'spin basat en Pèptids**
- **A.5: Camps elèctrics com a catalitzadors**
- **A.6: Conclusions de la Tesi**

Les corresponents seccions A2, A3, A4 i A5 també estan subdividides internament, ho fan temàticament de la següent manera:

1. Fonaments

2. La investigació

- *Fenomenologia*
- *Procediment experimental*

3. Discussió dels resultats

Cal remarcar que en aquest resum s'ha prioritzat en discutir allò més essencial dels treballs realitzats i la introducció s'ha reduït a una visió purament aplicada i directa, on només s'han explicat els conceptes claus de l'Spintrònica. Tanmateix, per acabar de precisar cada secció, s'han inclòs al principi de cada una d'elles, idees molt específiques sobre la temàtica de que es tractarà, per tal d'ajudar a la comprensió de la pròpia secció. Els detalls purament experimentals i tècnics s'han adreçat als annexos corresponents (anexos), de la mateixa manera que els resultats experimentals de cada projecte ho han fet a la seva publicació adjuntada en el capítol corresponent de la tesi. La secció final és un compendi com a corol·lari de les conclusions més rellevants de quatre anys de tesi doctoral. Tots els acrònims i símbols, estan explicats a l'apartat corresponent (en anglès) a la pàgina 321.

A.1 Introducció

El filtratge d'Spin

Manipular un corrent electrònic spin-polaritzat i l'efecte Magnetoresistiu (MR) a través d'una sola molècula a temperatura ambient (RT) és un dels objectius clau de la present tesi i comptem amb precedents basats en *spin-vàlvules* que poden ajudar a aconseguir-ho com a referència. En els esmentats treballs previs basats en *spin-vàlvules* s'han usat tant molècules magnètiques com no magnètiques. Els primers casos han estat descartats a causa de que els mecanismes responsables de l'efecte MR i spin-selectius es deuen als elèctrodes,¹⁸¹ per tant, ens centrarem en aquells que utilitzen molècules magnètiques.^{188, 189, 192, 193, 219, 273-276} En aquests estudis s'ha explorat la resposta del corrent spin-dependent en complexos metàl·lics de transició³⁷ de *configuració electrònica de capa-oberta* com a requisit essencial^{273, 274, 276} ja que és el paràmetre que ho possibilita augmentant la sensibilitat a la polarització del corrent injectat, degut a l'efecte SOC (*acrònim d'acoblament spin-orbita en anglès*) que genera.^{203, 219} Com a conseqüència d'aquesta millora, es genera un fort efecte MR degut a l'alta eficiència de discriminació de l'spin. En aquest àmbit s'ha treballat bàsicament en complexos Tb(III) i a baixa temperatura (LT) ja que són Imants Unimoleculares (SMM, de les seves sigles en anglès).^{188, 189, 192, 193, 275, 277} Per tant tot i la rellevància de tots aquests treballs i la seva repercussió significativa en el camp de l'Spintrònica, el fet de treballar a LT ho allunya molt d'una aplicació realista i plausible.

El projecte presentat té dues diferències rellevants respecte aquests precedents explicats: i són la diferència de com controlar l'efecte MR (*i*) i la seves (*ii*) condicions de treball.

1. Per a tots els dispositius d'spin-vàlvula referits anteriorment, l'efecte MR presentat està relacionat amb l'excés de transmissió per a una spin-polarització sobre l'altra respecte de la transmissió total. Depenent de la contribució de dita spin-discriminació, calculada com l'eficiència del filtre d'spin,^{191, 278-280} algunes molècules magnètiques utilitzades en *spin-vàlvules* s'han usat com a Spin-Filtres donada la seva molt significativa eficiència a l'hora de discernir entre polaritzacions pels electrons.^{188, 189, 191, 281-284} Aquestes molècules presenten estats spintrònics molt diferenciats degut a un desdoblament energètic respecte els nivells dels elèctrodes (*Efecte Zeeman*). Com a conseqüència de tals desdoblements,^{285, 286} es considera factible poder discriminar sobre les polaritzacions d'spin per electrons injectats donats els impediments energètics prou significatius per la polarització no permesa (més allunyada del ϵ_F dels electrodes), com es resumeix a la Figura A.1 (part inferior) on mostra un mecanisme d'spin-vàlvula basat en un SMM Tb(III) (Figura A.1 part superior).^{188, 189}

Aquesta breument explicada capacitat molecular de spin-discriminació, serà usada com a pedra angular per aquesta tesi on el control de la resposta MR

d'un dispositiu uni-molecular, estarà controlada per la direcció del seu moment magnètic. Aquest, és orientable per un elèctrode ferromagnètic magnetitzat en una direcció definida *ex-situ*. Donat que el control del moment magnètic del dispositiu presentat es realitzarà exclusivament per un sol sub-sistema polaritzat, com és l'elèctrode ferromagnètic, no ens podem referir com a spin-vàlvula en cap dels dispositius dissenyats en la present tesi, i ho farem com Spin-Filtre. Aquest control exercit mitjançant un sol elèctrode, representa una gran novetat respecte dels estudis previs.

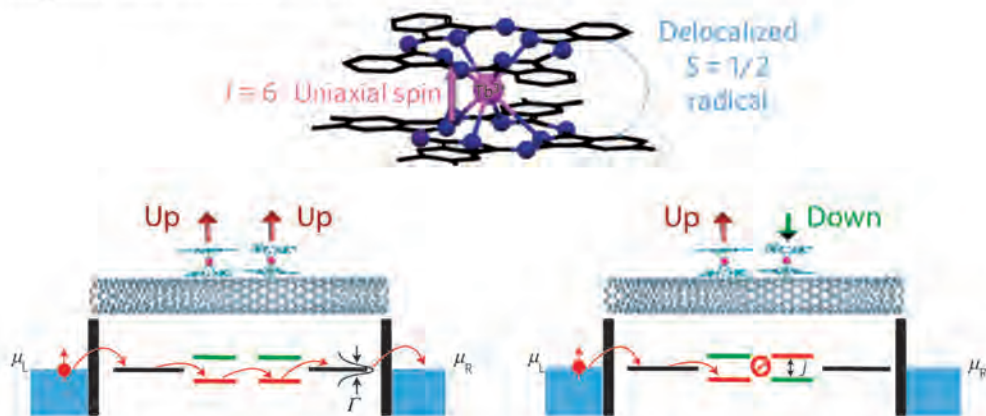


Figure A.1: (Amunt) Spin-vàlvula basada en un SMM de Tb(III). Dependent de si la configuració és paral·lela (avall-esquerra) o antiparal·lela (avall-dreta) el corrent és permès o no, respectivament. Adaptat de Urdampilleta et al.¹⁸⁸

2. Les condicions de treball a RT pel dispositiu presentat, representarà un gran avenç respecte els precedents ja que tots ells es fonamenten en una recerca poc realista i allunyada d'una aplicabilitat factible donades les condicions d'estudi, com l'ultra alt buit (UHV) i/o els règims LT. Per aquesta raó, una de les fites d'aquesta tesi és aconseguir el primer estudi on es dissenyi un dispositiu de filtració d'spin a escala uni-molecular i operant a RT.

L'Spinterface

L'altre element clau a tenir en consideració per un dispositiu Spintrònic uni-molecular és l'Spinterface:

El concepte d'Spinterface^{120,132} va néixer per un aparent magnetisme *ex nihilo* (del llatí "del no-res") observat experimentalment per primera vegada en les superfícies d'Au i nanopartícules modificades amb molècules tiolades,^{327,338} les quals presentaven una resposta magnètica en la direcció de l'enllaç S-Au enllaç com a conseqüència de la seva naturalesa altament polaritzant,^{326,328,329} que sorgeix com una inherent magnetització direccional en interfase molècula-superfície d'Au, causa de l'ordenació de les molècules adsorbides sobre el substrat metàl·lic. Els precedents que van estudiar aquest efecte Spinterface són nombrosos, però tot i així mai es van centrar en l'estudi a escala molecular. El que més s'aproxima són els estudis pioners

usant SAMs (monocapes moleculars autoensamblades), desenvolupats per Naaman i col·laboradors. La seva recerca es basa en experiments de transport dependents d'espín utilitzant fotoelectrons polaritzats, injectats d'una superfície metàl·lica transmesos a un detector a través de les capes SAM les quals interactuen amb el corrent polaritzat. Tots aquests treballs es basen en dos fenòmens. Els relacionats amb la quiralitat de les molècules (i) i la seva interacció amb la polarització dels fotoelectrons com a conseqüència del SOC molecular degut a la quiralitat, efecte conegut com CISS o *efecte quiral Selectiu d'espín-induït*^{224,339,340} i del segon fenomen (ii), el que ens interessa: l'Spinterface. Naaman i el seu equip van estudiar l'efecte i van determinar-lo com causa de l'efecte inductiu magnètic degut a l'enllaç S-Au, efecte interfacial molècula-metall.^{326,336,341}

L'origen de l'Spinterface encara està en discussió i hi ha extensos estudis teòrics sobre com s'origina en la superfície. Tanmateix, majoritàriament se'l relaciona amb l'efecte Rashba el qual succeeix en superfícies d'Au, i es basa en la separació dels estats superficials (splitting).^{120,153,154,201,287,290} Breument podem definir-los com, una divisió d'estats superficials spin-polaritzats a diferents energies causada pel SOC de l'electró lliure de les superfícies d'Au,³⁴² que genera una magnetització anisotròpica que defineix uns estats superficials topològics desequilibrats, coneguts com a *textures d'espín*, fenomen detectable usant tècniques de fotoemissió espectroscòpiques com ARPES.^{208-210,212,213} En un escenari com el descrit anteriorment on les molècules estan vinculades a l'Au i els orbitals es barregen a través de l'enllaç molècula-Au altament polaritzat, l'efecte spin-divisió Rashba s'amplifica a través del SOC generat per l'enllaç Au-molècula que accentua el desequilibri entre nivells polaritzats, per tant potenciant la creació de bandes spin-polaritzades que interactuen amb els nivells moleculars afavorint una polarització d'espín per sobre de l'altra possible. L'adaptació³⁴³ d'aquests nous conceptes a un dispositiu uni-molecular enllaçat a una superfície d'Au, és el següent: l'espín-desequilibri imposa una polarització d'electrons preferencial pel fet que els nivells moleculars d'una spin-polarització específica seran més energèticament favorables per hibridar amb els nivells de l'Au, afavorint per tant l'emissió dels electrons amb aquesta spin-polarització específica. Aquesta spin-preferència, és una *asimetria* perquè defineix una preferència sobre dos escenaris en teoria, igual de probables convertint-se en un sistema per polaritzar una injecció d'electrons que passin a través de la interfície molècula-Au,^{153,153,154,290} és a dir usem la dita interfície com una font electrònica polaritzada.^{151,330,331}

A.2 Transport Spintrònic en Complexos Metà·lics

La capacitat per controlar l'spin dels electrons i molècules i modificar la injecció i manipulació dels spins dels electrons a la nanoescala, avui dia s'ha convertit en la pedra angular per al camp de l'Spintrònica,^{117,118} per tant, trobar eines que permetin la manipulació dels corrents d'spin-polaritzat, representa una de les fites més importants d'aconseguir per als investigadors del camp. La comprensió i el control de l'spin dels electrons més enllà de seva la càrrega tant en metalls com semiconductors, o materials ferromagnètics, heteroestructures metà·liques o semiconductores obrirà una nova dimensió d'alta eficiència per l'electrònica i l'optoelectrònica amb millores noves funcionalitats, tals com: mides a escala reduïda, amples de banda augmentats, dispositiu amb resposta ultraràpida,²⁰³ *no volatilitat en memòria* i l'augment de la velocitat de processament de dades, la disminució de consum d'energia elèctrica o augment de la densitat d'integració.^{162,163,272}

A.2.1 Fonaments

Les molècules candidates: *Els Spin-Crossovers*

Una família molecular que recull les especificacions que ens calen per desenvolupar el dispositiu són els complexos Spin-Crossover (SCO). Aquestes molècules tenen unes propietats magnètiques basades en la commutació de dos estats per la configuració electrònica, on l'estat *alt-spin* paramagnètic presenta susceptibilitat magnètica i més alta conductivitat que l'estat diamagnètic *spin-baix*.^{121,288,289,301} Aquest comportament de commutació entre els possibles dos estats electrònics es deu al canvi en la configuració electrònica deguda a canvis estructurals (distàncies d'enllaç metall·ligant més grans per l'estat d'*alt-spin*).^{288,289} La configuració electrònica, es controla per mitjà d'un estímul extern,^{121,302-308} tal com temperatura, llum, raigs X, pressió, camp elèctric o interaccions degudes al dissolvent. Aquestes característiques, així com el seu petit tamany (i la baixa resistivitat inherent) o la facilitat de manipulació de tals molècules, s'han explotat en molts dispositius electrònics i Spintrònic, com ara memòries,³⁰⁹ nano-dispositius commutables,^{309,310} transistors de pel·lícula prima,³¹⁰ plataformes d'emmagatzematge³¹¹ o per l'efecte Kondo.³¹²

A.2.2 La investigació

Fenomenologia

Un cop explicats tots els diferents conceptes clau per entendre el dispositiu uni-molecular d'aquest capítol, ja es pot definir la seva mecànica. Un complex metàl·lic paramagnètic tanca el circuit entre dos elèctrodes, un d'Au (elèctrode-substrat) i un de Ni (elèctrode-punta). Gràcies a la injecció d'electrons des de l'elèctrode d'Au, l'*Spinterface* filtrarà^{151, 330, 331} una corrent spin-polaritzada definida degut a la interacció d'algunes bandes d'spin-polaritzat de la superfície amb els nivells moleculars de la molècula, que generen els estats d'spin-polaritzat resultants responsables d'una polarització prèvia pel corrent. Aquest corrent pre-polaritzat serà injectat a la molècula central. Aquesta tindrà el seu moment magnètic orientat d'acord amb l'elèctrode de Ni prèviament mangetitzat (\uparrow o \downarrow). Aleshores, aquest elèctrode de Ni al canviar la seva orientació magnètica, afectarà simultàniament l'orientació del moment magnètic de la molècula provocant que també canviïn les preferències moleculars cap als electrons spin-polaritzats, regulant d'aquesta manera la conductància del dispositiu. Tal com es pot comprovar, la molècula actua com un Spin-Filtre sintonitzable, a través dels seus canals spin-selectius els electrons transmesos acord amb la seva polarització pateixen impediments d'energia. Donat el paramagnetisme de la molècula, els canals d'spin-preferents i no-preferents (conjuntament amb el seu impediment energètic associat) depenen de l'alineació del moment magnètic molecular, aquest efecte és la clau per fer d'interruptor (switch) Spintrònic.¹²¹ La millor manera per tal d'aconseguir aquest dispositiu és emprant l'STM en la seva modalitat STM-BJ⁷⁹ i diferents complexos metàl·lics explicats a continuació.

El dispositiu uni-molecular està basat en les següents molècules hexacoordinades: $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCS})_2]$ i $[\text{M}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ on $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ i $\text{Co}(\text{II})$, totes elles sintetitzades segons.³¹³⁻³¹⁵ Aquestes molècules model van ser escollides per motius químics tals com la seva càrrega neutra, lligands diamagnètics, estabilitat, simetria,⁴³ paramagnetisme i per les capacitats d'Spin-Filtre gràcies al nucli metàl·lic, confirmat per treballs teòrics prèvis.^{288, 299} Cal remarcar certs aspectes essencials d'aquestes molècules lligats als experiments de transport electrònic spin-dependent:

- Els complexos de Fe(II) són SCO i en funció de la temperatura de treball varien la seva configuració electrònica entre l'estat diamagnètic $S=0$ (*baix-spin*) i el paramagnètic $S=2$ (*alt-spin*). La temperatura de transició pels complexos varia segons el lligand: si s'usa el lligand -NCS és de 160K i si s'usa -SeCN és de 250K, per tant a RT els dos casos presenten estat $S=2$ (*alt-spin*). Gràcies a això, l'estat paramagnètic molecular serà l'escollit i es podrà estudiar el seu efecte sobre l'Spinterface, donada la relació entre el paramagnetisme i el SOC.^{188, 189, 192, 193, 345} Tanmateix, baixant la temperatura de treball a règims de LT es podran estudiar els efectes deguts al canvi de la molècula cap a un estat diamagnètic, el qual hauria d'afectar negativant sobre el SOC i per

tant sobre les preferències d'Spin del dispositiu, causant d'aquesta manera una supressió de l'efecte MR. Pel complex $[\text{Co}(\text{tzpy})_2(\text{NCSE})_2]$, al no presentar un assolible estat diamagnètic $S=0$ (*baix-spin*) donada la seva temperatura de transició propera als 3K, no es podrà usar com a control. Si més no, serà usat a RT donat el seu alt paramagnetisme i els efectes sobre el transport electrònic spin-dependent.

- Relacionat amb el cas anterior es van emprar les també sintetitzades a propòsit $S=0$ molècules diamagnètiques ($[\text{Fe}(\text{L})^a(\text{NCS})_2]$) estructuralment prop de les molècules a estudiar.³¹³⁻³¹⁵
- Els complexos presenten els lligands axials -SCN i -SeCN, els quals són bons *grups d'ancoratge* gràcies a l'afinitat presentada pels elèctrodes de metall.^{316,317,344} A més a més s'usaren dos tipus diferents (S i Se) per tal estudiar els possibles efectes sobre l'Spinterface (i per tant sobre l'eficiència MR) ja que al tenir diferent estructura electrònica, també poden diferir en la polarització superficial.
- Per tal d'estudiar els efectes dels metalls sobre l'Spinterface es van emprar també elèctrodes de Cu i Pt com alternatives a l'Au.

La Figura A.2 pretén il·lustrar el dispositiu proposat d'uni-molecular i el transport spin-depenent mitjançant la representació dels components principals de l'STM i els elements explicats del model. Tal com es pot veure, mostra els dos escenaris diferents definits per les dues polaritzacions magnètiques de l'elèctrode de Ni.

Procediment experimental

En els experiments realitzats, el procediment emprat va ser l'STM-BJ (*Pàgina 26*) en la modalitat *tapping* i *blinking* (veure *Pàgina 325*). La descripció detallada de la mostra, el substrat i la preparació de la punta i altres detalls experimentals relacionats es poden trobar a partir de la *Pàgina 328*. Els detalls experimentals específics del LT-STM es poden trobar a la *Pàgina 335*.

Els experiments es van dur a terme emprant un fil policristal·lí de Ni per obtenir les puntes (elèctrodes) de l'STM. Com a elèctrodes-substrat van ser usats monocristalls d'Au(111), Pt(111) i Cu (111). El medi orgànic per fer les mesures va ser mesitilè.

Com a suport dels experiments es van realitzar càlculs DFT duts a terme amb *GreenCode63* i emprant *SIESTA-package64*, centrant-se en la dependència de l'spin del corrent mitjançant l'anàlisi de l'estructura electrònica de la molècula de la superfície Spinterface. Combinant els càlculs DFT amb *NEGF* es va estudiar l'existència de canals α i β definits per l'estructura electrònica de la mescla de contribucions orbitàliques mixtes, entre les molècules i els nivells de la superfície d'Au, amb els orbitals moleculars spin-polaritzats, estudiat com transmissió corbes i DOS.

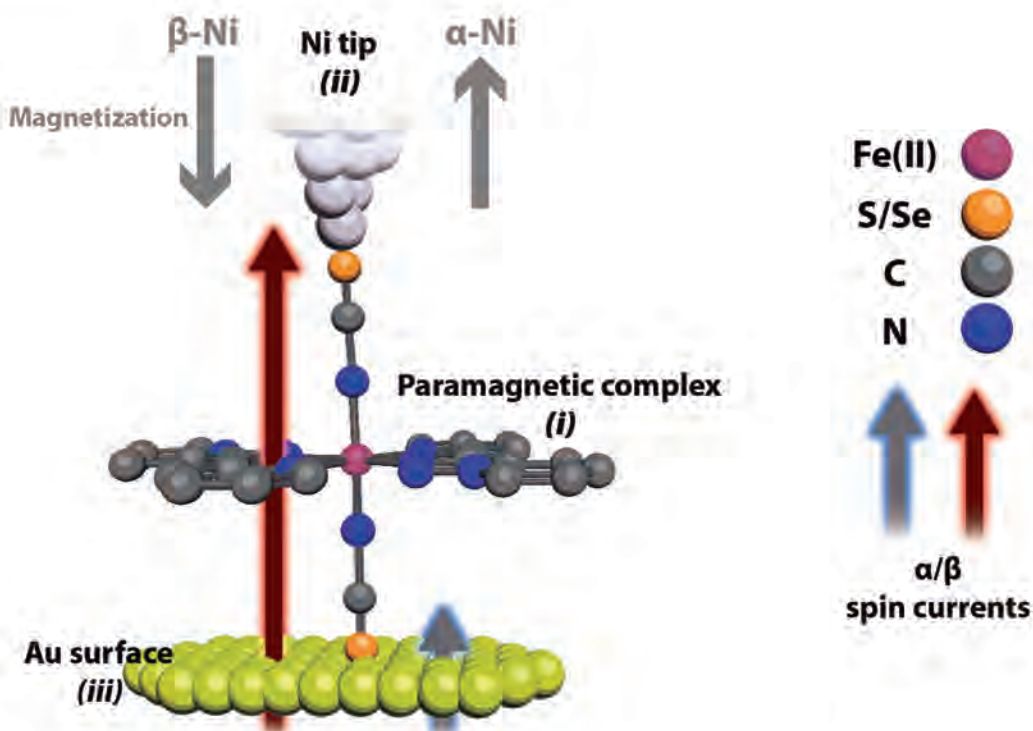


Figure A.2: Representació esquemàtica del dispositiu d'uni-molecular que mostra capacitats de spin-filtrat amb els trets característics.

El procediment experimental descrit aquí i els resultats discutits a continuació, provenen dels dos següents treballs publicats (i adjuntats a les pàgines 65 i 103):

“Albert C. Aragonès, Daniel Aravena, Francisco J. Valverde-Muñoz, José Antonio Real, Fausto Sanz, Ismael Díez-Pérez, and Eliseo Ruiz. Metal-Controlled Magnetoresistance at Room Temperature in Single-Molecule Devices. *Journal of the American Chemical Society*, page jacs.6b11166, mar 2017”.

“Albert C. Aragonès, Daniel Aravena, Jorge I. Cerdá, Zulema Acís-Castillo, Haipeng Li, José Antonio Real, Fausto Sanz, Joshua Hihath, Eliseo Ruiz, and Ismael Díez-Pérez. Large Conductance Switching in a Single-Molecule Device through Room Temperature Spin-Dependent Transport. *Nano Letters*, 16(1):218–226, jan 2016”.

A.2.3 Discussió dels resultats

- El rol essencial del paramagnetisme s'ha pogut comprovar pel fet de la supressió dels efectes MR al emprar molècules diamagnètiques. Tan per les mesures realitzades a LT pel $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCS})_2]$ com per les fetes a RT pel complex $[\text{Fe}(\text{L})^a(\text{NCS})_2]$.
- La interacció magnètica molècula-elèctrode polaritzat és essencial; les molècules no només han de ser paramagnètiques també han d'estar orientades per la punta.
- Els requisits relacionats amb els orbitals moleculars del centre metàl·lic són els següents: han d'interactuar amb els elèctrodes significativament a través dels estats electrònics i presentar valors d'energia prop de la ε_F per a una de les dues polaritzacions electròniques que permeten el seu transport. Només el Co(II) i el Fe(II) reuneixen les condicions explicades, a diferència dels altres dos complexos que consegüentment no mostren els efectes MR. El complex de Ni(II) no presenta MR degut a la barreja molt feble (poc significativa) d'orbitals amb els dels elèctrodes; fet que per altra banda també causa la reduïda conductància molecular significativa. El Mn (II) per la seva banda no presenta l'efecte del MR degut a una gran diferència d'energia respecte l'Au ε_F , fet que com passa amb el Ni, també afecta negativament a la seva conductància.
- El paper de la superfície del substrat de metall és essencial per a l'efecte MR observat, deixant de banda els efectes que provoquen a la conductància molecular.^{62, 332-335} Els experiments de control realitzats en Cu i el substrat Pt mostren un transport independent a la direcció magnètica de l'elèctrode de Ni. Gràcies als resultats computacionals es pot suposar que els estats superficials de Cu i Pt no poden interactuar eficientment amb els orbitals moleculars del complexos, trencant d'aquesta manera la interacció molècula-substrat que és bàsica per generar l'Spinterface. A més a més el Cu té un SOC (paràmetre del que depèn l'Spinterface) molt reduït degut el seu pes atòmic. Aquests arguments reforcen la idea basada en la contribució fonamental de la interfície molècula-metall per generar corrent polaritzat, fet que encaixa amb la hipòtesi proposada on només l'Au es pot utilitzar com font electrònica polaritzada.
- Només per un corrent direcció *Au a Ni* mostra MR, ja que el corrent per ser polaritzat ha de ser injectat des de la superfície perquè la interfície molècula-superfície (Spinterface) actuï i només ho fa prou significativament si la superfície és d'Au.
- No hi ha diferències en el comportament MR degut al canvi de grup d'ancoratge. El canvi dels esmentats només ha afectat en una variació de la conductància molecular, com ja s'ha reportat en anteriors ocasions.^{50, 568-570}

A.3 Spintrònica basada en Metaloporfirines

A.3.1 Fonaments

Porfirines i metaloporfirines

Les porfirines són una de les estructures moleculars amb usos més estesos i que participen en una àmplia varietat de processos biològics importants que van des de l'activació i el transport d'oxigen molecular en mamífers,³⁷¹⁻³⁷⁵ per l'aprofitament de la llum solar en sistemes fotosintètics dels vegetals^{371,373-377} o fins i tot en la catàlisi o en els canvis de pigmentació.^{378,379} A nivell estructural, biològicament parlant, tenim molts exemples basats en porfirines, tals com els grups-hemo, clorofil·les o la vitamina B-12.³⁷⁸⁻³⁹⁰ Les hemoproteïnes (que contenen Fe) tenen molts rols,^{381-386,389} l'emmagatzematge de l'O₂ així com el seu transport mitjançant la mioglobina i l'hemoglobina,^{382,383} el transport d'electrons pels Citocroms b i c,^{384,385} així com l'activació de l'O₂ i la seva utilització per part del Citocroms P450 i el Citocroms oxidasa,^{375,386,387} o les clorofil·les^{388,390} (que tenen un ió central Mg) i feofitines³⁸⁹ (que estan lliures de metall), que es troben en l'aparell fotosintètic de les plantes i bacteris, o també la vitamina B-12 (que té Co)³⁷⁸ i és catalíticament activa en moltes espècies de bacteris i animals.

Però, com és una porfirina? Aquestes molècules bàsicament estan conformades per un macrocicle (anell porfirínic) que consisteix en quatre subunitats piròliques unides per quatre (meso) àtoms de C (veure la figura A.3). Aquest macrocicle és un sistema aromàtic extraordinàriament estable químicament, i els àtoms de N a l'interior formen una cavitat central que representa un espai molt làbil per incorporar àtoms metàl·lics fortament enllaçats i en configuració tètrada, a més a més les dimensions de la cavitat són perfectes per la cabuda d'un gran número d'ions metàl·lics i, per tant un gran nombre de metalls pot ser inserit al centre del macrocicle formant metaloporfirines, tal com succeeix amb el Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mn o Zn que li atorguen diferents propietats.^{191,391-394} La incorporació de quasi bé qualsevol metall, la seva flexibilitat estructural i la química sintètica tan desenvolupada que hi ha darrere, que permet unes propietats físiques i químiques que conjuntament amb les múltiples variacions estructurals possibles, poden ser fàcilment adaptatives per a la producció de materials altament funcionals amb una enorme varietat d'aplicacions. Les Metaloporfirines s'empren generalment com a additius en capes orgàniques així com s'utilitzen també com unitats estructurals, utilitzant diferents tècniques de química supramolecular, d'on cal destacar l'obtenció de matrius compostes per nano-blocs usant mètodes autoacoblades.³⁹⁵⁻³⁹⁷

Les cavitats aniòniques de les metaloporfirines representen unitats molt útils per la coordinació d'adductes usats i per la transferència de càrrega. Donat que les interaccions amb la cavitat són processos reversibles, representa les principals del seu ús tan estès com a bio-estructures. Usant aquestes funcionalitats observades en la naturalesa com a model, en nombroses ocasions s'ha imitat el disseny de certes tecnologies que ho incorporen en diferents camps. Tenint en compte les capaci-

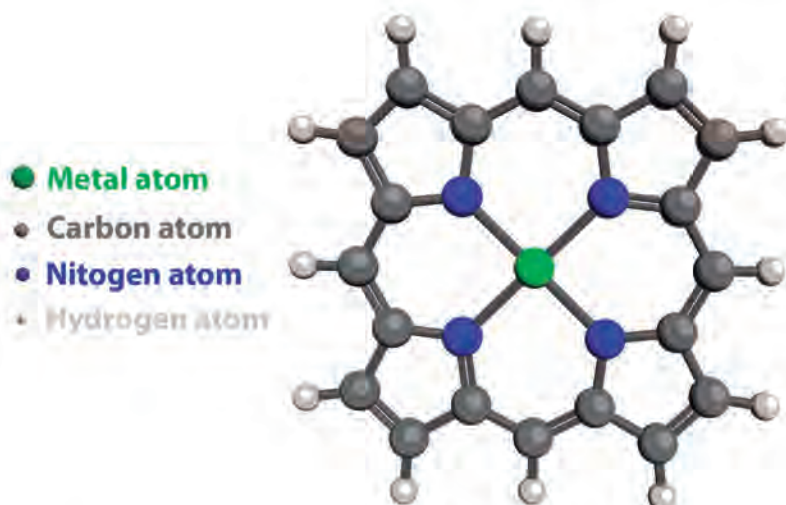


Figure A.3: Representació d'una metaloporfirina.

tats de les metaloporfirines perquè se'ls hi uneixin gasos i alliberar-los, així com per actuar com a centres actius en reaccions catalítiques en sistemes biològics, les metaloporfirines s'han emprat extensament en el disseny i desenvolupament de dispositius bio-mimètics on es requereixen funcions amb cert paral·lelisme amb aquests rols biològics, com ha estat la incorporació en sensors químics de gasos³⁹⁸ o els materials catalítics no porosos.^{399,400} D'altra banda, el paper de les metaloporfirines en els mecanismes fotosintètics indica una inherent habilitat d'aquestes molècules per intervenir en processos de transferència d'energia fotó-electró⁴⁰¹ a causa dels seus anells porfirínics altament conjugats que permet un transport de càrrega molt eficient combinats amb una absorció ben definida i forta en l'espectre visible,⁴⁰² han estat de gran interès per a aplicacions, com en optoelectrònica, així com l'emmagatzematge de dades.^{403,404} En particular, en el camp de l'optoelectrònica, les metaloporfirines han atret molta atenció a la dimensió de la nanoescala, en general en l'àmbit per la producció de cel·les solars a causa de les bandes d'absorció modificables a través dels ions metàl·lics incorporats.^{334,407-409} Exemples de tals aplicacions són OFETs,⁴¹⁰ OLED,^{411,412} OSC⁴¹¹⁻⁴¹⁵ i OPV.⁴¹⁶

Els principals objectius d'aquest capítol són dos. El primer és el desenvolupament d'una plataforma robusta que permeti l'eficiència més alta per al transport d'electrons, a través d'un dispositiu uni-molecular basat en metaloporfirines. I com a segon objectiu, aquesta plataforma també s'utilitzarà pel disseny d'un dispositiu uni-molecular amb propietats Spin-Filtre seguint tots els conceptes apresos al capítol anterior.

Circuiteria molecular emprant metaloporfirines

La importància crucial de les interaccions moleculars amb els elèctrodes en el món de l'Electrònica Molecular representa una causa d'efectes adversos molt important i decisiu sobre la conformació i per tant, la necessitat de controlar-lo és d'interès general. Concretament per les porfirines i metaloporfirines, actualment, la conformació emprada en mesuraments uni-moleculars sempre s'han basat en connectar la molècula entre els elèctrodes en un pla molecular perpendicular a ells, per tant paral·lelament a la direcció del corrent elèctric (veure secció esquerra de la Figura A.4). Aquesta orientació del pla molecular n'és la més comú, donada l'afinitat tan important entre els substituents de l'anell usats com grups d'ancoratge per les metaloporfirines i els elèctrodes.^{53, 376, 419, 454, 455} Desafortunadament, l'esmentada interacció és tan significativa que l'ús de metaloporfirines en dispositius d'electrònica molecular és extremadament difícil de controlar i realitzar degut als múltiples efectes secundaris provocats per aquesta forta interacció, com múltiples geometries de contacte o interaccions π - π indesitjades, a part d'altres interaccions amb molècules veïnes que generen estructures molt estables com els agregats *J* i *H*. A part s'ha de fer especial menció de l'efecte dels fonons sobre el transport electrònic ja que donada aquesta conducció no directa a través del metall, si no a través de l'anell porfirínic, es redueix la conductància degut l'scattering (dispersió) electró-fonó .

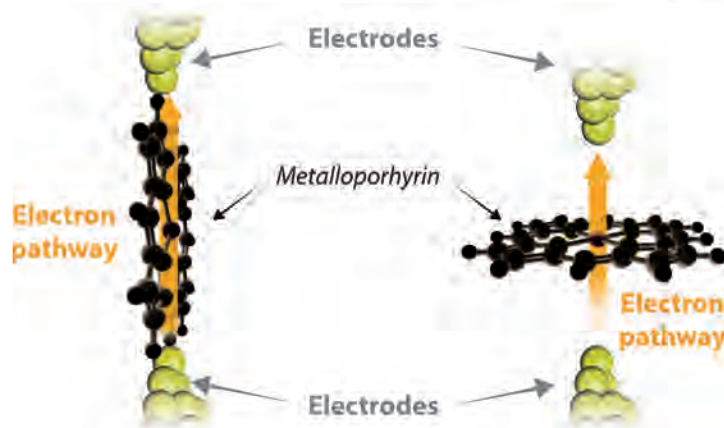


Figure A.4: Representació d'una metaloporfirina mostrant les dues configuracions possibles respecte el corrent elèctric: conformació paral·lela (esquerra) i perpendicular a través del centre metàl·lic (dreta).

Per aquest motiu es desenvolupà un nou enfocament per l'electrònica molecular emprant metaloporfirines amb l'objectiu d'assegurar una eficiència per al transport electrònic, evitant els problemes comentats que comporta la configuració vertical. Per tal de fer-ho, es va imitar la forma natural d'orientar les metaloporfirines^{371, 372, 375, 457} la qual es troba molt estesa en processos biològics, d'on destaquen els fotosintètics en vegetals i la cadena respiratòria pels mamífers entre d'altres pro-

cessos de transferència electrònica.^{371,375,458} En aquests escenaris, el pla molecular de la metaloporfirines és perpendicular a la direcció del transport d'electrons (veure la secció dreta de la Figura A.4) i per tant, paral·lela als elèctrodes. Aquesta nova configuració redueix significativament l'efecte dels fonons que infereixen en el transport electrònic baixant la conductància, gràcies a un transport directament a través del metall.^{457,458} Per poder establir aquesta nova conformació s'emprarà la tècnica STM-BJ. La clau per tal d'aconseguir la conformació plana desitjada s'usarà un sistema d'ancoratge com el piridin-4-il-metanotiol (*Pyr*), molècula sintetitzada d'acord a treballs previs.⁴⁵⁹ El *Pyr* és una molècula usada com ancoratge, per tal d'assemblar les metaloporfirines usada en ocasions prèvies,^{460,461} donat que el *Pyr* és especialment eficient en aquesta tasca perquè permet la coordinació d'estructures supramoleculares perpendicular a la superfície amb una mobilitat reduïda (i per tant estable) mitjançant enllaços forts.⁴⁶² En el dispositiu presentat, els *Pyr* es coordinen preferentment als elèctrodes connectats a través del terminal -S (tiol), donada la seva reconeguda afinitat,⁴⁶³⁻⁴⁶⁷ deixant lliure i disponible per les metaloporfirines el terminal -N terminal (piridina),⁴⁵⁹ interactuant axialment amb el centre metàl·lic a causa de la forta afinitat N-metall.^{85,468-472} Gràcies al sistema descrit, els elèctrodes (elèctrodes punta i substrat) són axialment enllaçats amb el centre metàl·lic generant un sistema hexacoordinat^{85,473-475} (veure la secció dreta de la Figura A.5) que assegura la conformació paral·lela.

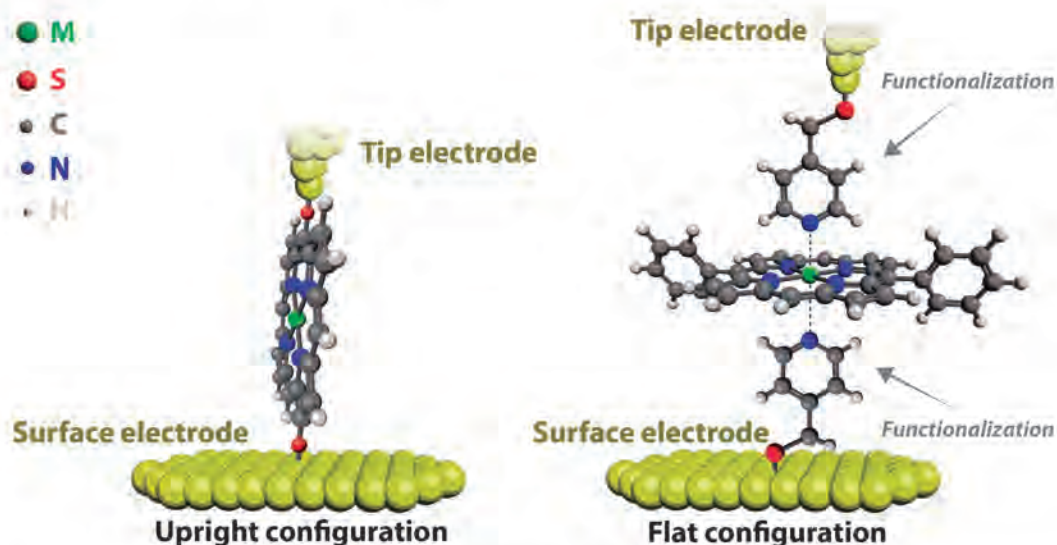


Figure A.5: Representacions esquemàtiques de la configuració vertical més convencional (esquerra) i la configuració plana proposada en aquest estudi (dreta).

Magnetisme i porfirines: els precedents

L'únic referent en transport electrònic spin-dependent emprant metaloporfirines va ser reportat per Schamus al 2011,³¹⁸ emprant un LT-STM i aconseguint una MR del 60%. En aquest treball, la MR afectava a un corrent túnel entre una nano-illa (dipòsit metàl·lic) i una punta de STM magnètica. Depenent de l'alineació dels moments magnètic de la punta magnètica i la nano-illa (paral·lela o antiparal·lela) el corrent mesurat variava. Donat que en l'escenari descrit la molècula no juga un rol real per la MR no podem considerar-ho més que un experiment de TMR deguda a la interacció magnètica entre els elèctrodes; per tant és un mecanisme que es basa en sistemes diamagnètics i difereix dràsticament del model desitjat en aquesta tesi i presentat al capítol anterior.

Diversos estudis teòrics analitzats prediuen el caràcter d'Spin-Filtre de les metaloporfirines,^{191,300,391-393} i les defineixen com les candidates ideals per construir un dispositiu uni-molecular spintrònic.^{191,391-394} Susdits estudis van analitzar diferents metaloporfirines basant-se en metall centrals paramagnètics tals com Fe,^{392,394} Co,^{300,391,484} Cu,³⁰⁰ Mn¹⁹¹ o Cr.³⁹³ Les conclusions a les que arriben són similars a les del capítol anterior d'aquesta tesi: la configuració electrònica de *capa-oberta* paramagnètica és el requisit fonamental^{298,300} per presentar diferents afinitats pels electrons polaritzats, i tot gràcies als canals polaritzats generats per ambdues polaritzacions (α i β),^{191,391,392,484} degut a què presenten orbitals tan ocupats com buits (depenent del cas) propers al ε_F dels elèctrodes.^{391,393} És important destacar també, dues característiques extrems d'aquests estudis teòrics que encaixen a la perfecció amb els experiments proposats: la conformació plana, tal com la que es proposa en aquest capítol, augmenta l'eficiència del filtratge d'spin com a conseqüència de la coordinació axial del centre metàl·lic,³⁹² tanmateix, també exposen que les metaloporfirines són fàcilment polaritzades (moment magnètic orientable) d'acord amb un elèctrode magnetitzat,³⁹³ com les puntes de Ni magnetitzades usades en aquesta tesi.

Magneto resistència Anisotròpica

L'altra novetat presentada en aquest estudi és l'ús d'un elèctrode magnetitzat perpendicularment al corrent elèctric. Això no és un concepte completament nou, de fet, és un vell efecte descobert per Sir William Thomson (Lord Kelvin) al 1857,⁴⁸⁵ anomenat AMR (Magneto resistència Anisotròpica) que ha estat àmpliament estudiat a la macroescala i en especial en imants ferromagnètics.^{486,487} Aquest efecte sobre la conductància depèn de l'orientació de la magnetització respecte el corrent elèctric en un material. Moltes dècades després s'aplicà a la nanoescala, en diversos escenaris, tals com en nano-contactes sota transport balístic,^{488,489} o en sistemes metàl·lics multi-capes i sota règims de conducció túnel,⁴⁹⁰⁻⁴⁹² conegut com TAMR (Tunneling Anisotròpic Magneto resistència) i recentment també s'ha vist en experiments uni-moleculars.³²⁰ En aquest últim cas, s'usaren complexos diamagnètics en un mer rol de connexió entre elèctrodes polaritzats sense intervenir en l'efecte MR.

A.3.2 La investigació

Fenomenologia

Tal i com s'ha comentat, les metaloporfirines són grans candidats per al disseny d'unions uni-moleculars amb transport spin-selectiu. Les seves característiques predites encaixen amb els requisits per ser l'element central d'un dispositiu spintrònic segons el model desenvolupat en el capítol anterior, així com per la tècnica STM-BJ emprada. Les metaloporfirines emprades en aquesta secció van ser sintetitzades d'acord amb el procediment descrit per Song i col·laboradors^{476,477} i són les següents: Co(II)-5,15-diphenylporphyrin, el Ni(II)-5,15-diphenylporphyrin, el Cu(II)-5,15-diphenylporphyrin i el Zn(II)-5,15-diphenylporphyrin. Totes elles paramagnètiques excepte la basada en Zn(II) usada com a control. A continuació estan resumits els rols essencials segons el model descrit per les mencionades metaloporfirines paramagnètiques sintetitzades per desenvolupar un dispositiu uni-molecular pel filtratge d'spin:

- Les metaloporfirines presenten una configuració electrònica de capa-oberta i orientables a un camp magnètic.
- El paramagnetisme potencia l'efecte SOC.
- L'eficiència del filtratge d'spin serà augmentat donada la coordinació axial del centre metàl·lic.
- Presenten canals diferenciats per spin-polaritzacions α i β .

Usant el mateix procediment que el capítol anterior les metaloporfirines van ser unides entre dos elèctrodes metàl·lics, un d' Au (substrat) i un altre de Ni (punta). La idea és la següent: el corrent dirigit des de la superfície d' Au cap la punta de Ni es polaritza a la interfície molècula-Au per efecte de l'Spinterface la qual polaritza aquest corrent i és injectada a la metaloporfirina, la qual té el moment magnètic alineat amb l'elèctrode (punta) de Ni (\uparrow o \downarrow). En funció d'aquest alineament es filtrarà una polarització d'spin determinada, obtenint d'aquesta manera un efecte MR controlat per l'orientació de l'elèctrode (punta) de Ni. Aquestes idees estan resumides en la Figura A.6 on es poden apreciar ambdós possibles direccions per la magnetització de l'elèctrode de Ni (punta). Finalment fer especial menció de la nova polarització perpendicular al corrent elèctric que també s'emprarà mitjançant una magnetització perpendicular a l'habitual per la punta de Ni.

Procediment experimental

En els experiments realitzats, el procediment emprat va ser l'STM-BJ (*Pàgina 26*) en la modalitat *tapping* i *blinking* (veure *Pàgina 325*). La descripció detallada de la mostra, el substrat i la preparació de la punta així com la seva funcionalització d'entre altres detalls experimentals relacionats es poden trobar a partir de la

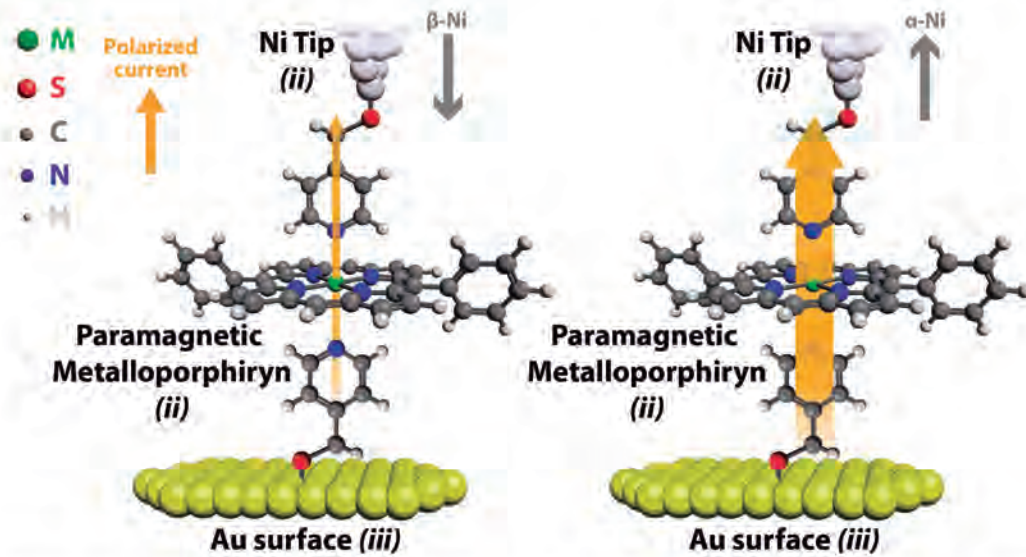


Figure A.6: Representació del dispositiu d'Spin-Filtre uni-molecular basat en una metalloporfirina la qual en funció de la magnetització de l'elèctrode de Ni (punta) filtra el corrent (esquerra) o no presenta cap impediments energètic (dreta). Les diferents parts essencials estan assenyalades.

Pàgina 328. Les dues modalitats van ser usades per dur a terme experiments control amb una porfirina equivalent a les metalloporfirines però sense metall central. El mode *blinking* també va ser usat per mesures de corrent a diferents distàncies inter-elèctrode i poder estudiar com afectava al sistema mesurat.

Els experiments es van dur a terme emprant un fil policristal·lí de Ni per obtenir les puntes (elèctrodes) de l'STM. Com a elèctrode-substrat va ser usat un monocristall d' Au(111). El medi orgànic per fer les mesures va ser mesitolè.

Com a suport dels experiments es van realitzar càlculs computacionals basat en càlculs periòdics DFT, utilitzant *Siesta-Gollum PBE + U*, amb l'objectiu de corroborar el corrent d'spin-polaritzat centrant-se en l'existència de canals α i β definits per l'estructura electrònica de les tres metalloporfirines paramagnètiques i la seva barreja amb els nivells de la superfície d' Au, estudiat a través dels DOS i les corbes de transmissió. Les geometries es van optimitzar utilitzant *Gaussian09/TPSSH* per proporcionar una millor estimació de les energies d'estat de complexos de metalls de transició.

El procediment experimental descrit aquí i els resultats discutits a continuació, provenen dels dos següents treballs, el primer publicat i el segon en “revisió” (i adjuntats a les pàgines 143 i 171):

“Albert C Aragonès, Nadim Darwish, Wojciech J Saletra, Lluïsa Pérez-García, Fausto Sanz, Josep Puigmartí-Luis, David B Amabilino, and Ismael Díez-Pérez. Highly conductive single-molecule wires with controlled orientation by coordination of metalloporphyrins. *Nano letters*, 14(8):4751–6, aug 2014”.

“Albert C. Aragonès, Alejandro Martín-Rodríguez, Fausto Sanz, Ismael Díez-Pérez and Eliseo Ruiz. Identifying spin-dependent electron-pathways in supramolecular metalloporphyrin wires. *Nature Chemistry*, under revision, 2017”.

A.3.3 Discussió dels resultats

- Per totes les metaloporfirines s'han detectat 3 nivells de corrent, els dos valors més baixos són comuns per totes elles, i el valor de més alta conductància varia en funció del metall, per tant es pot atribuir a la conductància d'una connexió directa elèctrode-metall-elèctrode; a més a més aquest valor, no és detecta en les mesures emprant porfirines sense metall, confirmant la hipòtesi. Contràriament, en aquestes porfirines control sense metall, els valors de baixa conductància si que són presents, confirmant per tant que són valors associats indiscutiblement a una conductància d'un contacte via l'anell porfirínic, fet que té molt sentit donat que aquests valors de baixa conductància són equivalents per tots els cassos.
- Donat que el valors de baixa conductància associats a la conducció a través de l'anell porfirínic no es veuen afectats pel metall, es poden establir dues rutes electròniques diferents, una a través de l'anell de baixa conductància, i l'altre independent a la prèvia i d'alta conductància, a través del metall i per tant, depenent d'ell.
- Tot i haver mesurat tres diferents casos paramagnètics, només dos d'ells presenten comportament MR, ja que el Ni pot presentar nuclis diamagnètics, i tal com hem vist aquest estat electrònic trenca el SOC.
- Els valors de conductància de baix rang associats a la ruta electrònica a través dels anells porfirínics, tampoc estan afectats pel camp magnètic aplicat. Fet que de nou reforça la hipòtesis de dues rutes independents per l'electró dins la mateixa molècula.
- Els efectes MR emprant polaritzacions paral·leles al camp elèctric, mostren una eficiència intermitja, comparada amb les observades en el capítol anterior. Això és degut a les preferències de portadors majoritaris de les metaloporfirines les quals s'oposen a les preferències de portadors minoritaris dels elèctrodes de Ni, fet que genera una resistència interfacial, que és l'origen del decrement de l'efecte MR.
- L'efecte MR observat emprant polarització perpendicular al corrent elèctric demostra un increment de dos ordres de magnitud. Fet molt rellevant donat que el mateix sistema sota polarització paral·lela al corrent elèctric mostrava una eficiència moderada. Aquest increment en l'eficiència de filtratge obre les portes a dissenyar un nou model no contemplat fins ara per explicar aquest innovador filtratge d'spin.

A.4 Filtratge d'spin basat en Pèptids

En els capítols anteriors s'ha basat el filtratge d'spin en l'ús de molècules de *capa-oberta* que tenien la particularitat, donat el seu paramagnetisme i els SOC associats, de discernir o filtrar un corrent polaritzat injectat, imposant impediments energètics a aquelles polaritzacions electròniques no-afavorides. En aquest capítol es reemplaça la capacitat d'Spin-Filtre que donaven els metalls, per un altre fenomen que genera un efecte similar, el qual pot diferenciar entre les polaritzacions dels electrons. Aquest efecte és el CISS o Selectivitat d'spin-induït per la quiralitat (de les seves sigles en anglés).

A.4.1 Fonaments

CISS

Aquest efecte, mencionat anteriorment es basa en el transport d'electrons a través de sistemes quirals que com a conseqüència d'aquest tipus d'asimetria³³⁹ molecular, exhibeix característiques notables dependents de l'spin de l'electró sense el requisit de presentar una estructura de capa-oberta (i ser paramagnètic) gracies al SOC associat a la pròpia quiralitat. Les primeres evidències d'aquest efecte CISS a la *nanoescala* es reporten pel treball pioner del grup Israelità de recerca de Ron Naaman,^{224,340} que mostra com en experiments de fotoemissió, els electrons són foto-excitats d'una superfície metàl·lica i es transmeten a través de SAMs de molècules quirals mitjançant un mecanisme túnel amb energies superiors a la presentada per funció de treball del material on es disposen les SAMs, normalment Au.^{224,326,339,508-510} Aquest efecte representa una analogia notable a l'absorció diferencial de la llum polaritzada per molècules quirals en experiments de dicroisme òptic, per aquesta raó, el CISS també es coneix com dicroisme d'electrons.^{349,511-513} La diferència entre aquests dos fenòmens és que en el primer es mesura la rotació del pla de polarització dels components elèctrics i magnètics del camp electromagnètic, mentre que en el segon cas l'spin-polarització dels fotoelectrons expulsats es mesura directament.

La millor definició pel CISS es considerar-lo com un procés de dispersió d'un electró^{225,339,515,516} a causa del potencial electrostàtic molecular de les estructures quirals, on cada quiralitat ofereix un potencial electrostàtic diferent que interacciona també de diferent manera amb l'electró, ja que estableix dispersions d'energia variable en funció de quin sigui l'spin d'aquest electró, podent-se establir per tant una analogia directa resultant entre una quiralitat i una polaritat d'electró concretes. En els processos de transport d'electrons, com per exemple els realitzats amb Microscopis SPM (com és el cas d'aquesta tesi), l'efecte CISS es pot caracteritzar aplicant un voltatge entre elèctrodes contactant amb una molècula o SAM sota un règim de mecanisme túnel on es mantingui l'energia per sota de la funció de treball del material.

A nivell d'escala nano o uni-molecular molt poc s'ha reportat a experimentalment de l'efecte CISS, de fet les poques contribucions que hi ha es basen en variacions de conductància en mesures de SAMs que usen la tècnica d'AFM amb un substrat polaritzat.⁵¹⁴ Per tant en aquest capítol es presenta la primera evidència de l'efecte CISS caracteritzat elèctricament i a nivell uni-molecular.

A.4.2 La investigació

Fenomenologia

Donat que en aquesta ocasió el dispositiu uni-molecular de filtratge està fonamentat en l'ús de pèptids, és convenient presentar-los al principi per establir els punts claus a partir d'on es farà l'estudi:

- Com la quiralitat del pèptid ve donada pels dos estereoisòmers dextro- i levo-, tots els pèptids usats presentaven ambdós casos.
- Es van usar dues llargades diferents usant dos pèptids- α amb un número diferent d'aminoàcids, concretament de 17 i 22 aminoàcids.
- Els pèptids van ser sintetitzats a l'ús^{529,531,532} mitjanant el mètode de síntesi de pèptids en fase sòlida (SPPS) creat per *R. B. Merrifield*.⁵²⁵ Gràcies a aquesta síntesi dirigida, s'ha pogut regular la ja mencionada llargada i s'han pogut establir dos punts d'ancoratge basats en -S, un per cada elèctrode; l'un és un grup tiol (-SH) al C final de la cistamina i l'altre està situat al final del residu Cys (cisteïna).
- L'etapa final de la síntesis incorporà una protecció mitjançant cetamidometil (*Acm*) del grup -SH del residu Cys, per tal d'orientar els pèptids sempre de la mateixa manera al substrat. Per tal de realitzar les mesures, un cop els pèptids s'havien adsorbit al substrat, es desprotegien.

Establint un paral·lisme amb tots els estudis fets en els anteriors capítols, l'estructura bàsica del dispositiu es manté, ja que només es canvia l'origen de la discriminació entre polaritzacions dels electrons. Els altres dos paràmetres introduïts, degut als elèctrodes, es mantenen. L'un és l'Spinterface, deguda a l'elèctrode d'Au i els grup d'ancoratge amb -S, i l'altre és la polarització magnètica de l'elèctrode de Ni (\uparrow magnetització i \downarrow magnetització). Seguint amb l'analogia amb els casos estudiats prèviament, el mecanisme ideat fou el següent: un corrent pre-polaritzat per l'Spinterface és injectat al pèptid, i aquest en funció de la seva quiralitat exercirà un impediment energètics en funció d'una de les dues polaritzacions de l'electró, és a dir hi haurà un filtratge d'Spin. A partir d'aquest punt el model difereix en dues etapes consecutives:

1. El control de les preferències per la polarització d'spin del pèptid no dependrà de la magnetització de l'elèctrode de Ni donat que depèn de la seva quiralitat, aleshores vindrà determinat pel concepte de la *helicitat*. Aquest terme es pot definir com $s \cdot k / (|k||s|) = \pm 1$, on s és el vector de l'spin i k és la direcció de propagació de l'estat electrònic i la dependència explícita sobre la quiralitat. En altres paraules, l'helicitat és la combinació entre el sentit de la direcció de propagació (o corrent elèctric) i la direcció de la polarització de l'electró, que plegats defineixen les preferències que aquí prenen el nom d'helicitat, la qual és >0 si els vectors de la polarització d'spin estan alineats amb la direcció del corrent elèctric i viceversa.
2. Els electrons injectats a la punta, emesos des del pèptid, els quals han patit un segon procés de filtratge degut a l'helicitat, s'enfronten a una nova discriminació, la del Ni magnetitzat el qual acaba de regular la resistència del sistema. És sabut que tot elèctrode ferromagnètic, tan per emetre com per acceptar electrons polaritzats, presenta discriminacions d'energies entre les polaritzacions electròniques,¹¹⁶ depenent si són portadors majoritaris o minoritaris respecte la polarització magnètica de l'elèctrode en qüestió. Si aquest fenomen no s'havia vist en els casos previs, és degut a que en aquests, la molècula i l'elèctrode ferromagnètic de Ni sempre estaven alineats (paral·lela o antiparal·lelament) per tant l'elèctrode sempre estava tractant amb els mateixos portadors fossin majoritaris o minoritaris. La situació actual és diferent ja que ara la molècula no és paramagnètica i no està polaritzada per l'elèctrode de Ni, per tant en funció de la polarització dels electrons transportats, la resistència de la interfície molècula-Ni és variable.

Un cop més la millor manera d'explicar el dispositiu és mitjançant una figura on intervinguin tots els paràmetres explicats, com la Figura A.7.

Procediment experimental

Per tal de realitzar les mesures de corrent sota els efectes del camp magnètic, fou emprada la tècnica d'STM-BJ (*Pàgina 26*) en la modalitat *tapping* (veure *Pàgina 325*). Tot i que els estudis sota corrent polaritzat es van realitzar emprant els pèptids- α de 22-aminoàcids, també es van fer mesures comparatives amb elèctrodes no magnetitzats tant amb pèptids- α de 22-aminoàcids com amb 17-aminoàcids per tal de verificar el mecanisme túnel.

Experimentalment, la diferència més rellevant entre aquest estudi i els previs és el medi usat per tal de mantenir l'helicitat. El medi escollit fou una mescla orgànica polar de TFE/H₂O: (60/40 v/v) tal i com es descriu la bibliografia.⁵³³ Això comportà cobrir la punta amb un material plàstic (*Apiezon*TM), per tal reduir al màxim la transferència d'electrons amb la punta evitant una saturació del corrent detectat, ja que el medi usat és conductor. La cobertura de la punta només deixa al descobert només la part més extrema, la qual s'assumeix que és l'únic canal disponible pel transport d'electrons.

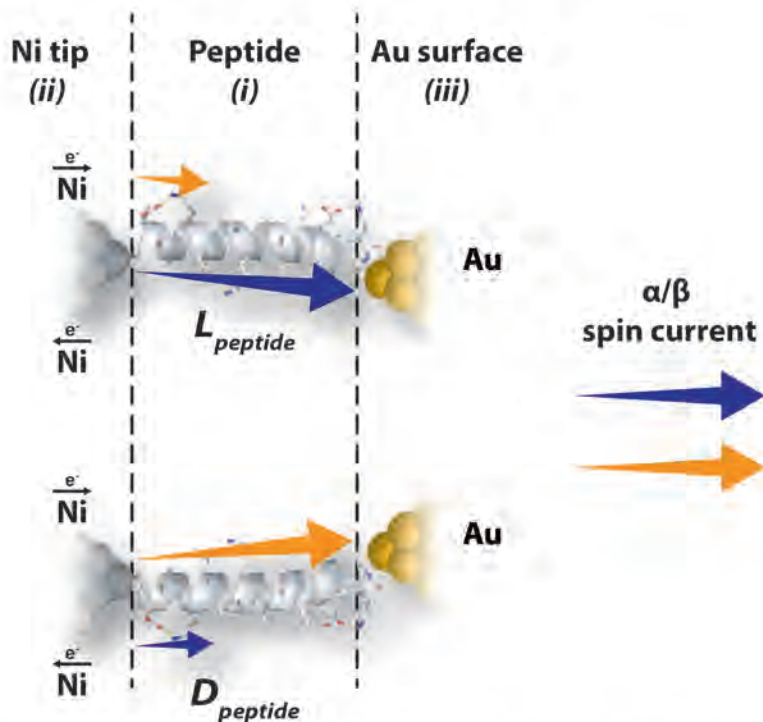


Figure A.7: Representació del dispositiu uni-molecular pel filtratge d'spin basat en un pèptid amb les diferents característiques discutides en el text.

Totes les mesures de corrent es van dur a terme emprant un fil policristal·lí de o bé de Ni o bé d'Au per obtenir les puntes. L'elèctrode d'Au (substrat) eren monocristalls orientats (111). Una descripció detallada de la preparació de la mostra, del procediment per desprotegir el pèptid, així com el tractament dels elèctrodes substrat i punta es pot trobar a partir de la *Pàgina 328*.

El procediment experimental descrit aquí i els resultats discutits a continuació, prové del següent treball publicat (i adjuntat a la Pàgina 225):

“Albert C. Aragonès, Ernesto Medina, Miriam Ferrer-Huerta, Nuria Gimeno, Meritxell Teixidó, Julio L. Palma, Nongjian Tao, Jesus M. Ugalde, Ernest Giralt, Ismael Díez-Pérez, and Vladimiro Mujica. Measuring the Spin-Polarization Power of a Single Chiral Molecule. *Small*, 13(2):1602519, jan 2017”.

A.4.3 Discussió dels resultats

- El paràmetre de decaïment amb la distància obtinguda entra dins el rang esperat per ser considerat mecanisme túnel.
- Els dos estereoisòmers presenten els mateixos valors de conductància, per tant la quiralitat no afecta a la conductància molecular i podem atribuir tots els canvis detectats al corrent degut a les preferències d'spin.
- Donat que en lloc d'usar una sola variable com en els casos anteriors, s'usen dues quiralitats i dues direccions de magnetització del Ni, s'obtenen 4 escenaris en lloc de dos. Aquest 4 escenaris presenten una diferència de MR de fins un ordre de magnitud entre el cas més conductiu i el menys conductiu.
- Per explicar el fenomen MR observat, s'ha de tenir en compte dues barreres o impediments energètics que els electrons polaritzats han de superar. La imposada per l'Spinterface, i la imposada per la quiralitat/helicitat. D'entre les dues la més significativa és la imposada per la quiralitat. Aquestes condicions funcionen per ambdós sentits del corrent (de *Ni a Au* i d'*Au a Ni*).
- Els pèptids dextrògirs presenten una major afinitat per l'helicitat negativa, en canvi el levògirs, presenten preferència per l'helicitat positiva.
- L'ordre observat de conductàncies, porta a interpretar el mecanisme de la següent manera: la punta de Ni (o el pèptid) donades les seves preferències per una polarització electrònica determinada, polaritza el corrent que injecta al pèptid (o al Ni) i aquest en funció de les seves preferències oferirà un impediment energètic major o menor. En resum, la MR es defineix en la interfície Ni-pèptid. Tal com s'ha dit, la Spinterface juga un paper minoritari que acaba d'ajustar la conductància del dispositiu en funció de si el corrent transmès li és o no favorable a les seves preferències inherents de polarització.

A.5 Camps elèctrics com a catalitzadors

La catàlisi millora els processos químics fent-los més ràpids, més barats i més eficients, pel que podem considerar-ho com un pilar fonamental de la nostra societat perquè intervé sobre qualsevol aspecte de les nostres vides sigui directa o indirectament, des de la producció d'aliments als cosmètics, tecnologia, medicaments o qualsevol material emprat. Per tant, no és un disbarat afirmar que qualsevol millora en els processos catalítics representarà un impacte positiu en l'economia mundial i de retruc al nostre dia a dia.

Els camps elèctrics externs (EEF de les seves sigles en anglès), donat la seva influència directa sobre les molècules, s'ha discutit i proposat durant molt de temps en ser usats com a camps de força catalítics. De fet, en els últims anys s'ha acabat convertint en un dels principals reptes científics i tècnics de la nostra època, donant peu a què hagi sorgit, la catàlisi electrostàtica. Aquesta tracta de manipular les reaccions químiques a través dels efectes directes dels EEF sobre les molècules i per tant sobre la reactivitat mitjançant camps electrostàtics generats per l'aplicació de camps elèctrics direccionals.

Per aquests motius, la investigació d'aquest capítol es centra en el desenvolupament d'una plataforma que permeti l'aplicació d'EEFs de manera controlada, regulant la seva magnitud i orientació sobre d'una reacció química i a nivell unimolecular.

A.5.1 Fonaments

EEF

Segons el model de Shaik els EEFs en una reacció química són capaços d'orientar els ressonants de càrrega-desplaçada de l'estat de transició ja que els estabilitza electroestàticament, és a dir catalitza la reacció. Aquest concepte és el que fonamenta la catàlisi electrostàtica. Diferents precedents experimentals s'han reportat a la macroescala.^{245, 246, 256-258, 544} Aquests primers intents experimentals van estar clarament inspirats en els models biològics on els enzims utilitzen centres actius on crear un camp elèctric local, ben definit i orientat, forçant d'aquesta manera al substrat a unir-se d'una manera específica. Seguint aquests exemples naturals, els experiments van consistir en la unió de grups funcionals carregats^{241, 242, 545, 546} en una disposició específica sobre la superfície d'un catalitzador que permet crear el camp electrostàtic local,^{251, 545, 546} i mitjançant la seva direccionalitat, les molècules dels reactius són orientades d'una manera determinada per afavorir la reacció tal i com succeeix en els models biològics comentats. Cal remarcar que aquest precedents van reduir la dissipació dels camps locals mitjançant l'ús de dissolvents de baixa polaritat, però com a conseqüència es redueix la solubilitat dels residus carregats i per tant també la velocitat de reacció i l'aplicabilitat del mètode.^{547, 548}

Recentment, diferents estratègies en la macroescala han estat desenvolupades per impulsar el camp, com ara el disseny dels líquids iònics específics,⁵⁴⁹ o l'ús d'elèctrodes semiconductors,⁵⁵⁰ però el control dels EEFs al nivell de la nanoescala representa l'opció més prometedora. A la nanoescala el model de Shaik segueix vigent, i els EEFs es poden utilitzar tant cinèticament com termodinàmicament per alterar la reactivitat fins el punt de comportar-se com un catalitzador químic convencional.⁵⁵¹

A la nanoescala, pocs precedents han utilitzat aquesta idea, i els pocs que ho han fet ha estat a nivell de SAMs on els EEFs s'han usat com catalitzadors de reaccions d'isomerització mitjançant el control d'estats polars de transició^{260,552} o mitjançant el reordenament molecular a través d'intermedis moleculars.²³⁰ Tot i que els treballs esmentats representen la investigació de més rellevància del camp, la seva aplicabilitat és molt limitada ja que es tracten de reaccions dutes a terme sobre molècules establertes en superfícies i no en una reactivitat efectuada entre dos reactius (reacció bimolecular), la qual és la més habitual i majoritària en la química aplicada. Per aquesta raó i d'altres que veurem més endavant, l'objectiu d'aquest capítol que és l'aplicació d'EEF en una reacció bimolecular, es farà en una molt coneguda: la reacció de Diels-Alder.^{240,553}

EEF i la Diels-Alder

La reacció de Diels-Alder (veure la figura A.8 secció superior) no és una reacció redox i per tant no implica espècies electroactives, tanmateix tal com prediu el model de Shaik, això és independent per veure's afectada pel EEF.^{251,543} Aquesta influència ha estat àmpliament estudiada per la química teòrica, especialment centrant-se en la seva dependència amb l'orientació d'un camp elèctric aplicat que pot disminuir o augmentar substancialment la barrera de reacció (veure la figura A.8 secció inferior) i per tant accelerar o disminuir l'eficàcia de la reacció,^{243,251,543} tal com Shaik prediu i raona àmpliament en seus estudis teòrics.^{240,243,245,253} Donat els nombrosos estudis rere la reacció de Diels-Alder i la relativa simplicitat estructural de les molècules dels reactius, en aquest capítol la susdita reacció s'estudiarà tractant-la com el model més adient per estudiar els efectes de la reactivitat de l'EEFs a l'escala uni-molecular.

A.5.2 La investigació

Fenomenologia

Els EEFs representen el paràmetre principal que s'utilitzarà per controlar els experiments proposats. Mitjançant un STM convencional és fàcil controlar tan la magnitud com l'orientació d'un camp elèctric. La magnitud de l'EEF està correlacionada amb la magnitud del voltatge aplicat entre els elèctrodes de l'STM (punta i substrat). L'orientació de l'EEF en canvi, està controlada a través del *bias* (polarització electrònica) del voltatge aplicat, essent de la següent manera: per *bias* positius, el

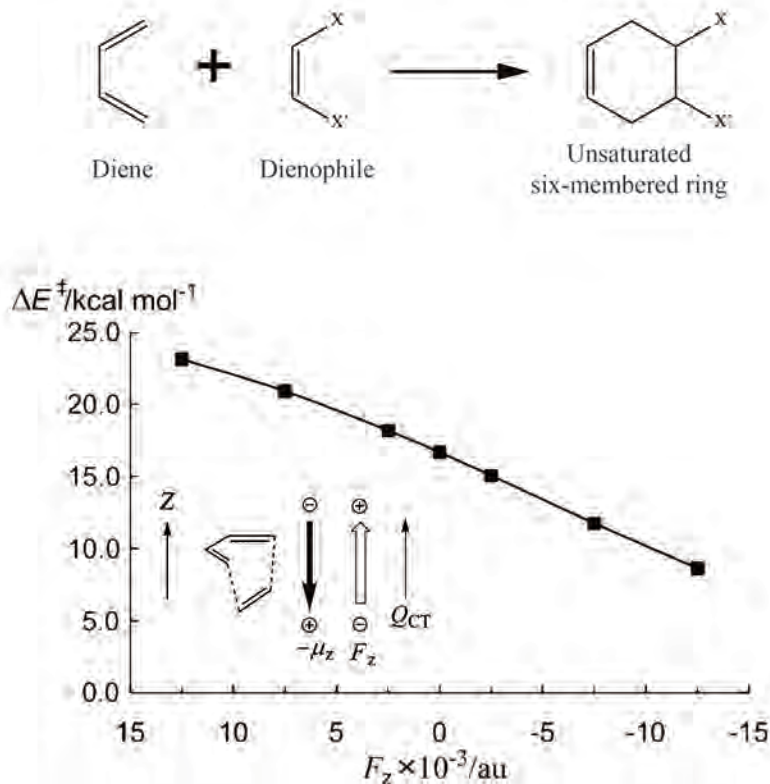


Figure A.8: (Amunt) Representació de la reacció de Diels-Alder entre un diè i un dienòfil i l'anell de sis C insaturat, producte de la reacció (Amunt) Barrera energètica de la reacció Diels-Alder enfront de la intensitat de camp en la direcció Z (F_z). Inset: vector F_z , interacció de F_z amb el moment dipolar μ_z (fletxa negra), direcció positiva F_z (fletxa buida) i el vector Q_{CT} que indica la quantitat de càrrega. Adaptat de Meir.²⁴⁰

corrent elèctric es dirigeix *de punta-a-substrat* i el camp elèctric s'estableix per conveni en la manera oposada (*de substrat-a-punta*), aleshores per *bias* negatiu, l'EEF s'orienta *de punta-a-substrat*. Adaptant aquestes funcions descrites a la tècnica de l'STM-BJ, es va poder detectar la formació de molècules de producte a través de mesuraments de corrent, gràcies a la determinació de la senyal de conductància característica de la molècula de producte atrapada entre els dos elèctrodes. La novetat de l'experiment presentat és que les molècules de reactiu estaven adsorbides separatament a cada elèctrode,⁴⁸² de la següent manera: el diè (*2-metil-3-furanotiol*) a la punta de l'STM i el dienòfil (*norbormylogous (NB)*, *triciclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-eno-3,4-dimethanetiol*) al substrat. Gràcies a l'estímul controlat de l'EEF, que permet que la reacció entre ambdues molècules s'efectuï, es genera una molècula producte *in-situ* i per tant ja atrapada entre els dos elèctrodes, i coneguda la seva conductància molecular, es pot monitoritzar a través del senyal de corrent cada esdeveniment de formació de producte. La quantificació de la freqüència dels esdeveniments detectats en un interval de temps donat, permeten obtenir una analogia directa amb la velocitat de reacció, d'aquesta manera qualsevol efecte causat com a conseqüència

de la força de l'EEF i de la seva orientació va poder ser capturat i estudiat.

La fenomenologia esperada pels experiments presentats es podria resumir com l'increment de velocitat de reacció en funció del *bias* del voltatge aplicat (orientació EEF) i proporcional a la seva magnitud (força EEF), aquesta visió idealitzada i adaptada al STM-BJ ja està representada a la figura A.9.

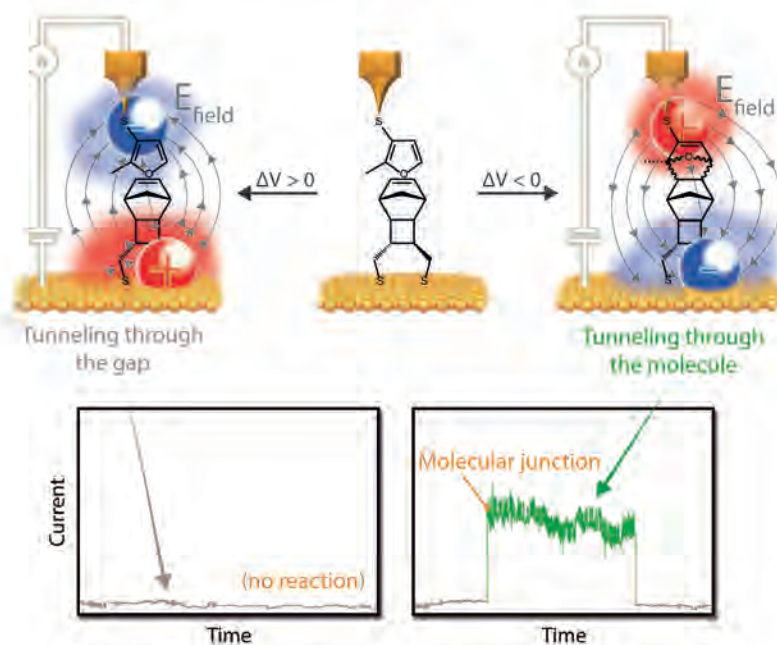


Figure A.9: (Part superior) Representació idealitzada on hi ha les molècules de reactius i de productes de la reacció Diels-Alder, adsorbides als elèctrodes en funció de si hi ha hagut reacció (dreta) o bé no s'ha efectuat (esquerra) donada l'orientació de l'EEF aplicat. (Part inferior) es mostren dues respostes del corrent associades al corrent túnel (esquerra) a través dels elèctrodes o bé (dreta) a través de la molècula, en funció de si han reaccionat o no, relacionant-ho amb la secció superior.

Procediment experimental

En els experiments realitzats, el procediment emprat va ser l'STM-BJ (veure Pàgina 26), preferentment en la modalitat *blinking* (Pàgina 325). Tot i que el *tapping* també es va usar com a suport estadístic. La descripció detallada de la preparació mostra, substrat i de la punta amb d'altres detalls experimentals relacionats, es poden trobar a partir de la Pàgina 328. Totes les molècules han estat sintetitzades seguint diferents referències pertinents.^{47, 242, 559-562} Cal afegir que es va sintetitzar també una molècula equivalent al producte obtingut de la reacció Diels-Alder per tal d'usar-la com a control de la senyal assumida com a tal.

Els experiments es van dur a terme emprant un fil policristal·lí d'Au per obtenir les puntes (elèctrodes) de l'STM. Com a elèctrodes-substrat van ser usats monocristalls

d’Au(111). El medi orgànic per fer les mesures va ser mesitilè donada la seva significant apolaritat i la necessitat de reduir al màxim la dissipació dels camps locals.

Com a suport dels experiments es van realitzar càlculs de química quàntica, amb l’objectiu fonamental de determinar principalment els efectes de la magnitud i l’orientació dels EEF sobre la reacció de Diels-Alder i elucidar així els diferents paràmetres afectats, especialment la velocitat de reacció. Per tal d’estudiar els sistemes moleculars es va usar el nivell de teoria G3(MP2, +, CC) i per estudiar les barreres de reacció dels productes de formació es va utilitzar M06-L/cc-pVTZ.

El procediment experimental descrit aquí i els resultats discutits a continuació, prové del següent treball publicat (i adjuntat a la Pàgina 255):

“A.C. Aragonès, N.L. Haworth, N. Darwish, S. Ciampi, N.J. Bloomfield, G.G. Wallace, I. Diez-Perez, and M.L. Coote. Electrostatic catalysis of a Diels-Alder reaction. *Nature*, 531(7592):88–91, 2016”.

A.5.3 Discussió dels resultats

- La reacció de Diels-Alder es pot accelerar controladament mitjançant dues variables que han de ser modificades al mateix temps: l’orientació de l’EEF (*i*) alineat-lo de manera específica pel centre de reacció i que el vector apunti des del *diè* (carregat negativament) al *dienòfil* (carregat positivament) i mitjançant la intensitat de camp (*ii*).
- Ja que el control dels EEFs pot ser utilitzat específicament per manipular les reaccions químiques i modificar *in-situ* les velocitats de reacció a nivell unimolecular, representa un primer pas per convertir un instrument de detecció de corrent tal com és l’STM, en un nano-reactor uni-molecular, convenientment capaç d’alterar tant la reactivitat química com la selectivitat.
- Els resultats obtinguts són la conseqüència d’un EEF direccional i significativament gran respecte una sola molècula, per tant les relacions establertes entre l’EEF i la reactivitat podrien diferir al transportar-ho a una escala industrial.
- Alguns paràmetres que poden afectar potencialment a les velocitats de reacció no han estat contemplats en aquesta investigació. Aquests poden ser: les alteracions en el camp elèctric produït entre els elèctrodes a causa de la seva forma diferent, els efectes als ressonants de l’estat de transició per part del medi orgànic i els possibles efectes a la seva estabilització i també els efectes tant de la magnitud del corrent i la calor generada, associat a la magnitud del voltatge aplicat.

A.6 Conclusions de la Tesi

- Els dos camps de força estudiats afecten a nivell uni-molecular. Per una banda, els camps magnètics actuen intramolecularment, afectant per tant a l'estructura electrònica i a les preferències derivades sobre l'spin-polarització dels electrons. D'altra banda, els camps elèctrics, afecten intermolecularment orientant les molècules dels reactius i l'estabilització d'estats de transició dels adductes formats.
- Degut a les diferents formes d'afectar les molècules, els camps de força estudiats presenten una diferent d'aplicabilitat inherent.
 1. Els efectes observats magnetoresistius, es poden emprar segons el propòsit més clàssic i original de l'electrònica molecular, que és la miniaturització dels components electrònics convencionals, gràcies al fàcil control del corrent derivat del camp magnètic aplicat.
 2. L'efecte de camp elèctric, que serveix per alterar les interaccions entre dues molècules de reactiu, es pot utilitzar com una tècnica derivada de la tècnica de l'STM-BJ usada com a nanoreactor.
- En aquesta tesi s'ha aconseguit un filtrat d'spin controlat i de diferents eficiències en funció del sistema uni-molecular estudiat. Tots ells equivalents a resultats previs obtinguts amb SMM i per tant forçosament a règims de baixa temperatura, per tant representa un segon pas cap a un plausible dispositiu real, donat l'evident inconvenient de treballar en els règims de baixa temperatura dels primers.
- Tots els efectes obtinguts pels tres sistemes estudiats són causa d'un origen molecular, per tant els efectes observats es van produir en el límit de voltatge zero, fet que significa un altíssim rendiment donat els petits rangs de corrents obtinguts i les grans diferències magnetoresistives que ofereix, una característica molt significativa per construir sistemes de baix consum.
- La presència de rutes electròniques independents en la mateixa molècula, representen una nova visió del transport electrònic a nivell uni-molecular i per tant pel camp de l'Electrònica Molecular, perquè aquestes rutes independents a part de presentar conductàncies amb diferències de fins un ordre de magnitud, també mostren un comportament molt diferent pel que respecta al camp magnètic, arribant a coexistir rutes amb efectes magnetoresistius i d'altres suprimint-lo.
- Tot i provocar un increment significatiu de l'efecte de magnetoresistència, la polarització perpendicular no està inclosa en el model usat per les polaritzacions paral·leles al corrent, ja que aquest model sempre estudia el rol dels orbitals spin-polaritzats respecte el nivell ε_F metalls. Cal més investigació al respecte.

- La tècnica del STM-BJ adaptada a estudis de reactivitat nivell d'uni-molecular ha resultat ser eficient per diferents motius: perquè permet l'adequada incorporació per separat de les molècules de cada reactiu, el control de la força i orientació dels EES, el control manomètric de la separació inter-elèctrode i aquest últim combinat amb l'ús de puntes molt esmolades, permeten l'aplicació de camps molt elèctrics proporcionalment potents i focalitzats.
- Els camps elèctrics externs poden accelerar les reaccions químiques tot i que no impliquin espècies redox (electroactives). Aquest fet pot representar el primer pas per substituir els reactius químics tradicionals per camps elèctrics, la qual cosa representa una manera més barata així com més eficient i també, més fàcil de controlar la catàlisi. Per tant s'obre la porta al desenvolupament de reactors químics controlat elèctricament, assumint que es pugui desenvolupar la plataforma a la macro-escala

Appendix B

Symbols and Acronyms

- α - \uparrow Ni: Ni electrode polarized with a Up direction respect the substrate electrode
- β - \downarrow Ni: Ni electrode polarized with a Down direction respect the substrate electrode
- **1,2,4 -TCB**: 1,2,4 -Trichlorobenzene
- **1D**: One-dimensional
- **2D**: Two-dimensional
- **AFM**: Atomic Force Microscope or Microscopy (*Instrument or Technique, respectively*)
- **AMF**: Assembled Molecular Films
- **AMR**: Anisotropic Magnetoresistance
- **Ar**: Argon
- **ARPES**: Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
- **Au**: Gold
- **Au-NP** : Gold (Au) Nanoparticles (NP)
- β : Decay constant (or factor)
- **B3LYP**: Hybrid functional, acronym for Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr.
- **BJ**: Break-Junction
- **CIP**: Current-Perpendicular-to-Plane
- **CISS**: Chiral Induced Spin Selectivity
- **CNT**: Carbon Nanotube
- **Co**: Cobalt
- **CP-AFM**: Conducting Probe (CP)-Atomic Force Microscopy (AFM)
- **CP-AFM-BJ**: CP-AFM-based Break Junctions (BJ)

- **CPP:** Current-in-Plane
- **Cu:** Copper
- **Cys:** Cysteine (Amino Acid)
- **DFT:** Density Functional Theory
- **DMS:** Dilute Magnetic Semiconductors
- **DOS:** Density of States
- **e:** Electron (elementary) charge
- **EC-STM:** Electrochemical Scanning Tunneling Microscope
- **EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy
- **EDS-SEM:** Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) in an Scanning Electron Microscope (SEM)
- **EEF:** External Electric Fields
- ε_F : Fermi energy
- **EMF:** External Magnetic Field
- **Fc:** Ferrocene
- **Fe:** Iron
- **FE-SEM:** Field-Emission (FE) Scanning Electron Microscope
- **FET:** Field Effect Transistor
- **FWHM:** Full Width at Half Maximum
- **G:** Conductance
- **GMR:** Giant Magnetoresistance
- **Go:** Quantum conductance, $2e^2/h = 77.45 \mu\text{S}$
- h : Planck Constant
- \hbar : Reduced Planck constant
- **HDD:** Hard Disk Drive
- **He:** Helium
- **Hg:** Mercury
- **HMF:** Half-Metallic Ferromagnets
- **HMM:** Hybrid-Molecular Magnets
- **HOMO:** High Occupied Molecular Orbital
- **I(V):** Current-Voltage Curves
- **K_B :** Boltzmann's Constant

- **L^A**: N,N'-bis(1-pyridin-2-ylethylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine
- **LANL2DZ** : Los Alamos National Laboratory Double Zeta with Double Zeta Quality (DFT).
- **LDOS**: Local Density of States
- **LEF**: Local Electric Fields
- **Leu**: Leucine (Amino acid)
- **LT**: Low Temperature
- **LT-STM**: Low Temperature (LT) Scanning Tunneling Microscope (STM)
- **LUMO**: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- **MA**: Magnetic Anisotropy
- **MAE**: Magnetic Anisotropy Energy
- **MBD**: Molecular Array-Based Devices
- **MCBJ**: Mechanically Controllable Break Junction
- **MR**: Magnetoresistance
- **MRAM**: Magnetoresistive Random Access Memory
- **MTJ**: Metallic Tunneling Junction
- **MWNT**: Multi-Walled Carbon Nanotube
- **Ni**: Nickel
- **NMR**: Nuclear Magnetic Resonance
- **NP**: Nanoparticle
- **OEEFs**: Oriented External Electric Fields
- **OFET**: Organic Thin Film transistor
- **OLED**: Organic Light Emitting Diode
- **OPE**: Oligo (p-phenylene ethynylene)
- **OPV**: Organic Photovoltaic Devices
- **OSC**: Organic Semiconductor
- **PDMS**: Polydimethylsiloxane (group of polymeric organosilicon compounds or silicones)
- **Pt**: Platinum
- **PTFE**: Polytetrafluoroethylene, a synthetic fluoropolymer of tetrafluoroethylene (TeflonTM)
- **Pyr**: Pyridin-4-yl-methanethiol
- **PZT**: Piezoelectric Transducer
- **QPC**: Quantum Point Contact

- **RT:** Room Temperature
- **SAM:** Self-Assembled monolayers
- **SCO:** Spin Crossover
- **SEM:** Scanning Electron Microscope or Microscopy (Instrument or Technique, respectively)
- **SFE:** Spin-Filter Efficiency
- **SMM:** Single-Molecule Magnets
- **SOC:** Spin-Orbit Coupling
- **SPM:** Scanning Probes Microscope or Microscopy (Instrument or Technique, respectively)
- **SPPS:** Solid-Phase Peptide Synthesis
- **SQUID:** Superconducting Quantum Interference Device
- **SSD :** Solid State Device
- **STM :** Scanning Tunneling Microscope or Microscopy (Instrument or Technique, respectively)
- **STM-BJ:** Scanning Probe microscopy (STM) - Break Junction (BJ) Technique
- **t:** Time
- **T:** Temperature
- **T_{CTC}:** Critical Transition Temperature
- **T(f):** Transmission Function
- **Tb:** Terbium
- **TFE:** 2,2,2-Trifluoroethanol
- **THF:** Tetrahydrofuran (1,4-Epoxybutane or Oxolane)
- **TMR:** Tunneling Magnetoresistance
- **TS:** Transition State
- **U :** Potential Energy
- **UHV:** Ultra High Vacuum
- **V:** Voltage
- **Zn:** Zinc

Appendix C

Additional technical details

C.1 Approaches, Data capture and processing

Details about the STM-BJ have been published elsewhere.⁷⁹ All the conductance measurements were carried out with a mechanically and electronically isolated PicoSPM I or PicoSPM II microscope heads controlled by a Picoscan-2500 electronics (all from AgilentTM) and using a homemade PTFE-STM cell. Data captures were acquired using a NI-DAQmx/BNC-2110 National Instruments (LabVIEWTM data acquisition System) and analyzed with LabVIEWTM code. The procedure of a typical break-junction experiment is based on bringing the STM tip to tunneling distance over a flat clean Au(111), Cu(111) or Pt(111) surfaces area as a first step, once this step is reached can be chosen between two approaches: *tapping* and *blinking*.

In the “*tapping*” approach,⁷⁹ the STM feedback is then turned off and the tip is driven into and out of contact with the substrate at a constant speed (V/s). This 2-points feedback loop is used to capture thousands of current decays. Single-molecule conductance (G) was determined using the expression $G=I_{step}/U_{BIAS}$, where I is the current and U is the voltage difference between the two junction electrodes. The current decays are accumulated to semi-logarithmic conductance histograms (see Figures C.1). The observed plateaus in the individual current decays result in the observed peaks in the conductance histograms and provide an averaged value of the single-molecule conductance. Transient curves that are either noisy or that showed smooth exponential decay because of the absence of molecular bridge formation were rejected when building the histograms using an automatic selection procedure driven by a code written in LabVIEWTM. The histograms were compiled by applying the same automated selection criteria to each set of the recorded decay curves. The selection procedure allows current traces showing counts exceeding a defined threshold to be added to the conductance histogram. The percentage decay curves that showed clear molecular steps were typically 15-20% and were all selected to build the histograms (see Figure C.1 left panel).^{50,111,361,564,565} This selection process made peaks in the 1D conductance histograms more prominent (or regions

with a higher number of counts in the 2D maps) above the tunneling background and also allowed a quantitative measure of the yield of molecular junction formation in all of the conductance traces. All 2D logarithmic counting maps (see Figure C.1 right panel) were performed by a code written in LabVIEWTM. The counting maps are built from the captured current decays, accumulating the collected counts in the selected conductance Sections of the whole measured conductance range.^{97,565} The same selection criteria used to build the analogous 1D histograms were employed.

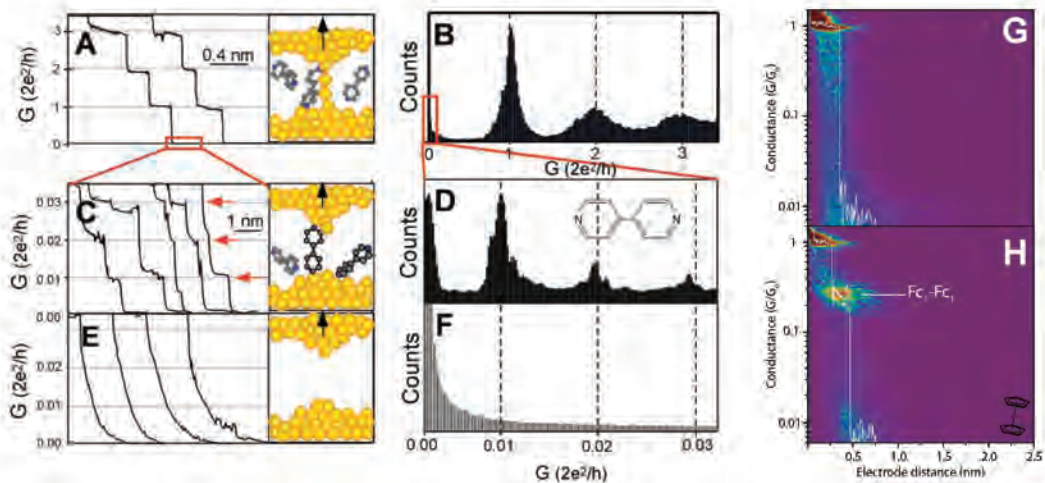


Figure C.1: Representation of the tapping approach and 1D conductance histograms. (A) Current captures of a gold contact formed between a Au STM tip and a Au substrate decreases in quantum steps near multiples of nG_0 as the tip is pulled away from the substrate, along with the (B) analogous 1D conductance histograms, where is shown well-defined peaks near $1 G_0$, $2 G_0$, and $3 G_0$ due to conductance quantization. When the contact shown in (A) is completely broken, a molecule can be trapped (C), its conductance measured and can be obtained 1D histograms (D). When the contact shown in (A) is completely broken and there is no molecule, a current decay is obtained (E) and the obtained histograms are like (F). Adapted from Xu et.al.⁷⁹ Representation of 2D logarithmic counting maps. (G) Example of a 2D map performed accumulating thousands of individual current captures with a clean exponential decay of a Au-Au junction in the absence of trapped molecules. (H) Example of a 2D map performed accumulating thousands of Au-Fc-Au junctions. The white trace is a representative individual current single-molecule capture of each described scenario.

The “blinking” approach of the STM-BJ technique has been published elsewhere.^{43,62,94,95,97,571,572} The experiments detect the formation of molecular bridges between the STM tip and substrate electrodes while they are fixed at a specific electrode-electrode distance by imposing an initial set-point tunneling current. Once the tunneling current is reached, the feedback current loop is turned off and the tunneling current is monitored. Current jumps or “blinks” events appear due to the spontaneous formation of molecular bridges between the STM tip and substrate electrodes (see Figure C.2 left panel). The *blinking* data is plotted as 2D conductance maps by the accumulation of hundreds of these individual *blinking* events (see Figure C.2 right panel). All the *blinking* traces were accumulated to build the 2D maps

without any selection. This accumulation process makes some conductance regions of the 2D map more prominent (more counts) above the tunneling background as a consequence of the accumulated *blinking* traces. This provides an averaged value of the single-molecule conductance. Single-molecule conductance was determined using the expression $G=I_{step}/U_{BIAS}$, where I is the current and U is the voltage difference between the two junction electrodes. The 2D maps were built using an automatic selection procedure driven by a code written in LabVIEWTM. The 2D *blinking* maps were compiled by applying the same automated selection criteria to each set of captured data. The $I(V)$ curves during a *blinking* event are obtained by the application of a “2-vertex voltage ramp” during the *blinking* event.^{573,574} The “2-vertex voltage ramp” is applied and recorded by a code written in LabVIEWTM. The pulling procedure is based on the application of a “voltage ramp” to the piezo-electric translator that leads to the retraction of the tip, increasing the distance between both electrodes.⁴³ Pulling curves collected over the *blinking* events showed a plateau due to a significant mechanical resistance of the molecular junction between both electrodes testifying that the above blinks are attributable to a stable molecular junction,^{62,94,95} rather than resulting from the migration of gold atoms or from fluctuations in molecular conformations.^{575,576} When pulling curves are collected over the tunneling background, clean exponential decays are observed.

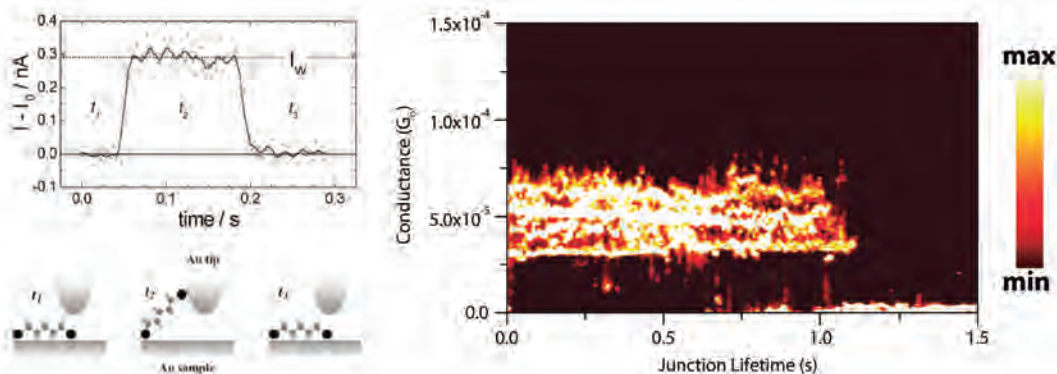


Figure C.2: (Left-top) Representative current traces showing spontaneous molecular trapping between the two motion-less STM's electrodes. The thress labelled regions correspond to the three scenarios (left-bottom); t_1 and t_3 the molecule is detached from the tip. At t_2 the molecule is attached to both the tip and the sample, giving rise to an increased current (I_w). Adapted from Haiss et al.⁹⁴ (Right) 2-D blinking maps example built by the accumulation of hundreds of blinks at a common time x-axis origin. Adapted form Aragonès et al.⁶²

C.2 Details of the Single-Molecule experiments

C.2.1 STM Tip electrodes procedure

STM Tip were mechanically cut (see Figure C.3). Au tips immediately after the cut were briefly H_2 flame-annealed and then immersed in a sample solution or directly mounted on the STM as is explained in *Section C.2.3* (see Page 332). Ni tip also are cannot be annealed due the oxidation, thus after the tip is magnetized following the procedures described in next Section C.2.1.1. For all the measurement performed in polar medium, tips are electrically insulated with *Apiezon*TM wax.



Figure C.3: FE-SEM images of different Ni STM tips used to perform STM-BJ experiments.

C.2.1.1 Polarization of the Ni tips

Magnetically *ex-situ* oriented Ni tips for the spin-dependent transport experiments were prepared as follows: a freshly cut Ni tip was magnetically polarized *ex situ* by placing it in close proximity to a 1 T NdFeB magnet for a period of 2 hours. After the magnetization, the Ni tip was placed into the STM tip holder. The magnitude and direction of the magnetic of the Ni tip magnetization were characterized using SQUID magnetometry.

Thanks to the SQUID measurements and the evident analogy between the Ni tip's magnetic polarization with opposite poles of the magnet, it was possible to assign the direction of each magnetization polarization ($\alpha\uparrow$ or $\beta\downarrow$) with each pole of the magnet (*north* or *south* poles) using as an axial reference the substrate-to-tip vector ($up\uparrow$ or $down\downarrow$) (see Figure C.4 left panel). As is shown in Figure C.4 right panel inset, SQUID magnetometry performed at different magnetization times allowed to determine the saturation value of the Ni tips ($30 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) and the needed time to achieve it (2 hours). Measurements after the STM-BJ experiments assured that the Ni magnetization persisted over the entire timeframe of the experiments (see Figure C.4 left panel). Roughly 80% of the initial Ni tip magnetization remained after single-molecule junction experiments were performed with the same tip. There are some differences in the obtained M values before and after the break-junction experiment most likely due to slight differences in the tip tilting orientation at the SQUID sample holder.

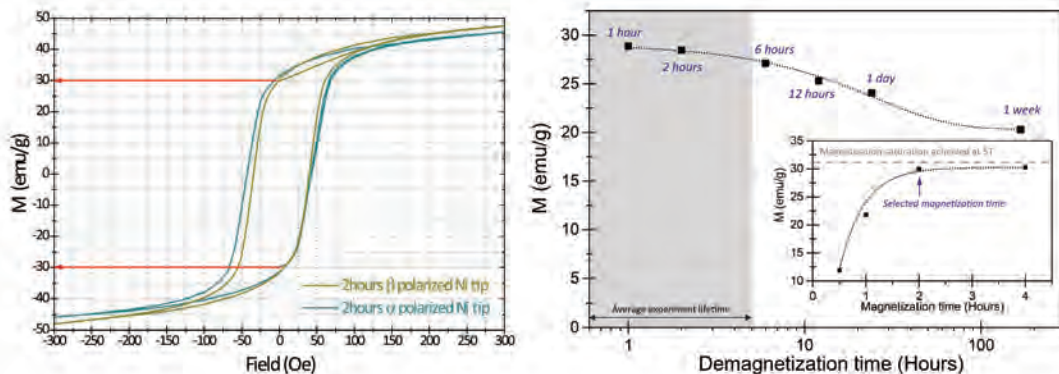


Figure C.4: SQUID measurements of (left) Ni tips under 2 hours of magnetization (Note the opposite magnetization values assigned to $\alpha\uparrow$ or $\beta\downarrow$) and (right) measurements of different demagnetization times of Ni tips. Left panel inset shows different magnetization times for Ni tips to compare with the magnetization values achieved by the SQUID

Since the oxide effects on polarized current,^{577,578} to prevent the Ni wire oxidation during the polarization process and transport measurements under ambient conditions, the prepared Ni electrode was magnetically polarized and stored in strict anaerobic conditions before use. The Ni tip oxidation was studied using ex EDS-SEM microscopy. Once the tip is transferred to the STM cell, it is driven several times towards the Au(111) surface to get a light Au(111) coating that protects the tip apex surface against further oxidation throughout the timeframe of all the single-molecule transport experiments. As Figure C.5 shows, the used Ni tips present a slightly higher surface oxidation compared to a freshly cut tip verifying the tip apex surface oxide free; the same way, if we compare the oxidation of the tip apex with a point away from it (see Figure C.5 inset) the latter present a significant oxide increment due the lack of the Au(111) coating.

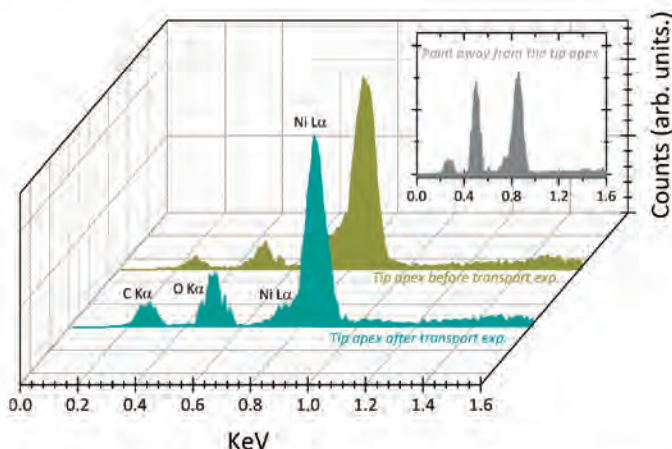


Figure C.5: EDS spectra for a Ni tip before and after single-molecule experiments, preserved under an Ar atmosphere. Figure inset represent a EDS spectra in a point away from the tip apex.

An additional routine was applied with the aim of avoiding the oxidation likewise increase the Ni affinity to the molecules, the application of *tapping* procedure to make Ni-Au junctions during a brief time period applying a high tip displacement speed and exerting a moderate pressure against the Au substrate. As a consequence due the harder Ni tip is repeatedly crashed onto the softer Au bare surface, the stretched metal is Au and a Au QPC is formed and as a consequence some Au atoms can cover the Ni tip. This QPC are plotted in Figure C.5. Such plot also proves that the Ni polarization and its process does not affect to its conductance being $1G_o$.

C.2.2 Substrate electrodes procedures

Au substrates

Au(111) single-crystal substrates (10 mm x 1 mm) of 99.9999% purity and orientation accuracy <0.1 degrees MaTeck (Germany) were electropolished in H_2SO_4 acidic solution (0.1M) during 1 minute to eliminate possible residual contaminants, then were chemically reduced using HCl (1M) and finally annealed with a H_2 flame and then cooled down under a stream of Ar to prevent the oxidation until the attachment of the target molecules. In Figure C.6, the shown STM images of Au(111) surface display atomically flat terraces where the single-molecule electrical contact is established before and after the single-molecule experiments, as is noted the orientation is preserved although the experiments.

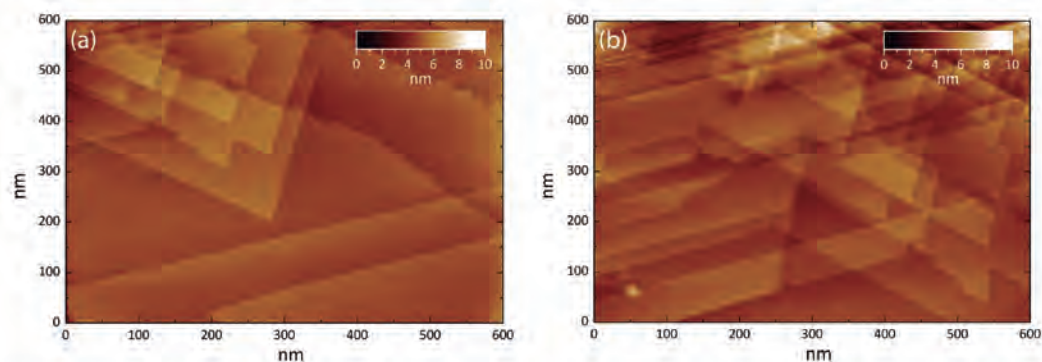


Figure C.6: STM images of a bare Au(111) surface in mesitylene using a freshly cut Ni tip before (a) and after (b) single-molecule experiments. The images were recorded at 0.1 nA set point current and 30 mV bias.

STM images of a bare Au(111) surface in mesitylene using a freshly cut Ni tip before (a) and after (b) single-molecule experiments. The images were recorded at 0.1 nA set point current and 30 mV bias.

Cu substrates

Cu(111) single-crystal substrates (10 mm x 1 mm) of 99.999% purity and orientation accuracy <0.1 degrees (MaTeck, Germany) were electropolished to eliminate possible residual contamination in 75% orthophosphoric acid solution for 3 min at 1.80 V vs a Cu counter. Then the substrate was washed with Ar-purged $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ Milli-Q water and a reductive treatment was applied under electrochemical control during 1.5 hours at -1.2 V (vs Ag/AgCl) in absolute EtOH. Finally, the Cu substrate was washed again with Ar-purged Milli-Q water and ready for attachment of the target molecules. In Figure C.7 the shown STM image of Cu(111) surface displays atomically flat terraces where the single-molecule electrical contact is established.

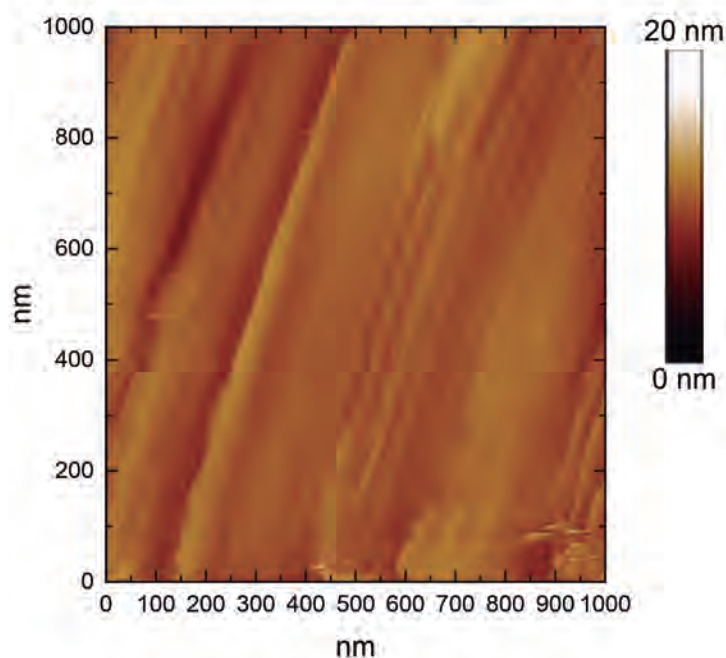


Figure C.7: STM image of a Cu(111) surface in mesitylene using a freshly cut Ni tip. The image was recorded at 5 nA set point current and 500 mV bias.

Pt substrates

Pt(111) single-crystal substrates (10 mm x 1 mm) of 99.999% purity and orientation accuracy <0.1 degrees (MaTeck, Germany) were annealed with a H_2 flame to orientate the surface and eliminate possible residual contamination, and then was cooled down under a stream of Ar+ H_2 to prevent the oxidation until the attachment of the target molecules.

Figure C.8 corresponds to a example of large topographical view of a freshly prepared Pt(111) surface taken by AFM. The surface displays a very low roughness (RMS values of few nm) and atomically flat terraces as wide as 1 micron in length. In

a single-molecule junction experiment, the tip is typically brought to a flat terraces like the shown where the single-molecule electrical contact is established.

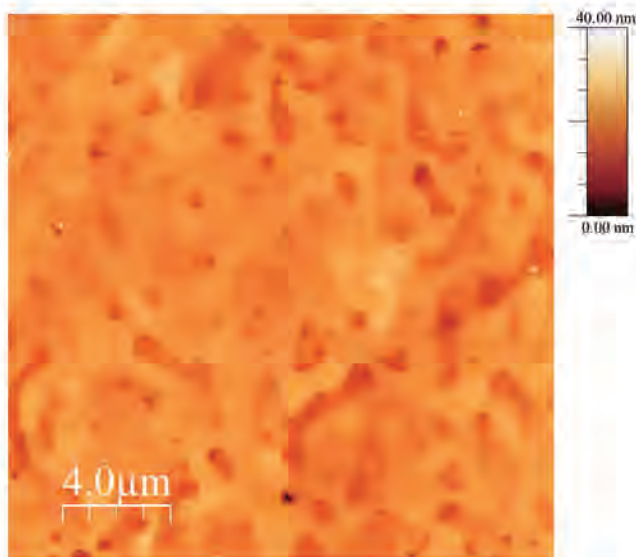


Figure C.8: A $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ AFM image taking in tapping mode of a freshly prepared Pt(111) surface.

C.2.3 Molecular attachment

Once the single-crystal substrates are treated, depending on the affinity electrodes-molecule, exist two different procedures to attach the target molecules to both STM electrodes. If the presented affinity is high, after the treatment the substrate is then assembled in the STM cell and filled with a $80 \mu\text{L}$ usually of pure apolar organic medium, such as mesitylene, 1,2,4-TCB or toluene. After that, few drops of an organic medium solution of the target molecule are added to build the single-molecule conductance measurements. On the other hand if the electrodes-molecule affinity is low, the metal substrates after the treatment are immediately immersed in a solution of the target compound under Ar. After a specific time, depending on the target molecule, the functionalized substrate is washed and dried under a stream of Ar before assembling it in the STM cell.

Below are detailed the experimental details of the molecular attachment employed for the different works explained on this thesis:

- **Chapter 2** (*Fundamental study: Metal complexes*)
 - In the first presented work (*Molecules as Spin-filters*), since the low affinity electrodes-molecule, was employed the SAM “procedure” to attach the target molecules to the electrodes, employing 20-25 μM ethano-

lic solution for $[Mn(tzpy)_2(NCSe)_2]$, $[Co(tzpy)_2(NCSe)_2]$ and $[Ni(tzpy)_2(NCSe)_2]$ complexes, preserved under Ar atmosphere 12 hours.

- In the second presented work (***The role of the Spinterface***), since the similarity of the target molecules to the previous work, they also present low affinity for the electrode and was employed the SAM “procedure” to attach the target molecules to the electrodes, employing 20-25 μM ethanolic solution for $[Fe(tzpy)_2(NCS)_2]$, $[Fe(tzpy)_2(NCSe)_2]$ and $[FeL^A(NCS)_2]$ complexes, preserved under Ar atmosphere 12 hours.

- **Chapter 3 (*Mimicking natural structures: Metalloporphyrins*)**

- In the first presented work (***Metalloporphyrins as molecular circuitry platforms***) Au substrates and Au tips were functionalized with 0.8-1 μM ethanol solution of *pyridin-4-yl-methanethiol* for 24 hours. Due the high affinity of the molecules for the functionalization molecule attached to the electrodes, SAMs were not required and the target molecules were introduced directly to the STM cell with a few drops of a 8-12 nM mesitylene solution of *Co(II)-5,15-diphenylporphyrin* and *diphenylporphyrin* molecules.
- In the second presented work (***Spin-dependent transport in Metalloporphyrins***) since the employment of the same metalloporphyrins of the previously presented, the conditions were the same for all the employed molecules: *Co(II)-5,15-diphenylporphyrin*, *Ni(II)-5,15-diphenylporphyrin*, *Cu(II)-5,15-diphenylporphyrin* and *Zn(II)-5,15-diphenylporphyrin*. For the control molecules *tetraphenylporphyrins* and (*phenilated-free*) *porphyrins* were used a analogous conditions.

- **Chapter 4 (*Chiral inspired biological systems: Peptides*)**

1. To control the orientation of the molecular attachment to the Au(111) substrates, α -17AA-peptide and α -22AA-peptide molecules contained a acetamidomethyl (*Acm*) as protecting group (see Figure C.9) to prevent the adsorption of peptides through Cys residue^{518, 520, 529, 531, 532} and enabling the adsorption on the Au(111) electrode through the free thiol group at the cysteamine linker terminus, placing the C-terminus located near the substrate and exposing the N-terminus to the surface. α -17AA-peptide and α -22AA-peptide molecules were incubated for 24 hours, and was employed a 0.5-1 μM solution TFE/ H_2O :(60/40 v/v) to preserve the α -22AA-peptides hecility.⁵³³
2. After the attachment of the α -22AA-peptide, the *Acm* protecting group was removed through the immersion of the functionalized Au(111) substrate in a oxidative 15% acetic acid Milli-Q water solution plus 4 eq. of freshly prepared 0.1M I_2 methanol solution for 24 hours at 4°C conditions.⁵⁷⁹

3. To stop the oxidation, the substrates were immersed in 0,1 M sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) Milli-Q solution for 10 minutes. Modified Au(111) substrate with the attached deprotected α -22AA-peptide was introduced in the STM cell, then was filled with a 80 μL of liquid mixture polar organic medium of TFE/ H_2O :(60/40 v/v) to keep the α -22AA-peptides hecility.⁵³³

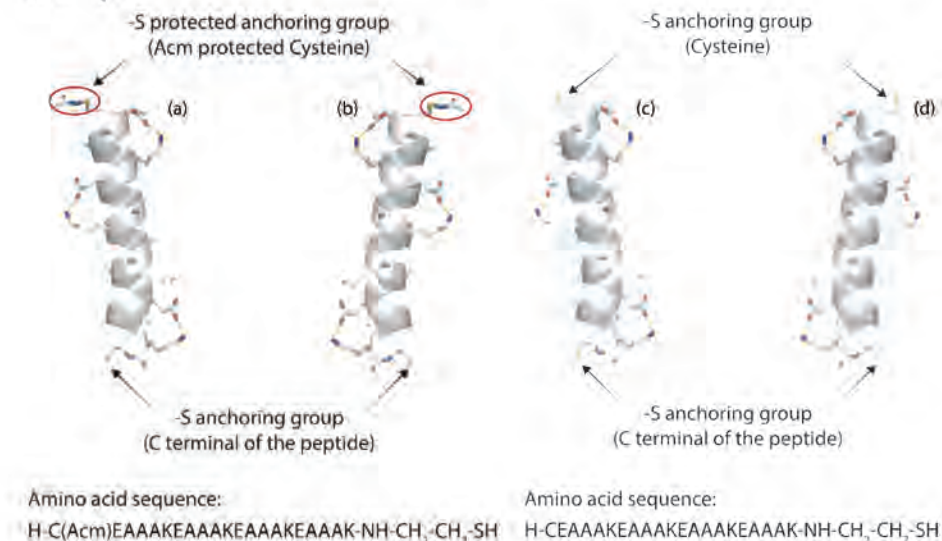


Figure C.9: Representation of a (a) D- and (b) L- “Acm-protected cysteine” α -22AA-peptide with its corresponding AA-sequence, along the analogous a (c) D- and (d) L- “deprotected cysteine” α -22AA-peptide, also with its corresponding AA-sequence.

• Chapter 5 (*Effects of the Electric Fields: Tuning the Reaction*)

In this work were attached to each electrode, different molecules:

- (\pm)-norbornylogous, tricyclo [4.2.1.0^{2,5}] non-7-ene-3,4-dimethanethiol molecules were attached to the Au(111) substrate, immersing the substrates in a Ar purged 0.1 mM ethanol solution for 12 hours. The control experiments employing a saturated norbornylogous bridge molecules replacing, replacing the former, followed the same procedure.
- 2-methyl-3-furanthiol molecules were attached to the Au tips, immersing such tips in a Ar purged 0.05 mM CH_2Cl_2 solution for 12 hours. The control experiments employing saturated furan molecules replacing the aromatic furan, followed the same procedure.

C.3 LT-STM

To perform the single-molecule conductance experiments at LT was used a homemade variable temperature STM assembly (see Figure C.10 left panel). The STM assembly was placed in a liquid He cryostat (Janis Research CompanyTM) and placed under a vacuum of 2×10^{-6} Torr. The Dewar was then filled with liquid N₂ and cooled to ca. 78K. Once the temperature of the system was stable, the tip of the STM was brought into the proximity of the sample mounted on the STM cell (see Figure C.10 right panel) and the *break-junction* experiments were performed as described in the proper sections. A homemade 10nA/V amplifier was used to record the current vs. distance traces. To obtain conductance measurements at different temperatures a 25W resistive heater was used to heat the STM head assembly while maintaining vacuum. A PID controller was used to control the current applied to the heater and maintain the $T_{working}$ to ± 0.5 K.

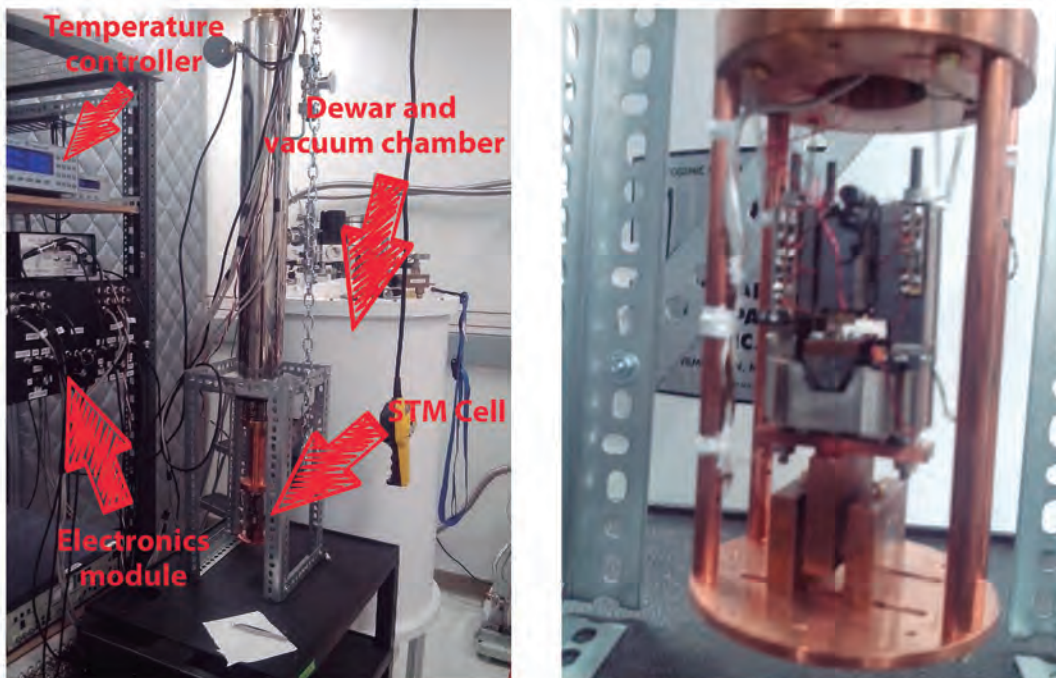


Figure C.10: (Left) Employed LT-STM from Hihath's lab, at UC Davis (CA, USA) along with a detail of the homemade STM-cell (right).

Appendix D

Publications

“The following is a list of all the publications achieved during the four years of PhD, some of them are included as a part of the presented thesis in the corresponding chapters. The other publications, not directly related to the topic of the thesis, have been used as complementary work and cited as ordinary literature.”

—*Publications as a first authorship:*

1. “Albert C. Aragonès and Ismael Díez-Pérez. Efecte filtre d’espín en complexos de Fe. *Revista de la Societat Catalana de Química*, pages 36–39, 2014”.
2. “Albert C Aragonès, Nadim Darwish, Wojciech J Saletra, Lluïsa Pérez-García, Fausto Sanz, Josep Puigmartí-Luis, David B Amabilino, and Ismael Díez-Pérez. Highly conductive single-molecule wires with controlled orientation by coordination of metalloporphyrins. *Nano letters*, 14(8):4751–6, aug 2014”.
3. “Albert C Aragonès, Nadim Darwish, JongOne Im, Boram Lim, Jeongae Choi, Sangho Koo, and Ismael Díez-Pérez. Fine-tuning of single-molecule conductance by tweaking both electronic structure and conformation of side substituents. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 21(21):7716–20, may 2015”.
4. “Pepita Pla-Vilanova, Albert C Aragonès, Simone Ciampi, Fausto Sanz, Nadim Darwish, and Ismael Diez-Perez. The spontaneous formation of single-molecule junctions via terminal alkynes. *Nanotechnology*, 26(38):381001, sep 2015”.
5. “Albert C. Aragonès, Daniel Aravena, Jorge I. Cerdá, Zulema Acís-Castillo, Haipeng Li, José Antonio Real, Fausto Sanz, Joshua Hihath, Eliseo Ruiz, and Ismael Díez-Pérez. Large Conductance Switching in a Single-Molecule Device through Room Temperature Spin-Dependent Transport. *Nano Letters*, 16(1):218–226, jan 2016”.

6. “A.C. Aragonès, N.L. Haworth, N. Darwish, S. Ciampi, N.J. Bloomfield, G.G. Wallace, I. Diez-Perez, and M.L. Coote. Electrostatic catalysis of a Diels-Alder reaction. *Nature*, 531(7592):88–91, 2016”.
7. “Albert C. Aragonès, Albert C. Aragonès, Naomi L. Haworth, Simone Ciampi, Nathaniel J. Bloomfield, Gordon G. Wallace, Michelle L. Coote, Ismael Diez-Perez, and Nadim Darwish. Detection of Single-Molecule Reaction Using STM Approach. *Protocol Exchange*, mar 2016”.
8. “Albert C. Aragonès, Ernesto Medina, Miriam Ferrer-Huerta, Nuria Gimeno, Meritxell Teixidó, Julio L. Palma, Nongjian Tao, Jesus M. Ugalde, Ernest Giralt, Ismael Díez-Pérez, and Vladimiro Mujica. Measuring the Spin-Polarization Power of a Single Chiral Molecule. *Small*, 13(2):1602519, jan 2017”.
9. “Albert C. Aragonès, Daniel Aravena, Francisco J. Valverde-Muñoz, José Antonio Real, Fausto Sanz, Ismael Díez-Pérez, and Eliseo Ruiz. Metal-Controlled Magnetoresistance at Room Temperature in Single-Molecule Devices. *Journal of the American Chemical Society*, page jacs.6b11166, mar 2017”.
10. “Albert C. Aragonès, Nadim Darwish, Simone Ciampi, Fausto Sanz, J. Justin Gooding, and Ismael Díez-Pérez. Single-molecule electrical contacts on silicon electrodes under ambient conditions. *Nature Communications*, 8:15056, apr 2017”.
11. “Albert C. Aragonès, Alejandro Martín-Rodríguez, I. Ponce, Fausto Sanz, Ismael Díez-Pérez and Eliseo Ruiz. Identifying spin-dependent electron-pathways in supramolecular metalloporphyrin wires., *Nature Chemistry*, under revision, 2017”.

— *Publications as a second authorship:*

1. “Ingrid Ponce, Albert C. Aragonès, Nadim Darwish, Pepita Pla-Vilanova, Ruben Oñate, Marcos Caroli Rezende, José H. Zagal, Fausto Sanz, Jorge Pavez, and Ismael Díez-Pérez. Building Nanoscale Molecular Wires Exploiting Electrocatalytic Interactions. *Electrochimica Acta*, 179:611–617, oct 2015”.
2. “Mohammed Noori, Albert C. Aragonès, Giuseppe Di Palma, Nadim Darwish, Steven W. D. Bailey, Qusiy Al-Galiby, Iain Grace, David B. Amabilino, Arántzazu González-Campo, Ismael Díez-Pérez, and Colin J. Lambert. Tuning the electrical conductance of metalloporphyrin supramolecular wires. *Scientific Reports*, 6:37352, nov 2016”.

References

- [1] C A Mirkin and M A Ratner. Molecular Electronics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43(1):719–754, oct 1992.
- [2] James R. Heath. Molecular Electronics. *Annual Review of Materials Research*, 39(1):1–23, aug 2009.
- [3] Arieh Aviram and Mark A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2):277–283, 1974.
- [4] D. Goldhaber-Gordon, M.S. Montemerlo, J.C. Love, G.J. Opiteck, and J.C. Ellenbogen. Overview of nanoelectronic devices. *Proceedings of the IEEE*, 85(4):521–540, apr 1997.
- [5] A.M. Kuznetsov and Jens Ulstrup. *Electron transfer in chemistry and biology: An introduction to the theory*. John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- [6] Noel S. Hush. An Overview of the First Half-Century of Molecular Electronics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1006(1):1–20, dec 2003.
- [7] Joshua Hihath, Bingqian Xu, Peiming Zhang, and Nongjian Tao. Study of single-nucleotide polymorphisms by means of electrical conductance measurements. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(47):16979–83, nov 2005.
- [8] Xiaoyin Xiao, Bingqian Xu, and Nongjian Tao. Changes in the Conductance of Single Peptide Molecules upon Metal-Ion Binding. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(45):6148–6152, nov 2004.
- [9] Joshua Hihath, Fang Chen, Peiming Zhang, and Nongjian Tao. Thermal and electrochemical gate effects on DNA conductance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(21):215202, may 2007.
- [10] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from *Electronics*, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(5):33–35, Sept 2006.
- [11] Scott E. Thompson and Srivatsan Parthasarathy. Moore’s law: the future of Si microelectronics. *Materials Today*, 9(6):20–25, 2006.
- [12] H. Choi and C. C.M. Mody. The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology. *Social Studies of Science*, 39(1):11–50, feb 2009.
- [13] Mark Ratner. A brief history of molecular electronics. *Nature Nanotechnology*, 8(6):378–381, jun 2013.
- [14] Isabelle Ferain, Cynthia A. Colinge, and Jean-Pierre Colinge. Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *Nature*, 479(7373):310–316, 2011.
- [15] Takamasa Kawanago, Ryo Ikoma, Du Wanjing, and Shunri Oda. Adhesion lithography to fabricate MoS2 FETs with self-assembled monolayer-based gate dielectrics. In *2016 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, pages 291–294. IEEE, sep 2016.

- [16] Jaime Ferrer and Víctor M. García-Suárez. From microelectronics to molecular spintronics: an explorer's travelling guide. *Journal of Materials Chemistry*, 19(12):1696, 2009.
- [17] M. Mitchell Waldrop. The chips are down for Moore's law. *Nature*, 530(7589):144–147, feb 2016.
- [18] A. Von Hippel. Molecular Engineering. *Science*, 123:315–317, 1956.
- [19] Robert M. Metzger, A. A. Yasseri, Z. Liu, R. B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, D. F. Bocian, J. R. Heath, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, and X. Zhu. Unimolecular electronics. *Journal of Materials Chemistry*, 18(37):4364, 2008.
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, Ch Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40(2):178–180, 1982.
- [21] J.C. Cuevas and E. Scheer. FRONT MATTER. In *Molecular Electronics*, volume 1, pages i–xix. WORLD SCIENTIFIC, jun 2010.
- [22] Nicolás Agrait, Alfredo Levy Yeyati, and Jan M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports*, 377(2):81–279, 2003.
- [23] Chris Rutherglen and Peter Burke. Nanoelectromagnetics: Circuit and electromagnetic properties of carbon nanotubes. *Small*, 5(8):884–906, 2009.
- [24] Yu. V. Sharvin. A possible method for studying Fermi surfaces. *Sov. Phys. JETP*, 21:655, 1965.
- [25] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3):223–231, July 1957.
- [26] J.C. Maxwell. A treatise on electricity and magnetism, 1873.
- [27] Lord Rayleigh. LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *Philosophical Magazine Series 5*, 34(211):481–502, dec 1892.
- [28] Robert Chau, Brian Doyle, Suman Datta, Jack Kavalieros, and Kevin Zhang. Integrated nanoelectronics for the future. *Nature Materials*, 6(11):810–812, nov 2007.
- [29] Rolf Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical Magazine*, 21(172):863–867, apr 1970.
- [30] Yoseph Imry and Michael Tinkham. Introduction to Mesoscopic Physics. *Physics Today*, 51:60, 1998.
- [31] John G. Simmons. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2581–2590, 1963.
- [32] Bernd Giese. Long-distance charge transport in dna: The hopping mechanism. *Accounts of Chemical Research*, 33(9):631–636, 2000.
- [33] Paul T. Henderson, Denise Jones, Gregory Hampikian, Yongzhi Kan, and Gary B. Schuster. Long-distance charge transport in duplex dna: The phonon-assisted polaron-like hopping mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(15):8353–8358, 1999.
- [34] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, volume 3. 1997.
- [35] Richard L. McCreery. Molecular electronic junctions. *Chemistry of Materials*, 16(23):4477–4496, 2004.
- [36] F Chen and N J Tao. Electron transport in single molecules: from benzene to graphene. *Accounts of chemical research*, 42(3):429–38, mar 2009.
- [37] Stéphane Rigaut. Metal complexes in molecular junctions. *Dalton Transactions*, 42(45):15859, 2013.
- [38] James R. Heath and Mark A. Ratner. Molecular Electronics. *Physics Today*, 56(5):43–49, may 2003.

- [39] Latha Venkataraman, Young S Park, Adam C Whalley, Colin Nuckolls, Mark S Hybertsen, and Michael L Steigerwald. Electronics and chemistry: varying single-molecule junction conductance using chemical substituents. *Nano letters*, 7(2):502–6, mar 2007.
- [40] R. S. Klausen, J. R. Widawsky, T.A. Su, H. Li, Q. Chen, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, and C. Nuckolls. Evaluating atomic components in fluorene wires. *Chemical Science*, 5(4):1561, 2014.
- [41] Albert C Aragonès, Nadim Darwish, JongOne Im, Boram Lim, Jeongae Choi, Sangho Koo, and Ismael Díez-Pérez. Fine-tuning of single-molecule conductance by tweaking both electronic structure and conformation of side substituents. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 21(21):7716–20, may 2015.
- [42] Masateru Taniguchi, Makusu Tsutsui, Ryoji Mogi, Tadashi Sugawara, Yuta Tsuji, Kazunari Yoshizawa, and Tomoji Kawai. Dependence of Single-Molecule Conductance on Molecule Junction Symmetry. *Journal of the American Chemical Society*, 133(30):11426–11429, aug 2011.
- [43] Ismael Díez-Pérez, Joshua Hihath, Youngu Lee, Luping Yu, Lyudmyla Adamska, Mortko A Kozhushner, Ivan I Oleynik, and Nongjian Tao. Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation. *Nature Chemistry*, 1(8):635–641, nov 2009.
- [44] Latha Venkataraman, Jennifer E Klare, Colin Nuckolls, Mark S Hybertsen, and Michael L Steigerwald. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature*, 442(7105):904–7, aug 2006.
- [45] Chen Li, Artem Mishchenko, Ilya Pobelov, and Thomas Wandlowski. Charge Transport with Single Molecules - An Electrochemical Approach. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 64(6):383–390, jun 2010.
- [46] Wolfgang Haiss, Harm van Zalinge, Simon J. Higgins, Donald Bethell, Horst Höbenreich, David J. Schiffrin, and Richard J. Nichols. Redox state dependence of single molecule conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50):15294–15295, 2003. PMID: 14664565.
- [47] Nadim Darwish, Ismael Díez-Pérez, Paulo Da Silva, Nongjian Tao, J Justin Gooding, and Michael N Paddon-Row. Observation of electrochemically controlled quantum interference in a single anthraquinone-based norbornylogous bridge molecule. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(13):3203–6, mar 2012.
- [48] Juan M. Artés, Ismael Díez-Pérez, and Pau Gorostiza. Transistor-like behavior of single metalloprotein junctions. *Nano Letters*, 12(6):2679–2684, 2012. PMID: 21973084.
- [49] J.M. Artés, M. López-Martínez, I. Díez-Pérez, F. Sanz, and P. Gorostiza. Conductance switching in single wired redox proteins. *Small*, 10(13):2537–2541, 2014.
- [50] Fang Chen, Xiulan Li, Joshua Hihath, Zhifeng Huang, and Nongjian Tao. Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 128(49):15874–15881, dec 2006.
- [51] Christian A. Martin, Dapeng Ding, Jakob Kryger Sørensen, Thomas Bjørnholm, Jan M. van Ruitenbeek, and Herre S. J. van der Zant. Fullerene-based anchoring groups for molecular electronics. *Journal of the American Chemical Society*, 130(40):13198–13199, 2008. PMID: 18788808.
- [52] Linda A. Zotti, Thomas Kirchner, Juan-Carlos Cuevas, Fabian Pauly, Thomas Huhn, Elke Scheer, and Artur Erbe. Revealing the Role of Anchoring Groups in the Electrical Conduction Through Single-Molecule Junctions. *Small*, 6(14):1529–1535, jun 2010.
- [53] Zhihai Li, Manuel Smeu, Mark A Ratner, and Eric Borguet. Effect of Anchoring Groups on Single Molecule Charge Transport through Porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29):14890–14898, 2013.

- [54] Artem Mishchenko, Linda A. Zotti, David Vonlanthen, Marius Bürkle, Fabian Pauly, Juan Carlos Cuevas, Marcel Mayor, and Thomas Wandlowski. Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group. *Journal of the American Chemical Society*, 133(2):184–187, jan 2011.
- [55] Wenbo Chen, Jonathan R. Widawsky, Héctor Vázquez, Severin T. Schneebeli, Mark S. Hybertsen, Ronald Breslow, and Latha Venkataraman. Highly conducting π -conjugated molecular junctions covalently bonded to gold electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 133(43):17160–17163, 2011. PMID: 21939263.
- [56] Seong Ho Choi, BongSoo Kim, and C. Daniel Frisbie. Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science*, 320(5882):1482–1486, 2008.
- [57] Qi Lu, Ke Liu, Hongming Zhang, Zhibo Du, Xianhong Wang, and Fosong Wang. From tunneling to hopping: A comprehensive investigation of charge transport mechanism in molecular junctions based on oligo(p-phenylene ethynylene)s. *ACS Nano*, 3(12):3861–3868, 2009. PMID: 19916506.
- [58] Qi Lu, Chuan Yao, Xianhong Wang, and Fosong Wang. Enhancing Molecular Conductance of Oligo(p-phenylene ethynylene)s by Incorporating Ferrocene into Their Backbones. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(33):17853–17861, aug 2012.
- [59] Chih-Hung Ko, Min-Jie Huang, Ming-Dung Fu, and Chun-Hsien Chen. Superior contact for single-molecule conductance: electronic coupling of thiolate and isothiocyanate on Pt, Pd, and Au. *Journal of the American Chemical Society*, 132(2):756–64, jan 2010.
- [60] Xiao-Shun Zhou, Yi-Min Wei, Ling Liu, Zhao-Bin Chen, Jing Tang, and Bing-Wei Mao. Extending the capability of stm break junction for conductance measurement of atomic-size nanowires: An electrochemical strategy. *Journal of the American Chemical Society*, 130(40):13228–13230, 2008. PMID: 18788809.
- [61] Xiao-Shun Zhou, Jing-Hong Liang, Zhao-Bin Chen, and Bing-Wei Mao. An electrochemical jump-to-contact STM-break junction approach to construct single molecular junctions with different metallic electrodes. 2011.
- [62] Albert C. Aragonès, Nadim Darwish, Simone Ciampi, Fausto Sanz, J. Justin Gooding, and Ismael Díez-Pérez. Single-molecule electrical contacts on silicon electrodes under ambient conditions. *Nature Communications*, 8:15056, apr 2017.
- [63] Xiulan Li, Jin He, Joshua Hihath, Bingqian Xu, Stuart M Lindsay, and Nongjian Tao. Conductance of single alkanedithiols: conduction mechanism and effect of molecule-electrode contacts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6):2135–2141, feb 2006.
- [64] Fan Chen, Jin He, Colin Nuckolls, Tucker Roberts, Jennifer E. Klare, and Stuart Lindsay. A molecular switch based on potential-induced changes of oxidation state. *Nano Letters*, 5(3):503–506, 2005. PMID: 15755102.
- [65] Gabriele Balducci, Michele Romeo, Mauro Stener, Giovanna Fronzoni, Dean Cvetko, Albano Cossaro, Martina Dell’Angela, Gregor Kladnik, Latha Venkataraman, and Alberto Morgante. Computational study of amino mediated molecular interaction evidenced in n 1s nexafs: 1,4-diaminobenzene on au (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(4):1988–1995, 2015.
- [66] Yoram Selzer, Marco A. Cabassi, Theresa S. Mayer, and David L. Allara. Thermally Activated Conduction in Molecular Junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13):4052–4053, apr 2004.
- [67] A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V.B. Engelkes, and C.D. Frisbie. Comparison of electronic transport measurements on organic molecules. *Advanced Materials*, 15(22):1881–1890, 2003.
- [68] Hylke B Akkerman and Bert de Boer. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(1):013001, jan 2008.
- [69] Hossam Haick and David Cahen. Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world, 2008.

- [70] Vladimiro Mujica and Mark A. Ratner. Current-voltage characteristics of tunneling molecular junctions for off-resonance injection. *Chemical Physics*, 264(3):365–370, 2001.
- [71] Maximilian Epple, Alexander M. Bittner, Klaus Kuhnke, Klaus Kern, Wan-Quan Zheng, and Abderrahmane Tadjeddine. Alkanethiolate reorientation during metal electrodeposition. *Langmuir*, 18(3):773–784, 2002.
- [72] Elizabeth Tran, Maria A. Rampi, and George M. Whitesides. Electron Transfer in a Hg-SAM//SAM-Hg Junction Mediated by Redox Centers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(29):3835–3839, jul 2004.
- [73] D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, and D. Vuillaume. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Analytica Chimica Acta*, 568(1):84–108, 2006.
- [74] J. Liao, L. Bernard, M. Langer, C. Schönenberger, and M. Calame. Reversible formation of molecular junctions in 2d nanoparticle arrays. *Advanced Materials*, 18(18):2444–2447, 2006.
- [75] Nir Stein, Roman Korobko, Omer Yaffe, Rotem Har Lavan, Hagay Shpaisman, Einat Tirosh, Ayelet Vilan, and David Cahen. Nondestructive Contact Deposition for Molecular Electronics: Si-Alkyl//Au Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29):12769–12776, jul 2010.
- [76] Nabanita Majumdar, Nadine Gergel, David Routenberg, J. C. Bean, L. R. Harriott, B. Li, L. Pu, Y. Yao, and J. M. Tour. Nanowell device for the electrical characterization of metal-molecule-metal junctions. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 23(4):1417–1421, 2005.
- [77] Gwo-Jen Hwang, Pei-Ren Jeng, Chenhsin Lien, C. S. Chen, Yung-Shiang Tsao, Hung-Shun Hwang, Sheng-Quan Xu, T. M. Hong, and Y. C. Chou. Field effects on electron conduction through self-assembled monolayers. *Applied Physics Letters*, 89(13):133120, 2006.
- [78] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh. Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction. *Physica C: Superconductivity*, 191(3-4):485–504, feb 1992.
- [79] Bingqian Xu and Nongjian J Tao. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science (New York, N.Y.)*, 301(5637):1221–3, aug 2003.
- [80] Bingqian Xu, Xiaoyin Xiao, and Nongjian J. Tao. Measurements of single-molecule electromechanical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 125(52):16164–16165, 2003. PMID: 14692738.
- [81] John Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using nb-sn “break” junctions. *Journal of Applied Physics*, 58(10):3888–3895, 1985.
- [82] Mickael L Perrin, Christopher J O Verzijl, Christian A Martin, Ahson J Shaikh, Rienk Eelkema, Jan H. van Esch, Jan M van Ruitenbeek, Joseph M Thijssen, Herre S J van der Zant, and Diana Dulić. Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nature Nanotechnology*, 8(4):282–287, mar 2013.
- [83] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina. Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments*, 67(1):108–111, 1996.
- [84] H.B Weber, J Reichert, F Weigend, R Ochs, D Beckmann, M Mayor, R Ahlrichs, and H.v Löhneysen. Electronic transport through single conjugated molecules. *Chemical Physics*, 281(2):113–125, 2002.
- [85] Mickael L. Perrin, Ferry Prins, Christian a. Martin, Ahson J. Shaikh, Rienk Eelkema, Jan H. van Esch, Tomas Briza, Robert Kaplanek, Vladimir Kral, Jan M. van Ruitenbeek, Herre S. J. van der Zant, and Diana Dulić. Influence of the Chemical Structure on the Stability and Conductance of Porphyrin Single-Molecule Junctions. *Angewandte Chemie*, 123(47):11419–11422, nov 2011.
- [86] Mickael L. Perrin, Riccardo Frisenda, Max Koole, Johannes S. Seldenthuis, Jose A. Celis Gil, Hennie Valkenier, Jan C. Hummelen, Nicolas Renaud, Ferdinand C. Grozema, Joseph M. Thijssen, Diana Dulić, and Herre S. J. van der Zant. Large negative differential conductance in single-molecule break junctions. *Nature Nanotechnology*, 9(10):830–834, aug 2014.

- [87] Mickael L Perrin, Enrique Burzurí, and Herre S J van der Zant. Single-molecule transistors. *Chemical Society reviews*, 44(4):902–19, feb 2015.
- [88] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schio/tz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. No/rskov. Quantized conductance in an atom-sized point contact. *Physical Review Letters*, 72(14):2251–2254, apr 1994.
- [89] N J Tao. Electron transport in molecular junctions. *Nature Nanotechnology*, 1(3):173–181, dec 2006.
- [90] Fang Chen, Joshua Hihath, Zhifeng Huang, Xiulan Li, and N.J. Tao. Measurement of Single-Molecule Conductance. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):535–564, may 2007.
- [91] J L Xia, I Diez-Perez, and N J Tao. Electron transport in single molecules measured by a distance-modulation assisted break junction method. *Nano letters*, 8(7):1960–4, jul 2008.
- [92] Makusu Tsutsui and Masateru Taniguchi. Single molecule electronics and devices. *Sensors*, 12(6):7259–7298, 2012.
- [93] Juan M Artés, Ismael Díez-Pérez, Fausto Sanz, Pau Gorostiza, Juan M Artes, and Ismael Diez-Perez. Direct Measurement of Electron Transfer Distance Decay Constants of Single Redox Proteins by Electrochemical Tunneling Spectroscopy. *ACS Nano*, 5(3):2060–6, mar 2011.
- [94] Wolfgang Haiss, Richard J Nichols, Harm van Zalinge, Simon J Higgins, Donald Bethell, and David J Schiffrin. Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation of molecular wires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(17):4330–4337, 2004.
- [95] Richard J Nichols, Wolfgang Haiss, Simon J Higgins, Edmund Leary, Santiago Martin, and Donald Bethell. The experimental determination of the conductance of single molecules. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 12(12):2801–15, mar 2010.
- [96] R. van den Berg, H. de Groot, M.A. van Dijk, and D.R. Denley. Atomic force microscopy of thin triblock copolymer films. *Polymer*, 35(26):5778–5781, jan 1994.
- [97] Pepita Pla-Vilanova, Albert C Aragonès, Simone Ciampi, Fausto Sanz, Nadim Darwish, and Ismael Diez-Perez. The spontaneous formation of single-molecule junctions via terminal alkynes. *Nanotechnology*, 26(38):381001, sep 2015.
- [98] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57–59, Jan 1961.
- [99] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985.
- [100] I. Coddington, W. C. Swann, L. Nenadovic, and N. R. Newbury. Rapid and precise absolute distance measurements at long range. *Nature Photonics*, 3(6):351–356, jun 2009.
- [101] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, jul 1982.
- [102] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*, 59(3):615–625, jul 1987.
- [103] Hans-Joachim Guntherodt and Roland Wiesendanger. *Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [104] A Cricenti, S Colonna, M Girasole, P Gori, F Ronci, G Longo, S Dinarelli, M Luce, M Rinaldi, and M Ortenzi. Scanning probe microscopy in material science and biology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(46):464008, nov 2011.
- [105] Richard Leach, Albert Weckenmann, Jeremy Coupland, and Wito Hartmann. Interpreting the probe-surface interaction of surface measuring instruments, or what is a surface? *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2(3):035001, jul 2014.
- [106] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. pages 59–67. Springer Netherlands, 1985.

- [107] Ivar Giaever. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 5:147–148, Aug 1960.
- [108] Ivar Giaever. Electron tunneling between two superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 5:464–466, Nov 1960.
- [109] J. C. Fisher and I. Giaever. Tunneling through thin insulating layers. *Journal of Applied Physics*, 32(2):172–177, 1961.
- [110] Michael Bowker, L. Crama, P. Schakel, E. van Tol, G. Van-Velzen-Williams, C. Overgaw, H. ter Horst, H. Dekker, B. Okhuijsen, M. Seynen, A. Vijftigschild, P. Han, A. Hatan, K. Schoots, R. Schumm, W. van Loo, T. Oosterkamp, and J. H. Frenken. Catalysis resolved using scanning tunnelling microscopy. *Chemical Society Reviews*, 36(10):1656, 2007.
- [111] Thomas Hines, Ismael Díez-Pérez, Hisao Nakamura, Tomomi Shimazaki, Yoshihiro Asai, and Nongjian Tao. Controlling formation of single-molecule junctions by electrochemical reduction of diazonium terminal groups. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9):3319–22, mar 2013.
- [112] Torsten Sendler, Katharina Luka-Guth, Matthias Wieser, Jannic Lokamani, Jannic Wolf, Manfred Helm, Sibylle Gemming, Jochen Kerbusch, Elke Scheer, Thomas Huhn, and Artur Erbe. Light-Induced Switching of Tunable Single-Molecule Junctions. *Advanced Science*, 2(5):1500017, may 2015.
- [113] Nadim Darwish, Albert C Aragonès, Tamim Darwish, Simone Ciampi, and Ismael Díez-Pérez. Multi-responsive photo- and chemo-electrical single-molecule switches. *Nano letters*, 14(12):7064–70, dec 2014.
- [114] Ilya V. Ozhogin, Igor V. Dorogan, Boris S. Lukyanov, Eugene L. Mukhanov, Valery V. Tkachev, Anatoly V. Chernyshev, Maria B. Lukyanova, Sergey M. Aldoshin, and Vladimir I. Minkin. New spiropyran based on 1,3-benzoxazine-2-one: acid catalyzed synthesis and theoretical insight into the photochromic activity. 2016.
- [115] Maryam Heydaripour, Farahnaz Nourmohammadian, and Naghi Saadatjoo. Sensitivity and Resolution Development of Spiropyran-based Molecular Photoswitches. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 63(10):847–858, oct 2016.
- [116] Evgeny Y. Tsybmal and Igor. Zutic. *Handbook of spin transport and magnetism*. CRC Press, 2011.
- [117] S A Wolf, D D Awschalom, R A Buhrman, J M Daughton, S von Molnár, M L Roukes, A Y Chtchelkanova, and D M Treger. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5546):1488–95, nov 2001.
- [118] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. *Spintronics: Fundamentals and applications*, 2004.
- [119] Jagadeesh S Moodera, Tiffany S Santos, and Taro Nagahama. The phenomena of spin-filter tunnelling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(16):165202, apr 2007.
- [120] Stefano Sanvito. Molecular spintronics: The rise of spinterface science. *Nature Physics*, 6(8):562–564, aug 2010.
- [121] Stefano Sanvito. Molecular spintronics. *Chemical Society Reviews*, 40(6):3336–3355, 2011.
- [122] Sinova Jairo and Žutić Igor. New moves of the spintronics tango. *Nature Materials*, 11(5):368–371, 2012.
- [123] Atsufumi Hirohata and Koki Takanashi. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(19):193001, may 2014.
- [124] S. Fusil, V. Garcia, A. Barthélémy, and M. Bibes. Magnetoelectric Devices for Spintronics. *Annual Review of Materials Research*, 44(1):91–116, jul 2014.
- [125] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472–2475, nov 1988.

- [126] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39(7):4828–4830, mar 1989.
- [127] J. Daughton, J. Brown, E. Chen, R. Beech, A. Pohm, and W. Kude. Magnetic field sensors using GMR multilayer. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(6):4608–4610, 1994.
- [128] T. Valet and A. Fert. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. *Physical Review B*, 48(10):7099–7113, sep 1993.
- [129] W. P. Pratt, S.-F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder, and J. Bass. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers. *Physical Review Letters*, 66(23):3060–3063, jun 1991.
- [130] Martin A.M. Gijs and Gerrit E.W. Bauer. Perpendicular giant magnetoresistance of magnetic multilayers. *Advances in Physics*, 46(3-4):285–445, aug 1997.
- [131] Clément Barraud, Pierre Seneor, Richard Mattana, Stéphane Fusil, Karim Bouzouhane, Cyrile Deranlot, Patrizio Graziosi, Luis Hueso, Ilaria Bergenti, Valentin Dediu, Frédéric Petroff, and Albert Fert. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nature Physics*, 6(8):615–620, aug 2010.
- [132] Marta Galbiati, Sergio Tatay, Clément Barraud, Alek V. Dediu, Frédéric Petroff, Richard Mattana, and Pierre Seneor. Spinterface: Crafting spintronics at the molecular scale. *MRS Bulletin*, 39(07):602–607, jul 2014.
- [133] J M D Coey and S Sanvito. Magnetic semiconductors and half-metals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(7):988–993, apr 2004.
- [134] Ch Binek and B Doudin. Magnetoelectronics with magnetoelectrics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(2):L39–L44, 2005.
- [135] Manuel Bibes and Agnès Barthélémy. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, 7(6):425–426, jun 2008.
- [136] V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous, X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff, C. Deranlot, N. D. Mathur, S. Fusil, K. Bouzouhane, and A. Barthélémy. Ferroelectric Control of Spin Polarization. *Science*, 327(5969), 2010.
- [137] Chun-Gang Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlal. Predicted Magnetoelectric Effect in Fe/BaTiO₃ Multilayers: Ferroelectric Control of Magnetism. *Physical Review Letters*, 97(4):047201, jul 2006.
- [138] M. Fechner, I. V. Maznichenko, S. Ostanin, A. Ernst, J. Henk, P. Bruno, and I. Mertig. Magnetic phase transition in two-phase multiferroics predicted from first principles. *Physical Review B*, 78(21):212406, dec 2008.
- [139] Laura Bocher, Alexandre Gloter, Arnaud Crassous, Vincent Garcia, Katia March, Alberto Zobelli, Sergio Valencia, Shaïma Enouz-Vedrenne, Xavier Moya, Neil D. Marthur, Cyrile Deranlot, Stéphane Fusil, Karim Bouzouhane, Manuel Bibes, Agnès Barthélémy, Christian Colliex, and Odile Stéphan. Atomic and Electronic Structure of the BaTiO₃/Fe Interface in Multiferroic Tunnel Junctions. *Nano Letters*, 12(1):376–382, jan 2012.
- [140] D Pantel, S Goetze, D Hesse, and M Alexe. Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions. *Nature materials*, 11(4):289–93, 2012.
- [141] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert. Nearly total spin polarization in La₂/3Sr₁/3MnO₃ from tunneling experiments. *Applied Physics Letters*, 82(2):233–235, jan 2003.
- [142] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, and A. Fert. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃. *Physical Review B*, 69(5):052403, feb 2004.
- [143] Yoichi Shiota, Takayuki Nozaki, Frédéric Bonell, Shinichi Murakami, Teruya Shinjo, and Yoshishige Suzuki. Induction of coherent magnetization switching in a few atomic layers of FeCo using voltage pulses. *Nature Materials*, 11(1):39–43, nov 2011.

- [144] Wei-Gang Wang, Mingen Li, Stephen Hageman, and C. L. Chien. Electric-field-assisted switching in magnetic tunnel junctions. *Nature Materials*, 11(1):64–68, 2011.
- [145] S. Mao. Message From the Conference Chair. *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(2):91–91, feb 2006.
- [146] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren. Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches. *Physical Review B*, 63(5):054416, jan 2001.
- [147] J. Mathon and A. Umerski. Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction. *Physical Review B*, 63(22):220403, may 2001.
- [148] Shinji Yuasa, Akio Fukushima, Taro Nagahama, Koji Ando, and Yoshishige Suzuki. High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(No. 4B):L588–L590, apr 2004.
- [149] Koji Tsunekawa, David D. Djayaprawira, Motonobu Nagai, Hiroki Maehara, Shinji Yamagata, Naoki Watanabe, Shinji Yuasa, Yoshishige Suzuki, and Koji Ando. Giant tunneling magnetoresistance effect in low-resistance CoFeB/MgO(001)/CoFeB magnetic tunnel junctions for read-head applications. *Applied Physics Letters*, 87(7):072503, aug 2005.
- [150] I L Prejbeanu, S Bandiera, J Alvarez-Hérault, R C Sousa, B Dieny, and J-P Nozières. Thermally assisted MRAMs: ultimate scalability and logic functionalities. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(7):074002, feb 2013.
- [151] Karthik V Raman, Alexander M Kamerbeek, Arup Mukherjee, Nicolae Atodiresi, Tamal K Sen, Predrag Lazic, Vasile Caciuc, Reent Michel, Dietmar Stalke, Swadhin K Mandal, Stefan Bluegel, Markus Muenzenberg, and Jagadeesh S Moodera. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices. *Nature*, 493(7433):509–513, 2013.
- [152] J. S. Moodera, X. Hao, G. A. Gibson, and R. Meservey. Electron-Spin Polarization in Tunnel Junctions in Zero Applied Field with Ferromagnetic EuS Barriers. *Physical Review Letters*, 61(5):637–640, aug 1988.
- [153] Takaaki Koga, Junsaku Nitta, Hideaki Takayanagi, and Supriyo Datta. Spin-Filter Device Based on the Rashba Effect Using a Nonmagnetic Resonant Tunneling Diode. *Physical Review Letters*, 88(12):126601, mar 2002.
- [154] David Z.-Y. Ting and Xavier Cartoixa. Resonant interband tunneling spin filter. *Applied Physics Letters*, 81(22):4198, 2002.
- [155] P. LeClair, J. K. Ha, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H. van de Vin, and W. J. M. de Jonge. Large magnetoresistance using hybrid spin filter devices. *Applied Physics Letters*, 80(4):625–627, jan 2002.
- [156] Akio Watanabe, Hiroyoshi Itoh, and Jun-ichiro Inoue. Magnetoresistance in Ferromagnet/Semimetal/Ferromagnet Junctions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(2):540–546, feb 2004.
- [157] Xi-Tong Xu and Shuang Jia. Recent observations of negative longitudinal magnetoresistance in semimetal. *Chinese Physics B*, 25(11):117204, nov 2016.
- [158] J. Panda, S.N. Saha, and T.K. Nath. Room temperature giant positive junction magnetoresistance of NiFe₂O₄/n-Si heterojunction for spintronics application. *Physica B: Condensed Matter*, 448:184–187, 2014.
- [159] Robert D. Bolskar, Angelo F. Benedetto, Lars O. Husebo, Roger E. Price, Edward F. Jackson, Sidney Wallace, Lon J. Wilson, and J. Michael Alford. First Soluble MC@₆₀ Derivatives Provide Enhanced Access to Metallofullerenes and Permit in Vivo Evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ as a MRI Contrast Agent. *Journal of the American Chemical Society*, 125(18):5471–5478, may 2003.
- [160] Dante Gatteschi, Roberta Sessoli, and Jacques Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, mar 2006.

- [161] Myeong H Lee, Gil Speyer, and Otto F Sankey. Electron transport through single alkane molecules with different contact geometries on gold. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 243(9):2021–2029, 2006.
- [162] M. Johnson. Magnetoelectronic memories last and last. *IEEE Spectrum*, 37(2):33–40, 2000.
- [163] Lapo Bogani and Wolfgang Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Materials*, 7(3):179–186, mar 2008.
- [164] Bruce W. Alphenaar, Kazuhito Tsukagoshi, and Hiroki Ago. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature*, 401(6753):572–574, oct 1999.
- [165] V. Dediu, M. Murgia, F.C. Maticotta, C. Taliani, and S. Barbanera. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. 2002.
- [166] Constantinos J. Milios, Alina Vinslava, Wolfgang Wernsdorfer, Stephen Moggach, Simon Parsons, Spyros P. Perlepes, George Christou, and Euan K. Brechin. A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 129(10):2754–2755, mar 2007.
- [167] A Caneschi, D Gatteschi, C Sangregorio, R Sessoli, L Sorace, A Cornia, M.A Novak, C Paulsen, and W Wernsdorfer. The molecular approach to nanoscale magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1):182–201, 1999.
- [168] Sheila M. J. Aubin, David N. Hendrickson, Sheila M. J. Aubin, Stefano Spagna, Hilary J. Eppley, Ronald E. Sager, Hilary J. Eppley, George Christou, and D. N. Hendrickson. Resonant magnetization tunnelling in the half-integer-spin single-molecule magnet $[\text{PPh}_4][\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. *Chemical Communications*, 197(7):803–804, 1998.
- [169] Daniel J. Price, Frederic Lionti, Rafik Ballou, Paul T. Wood, and Annie K. Powell. Large metal clusters and lattices with analogues to biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1762), 1999.
- [170] Jae Yoo, Euan K. Brechin, Akira Yamaguchi, Motohiro Nakano, John C. Huffman, A. L. Maniero, Louis-Claude Brunel, Kunio Awaga, Hidehiko Ishimoto, George Christou, and David N. Hendrickson. Single-Molecule Magnets: A New Class of Tetranuclear Manganese Magnets. *Inorganic Chemistry*, 39(16):3615–3623, aug 2000.
- [171] Arzhang Ardavan, Olivier Rival, John J. L. Morton, Stephen J. Blundell, Alexei M. Tyryshkin, Grigore A. Timco, and Richard E. P. Winpenny. Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing? *Physical Review Letters*, 98(5):057201, jan 2007.
- [172] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, T. Guidi, J. R. D. Copley, Y. Qiu, R. Caciuffo, G. Timco, and R. E. P. Winpenny. Quantum Oscillations of the Total Spin in a Heterometallic Antiferromagnetic Ring: Evidence from Neutron Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 98(16):167401, apr 2007.
- [173] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, and B. Barbara. Quantum oscillations in a molecular magnet. *Nature*, 453(7192):203–206, may 2008.
- [174] Michael N. Leuenberger and Daniel Loss. Quantum computing in molecular magnets. *Nature*, 410(6830):789–793, apr 2001.
- [175] Filippo Troiani, Marco Affronte, Stefano Carretta, Paolo Santini, and Giuseppe Amoretti. Proposal for Quantum Gates in Permanently Coupled Antiferromagnetic Spin Rings without Need of Local Fields. *Physical Review Letters*, 94(19):190501, may 2005.
- [176] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, and R. E. P. Winpenny. Molecular Engineering of Antiferromagnetic Rings for Quantum Computation. *Physical Review Letters*, 94(20):207208, may 2005.
- [177] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Youkoh Kaizu. Mononuclear Lanthanide Complexes with a Long Magnetization Relaxation Time at High Temperatures: A New Category of Magnets at the Single-Molecular Level. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(31):11265–11271, aug 2004.

- [178] Nicolae Atodiresei, Jens Brede, Predrag Lazić, Vasile Caciuc, Germar Hoffmann, Roland Wiesendanger, and Stefan Blügel. Design of the local spin polarization at the organic-ferromagnetic interface. *Phys. Rev. Lett.*, 105:066601, Aug 2010.
- [179] Jens Brede, Nicolae Atodiresei, Vasile Caciuc, Maciej Bazarnik, Ali Al-Zubi, Stefan Blügel, and Roland Wiesendanger. Long-range magnetic coupling between nanoscale organic-metal hybrids mediated by a nanoskyrmion lattice. *Nature nanotechnology*, 9(October):1–6, 2014.
- [180] Juan Pablo Prieto-Ruiz, Sara G. Miralles, Nicolas Großmann, Martin Aeschlimann, Mirko Cinchetti, Helena Prima-García, and Eugenio Coronado. Design of Molecular Spintronics Devices Containing Molybdenum Oxide as Hole Injection Layer. *Advanced Electronic Materials*, 3(2):1600366, feb 2017.
- [181] Amilcar Bedoya-Pinto, Helena Prima-García, Fèlix Casanova, Eugenio Coronado, and Luis E. Hueso. Spin-Polarized Hopping Transport in Magnetically Tunable Rare-Earth Quinolines. *Advanced Electronic Materials*, 1(6):1500065, jun 2015.
- [182] Jagannath Devkota, Rugang Geng, Ram Chandra Subedi, and Tho Duc Nguyen. Organic Spin Valves: A Review. *Advanced Functional Materials*, 26(22):3881–3898, jun 2016.
- [183] Woo Youn Kim and Kwang S. Kim. Prediction of very large values of magnetoresistance in a graphene nanoribbon device. *Nature Nanotechnology*, 3(7):408–412, jul 2008.
- [184] Abhay N. Pasupathy, Radoslaw C. Bialczak, Jan Martinek, Jacob E. Grose, Luke A. K. Donev, Paul L. McEuen, and Daniel C. Ralph. The Kondo Effect in the Presence of Ferromagnetism. *Science*, 306(5693), 2004.
- [185] J R Petta, S K Slater, and D C Ralph. Spin-Dependent Transport in Molecular Tunnel Junctions. *Physical Review Letters*, 93(13):136601, 2004.
- [186] Luis E. Hueso, José M. Pruneda, Valeria Ferrari, Gavin Burnell, José P. Valdés-Herrera, Benjamin D. Simons, Peter B. Littlewood, Emilio Artacho, Albert Fert, and Neil D. Mathur. Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature*, 445(7126):410–413, jan 2007.
- [187] H. Aurich, A. Baumgartner, F. Freitag, A. Eichler, J. Trbovic, and C. Schönenberger. Permalloy-based carbon nanotube spin-valve. *Applied Physics Letters*, 97(15):153116, oct 2010.
- [188] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nature Materials*, 10(7):502–506, jun 2011.
- [189] Matias Urdampilleta, Ngoc-Viet Nguyen, Jean-Pierre Cleuziou, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, and Wolfgang Wernsdorfer. Molecular quantum spintronics: Supramolecular spin valves based on single-molecule magnets and carbon nanotubes. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(10):6656–6667, 2011.
- [190] Rui Liu, San-Huang Ke, Harold U. Baranger, and Weitao Yang. Negative Differential Resistance and Hysteresis through an Organometallic Molecule from Molecular-Level Crossing. *Journal of the American Chemical Society*, 128(19):6274–6275, may 2006.
- [191] Jing Zeng and Ke-Qiu Chen. Spin filtering, magnetic and electronic switching behaviors in manganese porphyrin-based spintronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(25):4014, 2013.
- [192] Romain Vincent, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 488(7411):357–360, 2012.
- [193] Marc Ganzhorn, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, and Wolfgang Wernsdorfer. Strong spin-phonon coupling between a single-molecule magnet and a carbon nanotube nanoelectromechanical system. *Nature Nanotechnology*, 8(3):165–169, feb 2013.
- [194] Jiwoong Park, Abhay N. Pasupathy, Jonas I. Goldsmith, Connie Chang, Yuval Yaish, Jason R. Petta, Marie Rinkoski, James P. Sethna, Héctor D. Abruña, Paul L. McEuen, and Daniel C. Ralph. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 417(6890):722–725, jun 2002.

- [195] P. Wahl, P. Simon, L. Diekhöner, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, M. A. Schneider, and K. Kern. Exchange Interaction between Single Magnetic Adatoms. *Physical Review Letters*, 98(5):056601, jan 2007.
- [196] Cyrus F. Hirjibehedin, Chiung-Yuan Lin, Alexander F. Otte, Markus Ternes, Christopher P. Lutz, Barbara A. Jones, and Andreas J. Heinrich. Large Magnetic Anisotropy of a Single Atomic Spin Embedded in a Surface Molecular Network. *Science*, 317(5842), 2007.
- [197] Gwang-Hee Kim and Tae-Suk Kim. Electronic Transport in Single-Molecule Magnets on Metallic Surfaces. *Physical Review Letters*, 92(13):137203, apr 2004.
- [198] Violeta Iancu, Aparna Deshpande, and Saw-Wai Hla. Manipulating Kondo Temperature via Single Molecule Switching. *Nano Letters*, 6(4):820–823, apr 2006.
- [199] M. Misiorny, E. Burzuri, R. Gaudenzi, K. Park, M. Leijnse, M. R. Wegewijs, J. Paaske, A. Cornia, and H. S. J. van der Zant. Probing transverse magnetic anisotropy by electronic transport through a single-molecule magnet. *Physical Review B*, 91(3):035442, jan 2015.
- [200] Taichi Kosugi, Takashi Miyake, and Shoji Ishibashi. Slab Thickness Dependence of Rashba Splitting on Au(111) Surface: First-Principles and Model Analyses. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(7):074713, jul 2011.
- [201] Emmanuel I. Rashba. Properties of semiconductors with an extremum loop I. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop. *Soviet Physics, Solid State*, 2(6):1109–1122, 1960.
- [202] Dmytro Pesin and Allan H. MacDonald. Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators. *Nature Materials*, 11(5):409–416, apr 2012.
- [203] Jairo Sinova, Sergio O. Valenzuela, J. Wunderlich, C.H Back, and T. Jungwirth. Spin Hall effects. *Reviews of Modern Physics*, 87(4):1213–1260, oct 2015.
- [204] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling. *Nature Materials*, 14(9):871–882, aug 2015.
- [205] Anjan Soumyanarayanan, Nicolas Reyren, Albert Fert, and Christos Panagopoulos. Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces. *Nature*, 539(7630):509–517, nov 2016.
- [206] J. Luo, H. Munekata, F. F. Fang, and P. J. Stiles. Observation of the zero-field spin splitting of the ground electron subband in gasb-inas-gasb quantum wells. *Physical Review B*, 38(14):10142–10145, nov 1988.
- [207] Junsaku Nitta, Tatsushi Akazaki, Hideaki Takayanagi, and Takatomo Enoki. Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted In 0.53 G a 0.47 As/I n 0.52 A l 0.48 As Heterostructure. *Physical Review Letters*, 78(7):1335–1338, feb 1997.
- [208] Knapp, Hansen, Wagner, Clendening, and Tobin. Occupied electronic structure of Au and Ag on Ge(111). *Physical review. B, Condensed matter*, 40(5):2814–2824, aug 1989.
- [209] F.J. Palomares, M. Serrano, A. Ruiz, F. Soria, K. Horn, and M. Alonso. ARPES study of the surface states from Au/Ag(111): evolution with coverage and photon energy. *Surface Science*, 513(2):283–294, 2002.
- [210] Koichiro Yaji, Yoshiyuki Ohtsubo, Shinichiro Hatta, Hiroshi Okuyama, Koji Miyamoto, Taichi Okuda, Akio Kimura, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, and Tetsuya Aruga. Large Rashba spin splitting of a metallic surface-state band on a semiconductor surface. *Nature communications*, 1(2):17, may 2010.
- [211] A Takayama, T Sato, S Souma, and T Takahashi. Rashba effect in antimony and bismuth studied by spin-resolved ARPES. *New Journal of Physics*, 16(5):055004, may 2014.
- [212] Akari Takayama. *High-Resolution Spin-Resolved Photoemission Spectrometer and the Rashba Effect in Bismuth Thin Films*. Springer Theses. Springer Japan, Tokyo, 2015.
- [213] Binghai Yan, Benjamin Stadtmüller, Norman Haag, Sebastian Jakobs, Johannes Seidel, Dominik Jungkenn, Stefan Mathias, Mirko Cinchetti, Martin Aeschlimann, and Claudia Felser. Topological states on the gold surface. *Nature Communications*, 6:10167, dec 2015.

- [214] R Cuadrado and J I Cerdá. Fully relativistic pseudopotential formalism under an atomic orbital basis: spin-orbit splittings and magnetic anisotropies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(8):086005, feb 2012.
- [215] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, Wen Lee, M.F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M.F. Doerner. High K/sub u/ materials approach to 100 Gbits/in/sup 2/. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(1):10–15, 2000.
- [216] C. Bihler, M. Althammer, A. Brandlmaier, S. Geprägs, M. Weiler, M. Opel, W. Schoch, W. Limmer, R. Gross, M. S. Brandt, and S. T. B. Goennenwein. Ga_{1-x}Mn_xAs/piezoelectric actuator hybrids: A model system for magnetoelastic magnetization manipulation. *Physical Review B*, 78(4):045203, jul 2008.
- [217] M. Overby, A. Chernyshov, L. P. Rokhinson, X. Liu, and J. K. Furdyna. GaMnAs-based hybrid multiferroic memory device. *Applied Physics Letters*, 92(19):192501, may 2008.
- [218] Stefania Accorsi, Anne-Laure Barra, Andrea Caneschi, Guillaume Chastanet, Andrea Cornia, Antonio C. Fabretti, Dante Gatteschi, Cecilia Mortalò, Emiliano Olivieri, Francesca Parenti, Patrick Rosa, Roberta Sessoli, Lorenzo Sorace, Wolfgang Wernsdorfer, and Laura Zobbi. Tuning Anisotropy Barriers in a Family of Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets with an S=5 Ground State. *Journal of the American Chemical Society*, 128(14):4742–4755, apr 2006.
- [219] Matteo Mannini, Francesco Pineider, Philippe Sainctavit, Chiara Danieli, Edwige Otero, Corrado Sciancalepore, Anna Maria Talarico, Marie-Anne Arrio, Andrea Cornia, Dante Gatteschi, and Roberta Sessoli. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature Materials*, 8(3):194–197, 2009.
- [220] Ruijuan Xiao, Daniel Fritsch, Michael D. Kuz'min, Klaus Koepernik, Helmut Eschrig, Manuel Richter, Knut Vietze, and Gotthard Seifert. Co Dimers on Hexagonal Carbon Rings Proposed as Subnanometer Magnetic Storage Bits. *Physical Review Letters*, 103(18):187201, oct 2009.
- [221] Constantinos J. Milios, Alina Vinslava, A. Gavin Whittaker, Simon Parsons, Wolfgang Wernsdorfer, George Christou, Spyros P. Perlepes, and Euan K. Brechin. Microwave-Assisted Synthesis of a Hexanuclear Mn III Single-Molecule Magnet. *Inorganic Chemistry*, 45(14):5272–5274, jul 2006.
- [222] Joel Gersten, Kristen Kaasbjerg, and Abraham Nitzan. Induced spin filtering in electron transmission through chiral molecular layers adsorbed on metals with strong spin-orbit coupling. *The Journal of Chemical Physics*, 139(11):114111, sep 2013.
- [223] Ernesto Medina, Luis A González-Arraga, Daniel Finkelstein-Shapiro, Bertrand Berche, and Vladimiro Mujica. Continuum model for chiral induced spin selectivity in helical molecules. *The Journal of chemical physics*, 142(19):194308, may 2015.
- [224] Ron Naaman and David H. Waldeck. Spintronics and Chirality: Spin Selectivity in Electron Transport Through Chiral Molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 66(1):263–281, apr 2015.
- [225] Shlomi Matityahu, Yasuhiro Utsumi, Amnon Aharony, Ora Entin-Wohlman, and Carlos A. Balseiro. Spin-dependent transport through a chiral molecule in the presence of spin-orbit interaction and nonunitary effects. *Physical Review B*, 93(7):075407, feb 2016.
- [226] Vanessa Oklejas, Chris Sjoström, and Joel M. Harris. SERS Detection of the Vibrational Stark Effect from Nitrile-Terminated SAMs to Probe Electric Fields in the Diffuse Double-Layer. *Journal of the American Chemical Society*, 124(11):2408–2409, mar 2002.
- [227] P. Hildebrandt. More than fine tuning. *Science*, 346(6216):1456–1457, dec 2014.
- [228] Stephen D. Fried and Steven G. Boxer. Measuring Electric Fields and Noncovalent Interactions Using the Vibrational Stark Effect. *Accounts of Chemical Research*, 48(4):998–1006, apr 2015.
- [229] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117):347–349, nov 2006.

- [230] Micol Alemani, Maike V. Peters, Stefan Hecht, Karl-Heinz Rieder, Francesca Moresco, and Leonhard Grill. Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM. *Journal of the American Chemical Society*, 128(45):14446–14447, nov 2006.
- [231] Jin Wen, Ziqi Tian, and Jing Ma. Light- and Electric-Field-Induced Switching of Thiolated Azobenzene Self-Assembled Monolayer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(39):19934–19944, oct 2013.
- [232] J. Wirth, N. Hatter, R. Drost, T. R. Umbach, S. Barja, M. Zastrow, K. Rück-Braun, J. I. Pascual, P. Saalfrank, and K. J. Franke. Diarylethene Molecules on a Ag(111) Surface: Stability and Electron-Induced Switching. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9):4874–4883, mar 2015.
- [233] Tianchao Niu. Electric-Field-Induced Molecular Switch of Single Dipolar Phthalocyanine on Cu(111): A Scanning Tunneling Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34):19802–19807, aug 2015.
- [234] Gero D. Harzmann, Riccardo Frisenda, Herre S. J. van der Zant, and Marcel Mayor. Single-Molecule Spin Switch Based on Voltage-Triggered Distortion of the Coordination Sphere. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(45):13425–13430, nov 2015.
- [235] Stefan. Franzen, Robert F. Goldstein, and Steven G. Boxer. Electric field modulation of electron transfer reaction rates in isotropic systems: long distance charge recombination in photosynthetic reaction centers. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(12):5135–5149, jun 1990.
- [236] Kaiqin Lao, Stefan Franzen, Robert J. Stanley, David G. Lambright, and Steven G. Boxer. Effects of applied electric fields on the quantum yields of the initial electron-transfer steps in bacterial photosynthesis. 1. Quantum yield failure. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(50):13165–13171, dec 1993.
- [237] Daniel H. Murgida and Peter Hildebrandt. Electron-Transfer Processes of Cytochrome c at Interfaces. New Insights by Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 37(11):854–861, nov 2004.
- [238] Md. Wahadoszamen, Takakazu Nakabayashi, Soonchul Kang, Hiroshi Imahori, and Nobuhiro Ohta. External Electric Field Effects on Absorption and Fluorescence Spectra of a Fullerene Derivative and Its Mixture with Zinc-Tetraphenylporphyrin Doped in a PMMA Film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41):20354–20361, oct 2006.
- [239] Nobuhiro Ohta, Masaru Koizumi, Shiro Umeuchi, Yoshinobu Nishimura, and Iwao Yamazaki. External Electric Field Effects on Fluorescence in an Electron Donor and Acceptor System: Ethylcarbazole and Dimethyl Terephthalate in PMMA Polymer Films. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41):16466–16471, jan 1996.
- [240] Rinat Meir, Hui Chen, Wenzhen Lai, and Sason Shaik. Oriented Electric Fields Accelerate Diels-Alder Reactions and Control the endo / exo Selectivity. *ChemPhysChem*, 11(1):301–310, jan 2010.
- [241] Ganna Gryn'ova, David L. Marshall, Stephen J. Blanksby, and Michelle L. Coote. Switching radical stability by pH-induced orbital conversion. *Nature Chemistry*, 5(6):474–481, apr 2013.
- [242] Ganna Gryn'ova and Michelle L. Coote. Origin and Scope of Long-Range Stabilizing Interactions and Associated SOMO-HOMO Conversion in Distonic Radical Anions. *Journal of the American Chemical Society*, 135(41):15392–15403, oct 2013.
- [243] Sason Shaik, Sam P. de Visser, and Devesh Kumar. External Electric Field Will Control the Selectivity of Enzymatic-Like Bond Activations. *Journal of the American Chemical Society*, 126(37):11746–11749, sep 2004.
- [244] Wenzhen Lai, Chunsen Li, Hui Chen, and Sason Shaik. Hydrogen-Abstraction Reactivity Patterns from A to Y: The Valence Bond Way. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(23):5556–5578, jun 2012.

- [245] Hajime Hirao, Hui Chen, Maria Angels Carvajal, Yong Wang, and Sason Shaik. Effect of External Electric Fields on the C-H Bond Activation Reactivity of Nonheme Iron-Oxo Reagents. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3319–3327, mar 2008.
- [246] Wenzhen Lai, Hui Chen, Kyung-Bin Cho, and Sason Shaik. External Electric Field Can Control the Catalytic Cycle of Cytochrome P450_{cam}: A QM/MM Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14):2082–2087, jul 2010.
- [247] Yazhen Li, Yuanying Li, Qingqing Su, Bin Wang, Ni Guo, and Fengyi Liu. Tuning of energetics and reaction mechanism of water-assisted intramolecular proton transfer of 7-azaindole by external electric field applied in various directions: a TD-DFT study. *Theoretical Chemistry Accounts*, 136(2):27, feb 2017.
- [248] Kenichi Fukui. The path of chemical reactions - the IRC approach. *Accounts of Chemical Research*, 14(12):363–368, dec 1981.
- [249] Victor Shahin. Cellular transport: Gatekeepers of the nucleus. *Nature nanotechnology*, advance on, may 2016.
- [250] Crystal Shih, Anna Katrine Museth, Malin Abrahamsson, Ana Maria Blanco-Rodriguez, Angel J. Di Bilio, Jawahar Sudhamsu, Brian R. Crane, Kate L. Ronayne, Mike Towrie, Antonín Vlček, John H. Richards, Jay R. Winkler, and Harry B. Gray. Tryptophan-Accelerated Electron Flow Through Proteins. *Science*, 320(5884), 2008.
- [251] Sason Shaik, David Danovich, Wei Wu, and Philippe C. Hiberty. Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry. *Nature Chemistry*, 1(6):443–449, sep 2009.
- [252] Thomas C Bruce and Stephen J Benkovic. Chemical Basis for Enzyme Catalysis. *Biochemistry*, 39(21):6267–6274, may 2000.
- [253] Gjergji Sini, Philippe Maitre, Philippe C. Hiberty, and Sason S. Shaik. Covalent, ionic and resonating single bonds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 229:163–188, may 1991.
- [254] Avital Shurki, Philippe C. Hiberty, and Sason Shaik. Charge-Shift Bonding in Group IVB Halides: A Valence Bond Study of MH₃-Cl (M = C, Si, Ge, Sn, Pb) Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 121(4):822–834, feb 1999.
- [255] Hanns Fischer and Leo Radom. Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes-An Experimental and Theoretical Perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(8):1340–1371, apr 2001.
- [256] Arieh Warshel, Pankaz K. Sharma, Mitsunori Kato, Yun Xiang, Hanbin Liu, and Mats H. M. Olsson. Electrostatic Basis for Enzyme Catalysis. *Chemical Reviews*, 106(8):3210–3235, aug 2006.
- [257] Stephen D Fried, Sayan Bagchi, and Steven G Boxer. Extreme electric fields power catalysis in the active site of ketosteroid isomerase. *Science (New York, N. Y.)*, 346(6216):1510–4, dec 2014.
- [258] Santosh Kumar Jha, Minbiao Ji, Kelly J. Gaffney, and Steven G. Boxer. Direct measurement of the protein response to an electrostatic perturbation that mimics the catalytic cycle in ketosteroid isomerase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(40):16612–16617, 2011.
- [259] A. Warshel and M. Levitt. Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *Journal of Molecular Biology*, 103(2):227–249, may 1976.
- [260] Aaron T Fafarman, Paul A Sigala, Jason P Schwans, Timothy D Fenn, Daniel Herschlag, and Steven G Boxer. Quantitative, directional measurement of electric field heterogeneity in the active site of ketosteroid isomerase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(6):E299–308, feb 2012.
- [261] Shina C L Kamerlin, Pankaz K Sharma, Zhen T Chu, and Arieh Warshel. Ketosteroid isomerase provides further support for the idea that enzymes work by electrostatic preorganization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(9):4075–80, mar 2010.

- [262] Daniel A Kraut, Paul A Sigala, Brandon Pybus, Corey W Liu, Dagmar Ringe, Gregory A Petsko, and Daniel Herschlag. Testing Electrostatic Complementarity in Enzyme Catalysis: Hydrogen Bonding in the Ketosteroid Isomerase Oxyanion Hole. *PLoS Biology*, 4(4):e99, mar 2006.
- [263] Yufan Wu and Steven G. Boxer. A Critical Test of the Electrostatic Contribution to Catalysis with Noncanonical Amino Acids in Ketosteroid Isomerase. *Journal of the American Chemical Society*, 138(36):11890–11895, sep 2016.
- [264] Santosh Kumar Jha, Minbiao Ji, Kelly J. Gaffney, and Steven G. Boxer. No Title. 108(40), oct 2011.
- [265] Detlef Schröder, Sason Shaik, and Helmut Schwarz. Two-State Reactivity as a New Concept in Organometallic Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 33(3):139–145, mar 2000.
- [266] E. Torun, C. M. Fang, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. Role of Magnetism in Catalysis: RuO₂ (110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(12):6353–6357, mar 2013.
- [267] Wilbert Mtangi, Vankayala Kiran, Claudio Fontanesi, and Ron Naaman. Role of the Electron Spin Polarization in Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24):4916–4922, dec 2015.
- [268] Yihua Sun, Hao Tang, Kejuan Chen, Lianrui Hu, Jiannian Yao, Sason Shaik, and Hui Chen. Two-State Reactivity in Low-Valent Iron-Mediated C-H Activation and the Implications for Other First-Row Transition Metals. *Journal of the American Chemical Society*, 138(11):3715–3730, mar 2016.
- [269] Anup Kumar, Eyal Capua, Manoj K Kesharwani, Jan M L Martin, Einat Sitbon, David H Waldeck, and Ron Naaman. Chirality-induced spin polarization places symmetry constraints on biomolecular interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(10):2474–2478, mar 2017.
- [270] Marco Girhard, Patrick J. Bakkes, Osama Mahmoud, and Vlada B. Urlacher. P450 Biotechnology. In *Cytochrome P450*, pages 451–520. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [271] Jane A. Leopold and Joseph Loscalzo. Oxidative Enzymopathies and Vascular Disease. *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*, 25(7), 2005.
- [272] Gary A. Prinz. Magnetoelectronics. *Science*, 282(5394), 1998.
- [273] H B Heersche, Z de Groot, J A Folk, H S J van der Zant, C Romeike, M R Wegewijs, L Zobbi, D Barreca, E Tondello, and A Cornia. Electron Transport through Single Mn₁₂ Molecular Magnets. *Physical Review Letters*, 96(20):206801, 2006.
- [274] J J Parks, A R Champagne, T A Costi, W W Shum, A N Pasupathy, E Neuscammann, S Flores-Torres, P S Cornaglia, A A Aligia, C A Balseiro, G K.-L. Chan, H D Abruña, and D C Ralph. Mechanical Control of Spin States in Spin-1 Molecules and the Underscreened Kondo Effect. *Science*, 328(5984):1370–1373, 2010.
- [275] Stefano Sanvito. Organic spintronics: Filtering spins with molecules. *Nature Materials*, 10(7):484–485, jun 2011.
- [276] E Burzurí, A S Zyazin, A Cornia, and H S J van der Zant. Direct Observation of Magnetic Anisotropy in an Individual Fe₄ Single-Molecule Magnet. *Physical Review Letters*, 109(14):147203, 2012.
- [277] Daisuke Tanaka, Tomoko Inose, Hirofumi Tanaka, Sunri Lee, Naoto Ishikawa, and Takuji Ogawa. Proton-induced switching of the single molecule magnetic properties of a porphyrin based Tb(III) double-decker complex. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 48(63):7796–8, aug 2012.
- [278] Jian-Chun Wu, Xue-Feng Wang, Liping Zhou, Hai-Xia Da, Kok Hwa Lim, Shuo-Wang Yang, and Zhen-Ya Li. Manipulating Spin Transport via Vanadium-Iron Cyclopentadienyl Multi-decker Sandwich Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(18):7913–7916, may 2009.

- [279] Xin Shen, Lili Sun, Enrico Benassi, Ziyong Shen, Xingyu Zhao, Stefano Sanvito, and Shimin Hou. Spin filter effect of manganese phthalocyanine contacted with single-walled carbon nanotube electrodes. *The Journal of Chemical Physics*, 132(5):054703, feb 2010.
- [280] Aldilene Saraiva-Souza, Manuel Smeu, Lei Zhang, Antonio Gomes Souza Filho, Hong Guo, and Mark A. Ratner. Molecular Spintronics: Destructive Quantum Interference Controlled by a Gate. *Journal of the American Chemical Society*, 136(42):15065–15071, oct 2014.
- [281] L. Zhu, K. L. Yao, and Z. L. Liu. Molecular spin valve and spin filter composed of single-molecule magnets. *Applied Physics Letters*, 96(8):082115, feb 2010.
- [282] Mohammad Koleini and Mads Brandbyge. Strong spin-filtering and spin-valve effects in a molecular V-C₆₀-V contact. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3(1):589–596, aug 2012.
- [283] Fengxia Zu, Zuli Liu, Kailun Yao, Guoying Gao, Huahua Fu, Sicong Zhu, Yun Ni, and Li Peng. Nearly Perfect Spin Filter, Spin Valve and Negative Differential Resistance Effects in a Fe₄-based Single-molecule Junction. *Scientific Reports*, 4:085410, may 2014.
- [284] Feng-Xia Zu, Guo-Ying Gao, Hua-Hua Fu, Lun Xiong, Si-Cong Zhu, Li Peng, and Kai-Lun Yao. Efficient spin filter and spin valve in a single-molecule magnet Fe₄ between two graphene electrodes. *Applied Physics Letters*, 107(25):252403, dec 2015.
- [285] D. H. Sutter and W. H. Flygare. The molecular Zeeman effect. In *Bonding Structure*, pages 89–196. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1976.
- [286] A. Gruber, M. Vogel, J. Wrachtrup, and C. von Borczkowski. Magnetic resonance on single molecules in an external magnetic field. The Zeeman effect of a single electron spin and determination of the orientation of individual molecules. *Chemical Physics Letters*, 242(4-5):465–470, aug 1995.
- [287] Yu. A.; Bychkov and E. I. Rashba. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(33):6039–6045, nov 1984.
- [288] Daniel Aravena and Eliseo Ruiz. Coherent transport through spin-crossover single molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 134(2):777–9, jan 2012.
- [289] N Baadji and S Sanvito. Giant Resistance Change across the Phase Transition in Spin-Crossover Molecules. *Physical Review Letters*, 108(21), 2012.
- [290] Dario Bercioux and Procolo Lucignano. Quantum transport in Rashba spin-orbit materials: a review. *Reports on Progress in Physics*, 78(10):106001, oct 2015.
- [291] Jun Peng, Wu-Xing Zhou, and Ke-Qiu Chen. High-efficiency spin filtering in salophen-based molecular junctions modulated with different transition metal atoms. 2014.
- [292] Kunlin Wu, Meilin Bai, Stefano Sanvito, and Shimin Hou. Transition voltages of vacuum-spaced and molecular junctions with Ag and Pt electrodes. *The Journal of Chemical Physics*, 141(1):014707, jul 2014.
- [293] Enrique D. Cobas, Olaf M. J. van 't Erve, Shu-Fan Cheng, James C. Culbertson, Glenn G. Jernigan, Konrad Bussman, and Berend T. Jonker. Room-Temperature Spin Filtering in Metallic Ferromagnet-Multilayer Graphene-Ferromagnet Junctions. *ACS Nano*, 10(11):10357–10365, nov 2016.
- [294] Nuttachai Jutong, Ivan Rungger, Cosima Schuster, Ulrich Eckern, Stefano Sanvito, and Udo Schwingenschlögl. Electronic transport through EuO spin-filter tunnel junctions. *Physical Review B*, 86(20):205310, nov 2012.
- [295] Motomichi Tashiro. Exchange effects in elastic collisions of spin-polarized electrons with open-shell molecules with Σ 3 g - symmetry. *Physical Review A*, 77(1):012723, jan 2008.
- [296] V. M. Karpan, P. A. Khomyakov, A. A. Starikov, G. Giovannetti, M. Zwierzycki, M. Talanana, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene. *Physical Review B*, 78(19):195419, nov 2008.

- [297] Carmen Herrmann, Gemma C. Solomon, and Mark A. Ratner. Designing organic spin filters in the coherent tunneling regime. *The Journal of Chemical Physics*, 134(22):224306, jun 2011.
- [298] Kun Wang, Joseph M Hamill, Jianfeng Zhou, and Bingqian Xu. Mapping the details of contact effect of modulated Au-octanedithiol-Au break junction by force-conductance cross-correlation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(50):17406–17409, dec 2014.
- [299] Alejandro Martín-Rodríguez, Daniel Aravena, and Eliseo Ruiz. DFT approaches to transport calculations in magnetic single-molecule devices. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135(8):192, aug 2016.
- [300] Zhen-Fei Liu, Sujun Wei, Hongsik Yoon, Olgun Adak, Ingrid Ponce, Yivan Jiang, Woo-Dong Jang, Luis M Campos, Latha Venkataraman, and Jeffrey B Neaton. Control of single-molecule junction conductance of porphyrins via a transition-metal center. *Nano letters*, 14(9):5365–70, sep 2014.
- [301] Toshio Miyamachi, Manuel Gruber, Vincent Davesne, Martin Bowen, Samy Boukari, Loïc Joly, Fabrice Scheurer, Guillaume Rogez, Toyo Kazu Yamada, Philippe Ohresser, Eric Beaurepaire, and Wulf Wulfhchel. Robust spin crossover and memristance across a single molecule. *Nat Commun*, 3:938, 2012.
- [302] Philipp Gütlich, H.a. Ha Goodwin, P Gutlich, H.a. Ha Goodwin, Vadim Ksenofontov, Ana B. Gaspar, and Philipp Gütlich. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, volume 235 of *Topics in Current Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2004.
- [303] Eliseo Ruiz, M. Seredyuk, R. Gütlich, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, I. A. Gural'skiy, G. Molnar, L. Salmon, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, C. Becker, and D. Ruch. Charge transport properties of spin crossover systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(1):14–22, 2014.
- [304] Azzedine Bousseksou, Gábor Molnár, Lionel Salmon, and William Nicolazzi. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects. *Chemical Society Reviews*, 40(6):3313, 2011.
- [305] Constantin Lefter, Vincent Davesne, Lionel Salmon, Gábor Molnár, Philippe Demont, Aurelian Rotaru, and Azzedine Bousseksou. Charge transport and electrical properties of spin crossover materials: Towards nanoelectronic and spintronic devices. *Magnetochemistry*, 2(1), 2016.
- [306] Daniel Unruh, Patrick Homenya, Manish Kumar, Ralf Sindelar, Yann Garcia, and Franz Renz. Spin state switching of metal complexes by visible light or hard x-rays. *Dalton Trans.*, 45:14008–14018, 2016.
- [307] Manuel Gruber, Toshio Miyamachi, Vincent Davesne, Martin Bowen, Samy Boukari, Wulf Wulfhchel, Mebarek Alouani, and Eric Beaurepaire. Spin crossover in Fe(phen)2(NC2)2 complexes on metallic surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9):092312, mar 2017.
- [308] Wolfgang Kuch and Matthias Bernien. Controlling the magnetism of adsorbed metal-organic molecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(2):023001, jan 2017.
- [309] Tarik Mahfoud, Gábor Molnár, Saioa Cobo, Lionel Salmon, Christophe Thibault, Christophe Vieu, Philippe Demont, and Azzedine Bousseksou. Electrical properties and non-volatile memory effect of the [Fe(HB(pz)₃)₂] spin crossover complex integrated in a microelectrode device. *Applied Physics Letters*, 99(5):053307, aug 2011.
- [310] Ferry Prins, María Monrabal-Capilla, Edgar A. Osorio, Eugenio Coronado, and Herre S. J. van der Zant. Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System. *Advanced Materials*, 23(13):1545–1549, apr 2011.
- [311] Mohammad S Alam, Michael Stocker, Klaus Gieb, Paul Müller, Marco Haryono, Katja Student, and Andreas Grohmann. Spin-state patterns in surface-grafted beads of iron(II) complexes. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(6):1159–63, feb 2010.
- [312] V Meded, A Bagrets, K Fink, R Chandrasekar, M Ruben, F Evers, A Bernard-Mantel, J S Seldenthuis, A Beukman, and H S J van der Zant. Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule: Theory and experiment. *Physical Review B*, 83(24), 2011.

- [313] Luigi P. Battaglia, Mauro Carcelli, Fabrizio Ferraro, Luigi Mavilla, Corrado Pelizzi, Giancarlo Pelizzi, and G. Jones. A convenient method for the preparation of 3-(2-pyridyl)triazolo[1,5-a]pyridine(L). Crystal structures of L and $[\text{CuL}_2(\text{OH}_2)_2][\text{NO}_3]_2$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 19(18):2651, 1994.
- [314] Nicolas Bréfuel, Isabelle Vang, Sergiu Shova, Françoise Dahan, Jean-Pierre Costes, and Jean-Pierre Tuchagues. Fe^{II} Spin crossover materials based on dissymmetrical N_4 Schiff bases including 2-pyridyl and 2R-imidazol-4-yl rings: Synthesis, crystal structure and magnetic and Mössbauer properties. *Polyhedron*, 26(8):1745–1757, 2007.
- [315] V Niel, A B Gaspar, M C Munoz, B Abarca, R Ballesteros, and J A Real. Spin crossover behavior in the iron(II)-2-pyridyl 1,2,3 triazolo 1,5-a pyridine system: X-ray structure, calorimetric, magnetic, and photomagnetic studies. *Inorganic Chemistry*, 42(15):4782–4788, 2003.
- [316] Franziska Lissel, Florian Schwarz, Olivier Blacque, Heike Riel, Emanuel Lörtscher, Koushik Venkatesan, and Heinz Berke. Organometallic Single-Molecule Electronics: Tuning Electron Transport through $\text{X}(\text{diphosphine})_2\text{FeC}_4\text{Fe}(\text{diphosphine})_2\text{X}$ Building Blocks by Varying the Fe-X-Au Anchoring Scheme from Coordinative to Covalent. *Journal of the American Chemical Society*, 136(41):14560–14569, oct 2014.
- [317] Manuel Gruber, Toshio Miyamachi, Vincent Davesne, Martin Bowen, Samy Boukari, Wulf Wulfhekel, Mebarek Alouani, and Eric Beaurepaire. Spin crossover in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ complexes on metallic surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9):092312, mar 2017.
- [318] Stefan Schmaus, Alexei Bagrets, Yasmine Nahas, Toyo K. Yamada, Annika Bork, Martin Bowen, Eric Beaurepaire, Ferdinand Evers, and Wulf Wulfhekel. Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nature nanotechnology*, 6(3):185–9, mar 2011.
- [319] Alexei Bagrets, Stefan Schmaus, Ali Jaafar, Detlef Kramczynski, Toyo Kazu Yamada, Mébarek Alouani, Wulf Wulfhekel, and Ferdinand Evers. Single molecule magnetoresistance with combined antiferromagnetic and ferromagnetic electrodes. *Nano letters*, 12(10):5131–6, oct 2012.
- [320] Ji-Jun Li, Mei-Lin Bai, Zhao-Bin Chen, Xiao-Shun Zhou, Zhan Shi, Meng Zhang, Song-Yuan Ding, Shi-Min Hou, Walther Schwarzacher, Richard J. Nichols, and Bing-Wei Mao. Giant Single-Molecule Anisotropic Magnetoresistance at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 137(18):5923–5929, may 2015.
- [321] Albert C. Aragonès, Daniel Aravena, Francisco J. Valverde-Muñoz, José Antonio Real, Fausto Sanz, Ismael Díez-Pérez, and Eliseo Ruiz. Metal-Controlled Magnetoresistance at Room Temperature in Single-Molecule Devices. *Journal of the American Chemical Society*, page jacs.6b11166, mar 2017.
- [322] Zhifeng Huang, Fang Chen, Peter A Bennett, and Nongjian Tao. Single molecule junctions formed via Au-thiol contact: stability and breakdown mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 129(43):13225–31, oct 2007.
- [323] De-Liang Bao, Ran Liu, Jian-Cai Leng, Xi Zuo, Yang Jiao, Zong-Liang Li, and Chuan-Kui Wang. Theoretical study on mechanical and electron-transport properties of conjugated molecular junctions with carboxylic or methyl sulfide links. *Physics Letters A*, 378(18-19):1290–1295, mar 2014.
- [324] Cathleen M Crudden, J Hugh Horton, Irakli I Ebralidze, Olena V Zenkina, Alastair B McLean, Benedict Drevniok, Zhe She, Heinz-Bernhard Kraatz, Nicholas J Mosey, Tomohiro Seki, Eric C Keske, Joanna D Leake, Alexander Rousina-Webb, and Gang Wu. Ultra stable self-assembled monolayers of N-heterocyclic carbenes on gold. *Nature chemistry*, 6(5):409–14, may 2014.
- [325] Joan Cano, Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez, and Michel Verdager. Spin Density Distribution in Transition Metal Complexes: Some Thoughts and Hints. *Comments on Inorganic Chemistry*, 20(1):27–56, jan 1998.
- [326] I Carmeli, G Leitus, R Naaman, S Reich, and Z Vager. Magnetism induced by the organization of self-assembled monolayers. *Journal of Chemical Physics*, 118(23):10372–10375, 2003.

- [327] A Hernando, P Crespo, M A García, E Fernandez Fernández Pinel, J de la Venta, A Fernández, S Penadés, M A Garcia, A Fernandez, and S Penades. Giant magnetic anisotropy at the nanoscale: Overcoming the superparamagnetic limit. *Physical Review B*, 74(5):52403, 2006.
- [328] Simon Trudel. Unexpected magnetism in gold nanostructures: making gold even more attractive. *Gold Bulletin*, 44(1):3–13, feb 2011.
- [329] Romain Gréget, Gareth L Nealon, Bertrand Vileno, Philippe Turek, Christian Mény, Frédéric Ott, Alain Derory, Emilie Voirin, Eric Rivière, Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm, Loïc Joly, William Knafo, Géraldine Ballon, Emmanuel Terazzi, Jean-Paul Kappler, Bertrand Donnio, and Jean-Louis Gallani. Magnetic Properties of Gold Nanoparticles: A Room-Temperature Quantum Effect. *ChemPhysChem*, 13(13):3092–3097, 2012.
- [330] Meifang Sun, Dongxing Zheng, Xiaocha Wang, and Wenbo Mi. Electric Field Tunable Magnetism at C 6 H 6 -Adsorbed Fe 3 O 4 (001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(9):5178–5184, mar 2017.
- [331] Fatma Al Ma’Mari, Timothy Moorsom, Gilberto Teobaldi, William Deacon, Thomas Prokscha, Hubertus Luetkens, Steve Lee, George E. Sterbinsky, Dario A. Arena, Donald A. MacLaren, Machiel Flokstra, Mannan Ali, May C. Wheeler, Gavin Burnell, Bryan J. Hickey, and Oscar Cespedes. Beating the Stoner criterion using molecular interfaces. *Nature*, 524(7563):69–73, aug 2015.
- [332] Juanjuan Jia, Azzedine Bendounan, Harish Makri Nimbegondi Kotresh, Karine Chaouchi, Fausto Sirotti, Srinivasan Sampath, and Vladimir A Esaulov. Selenium Adsorption on Au(111) and Ag(111) Surfaces: Adsorbed Selenium and Selenide Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(19):9835–9842, 2013.
- [333] Min-Cheol Kim, Eunji Sim, and Kieron Burke. Understanding and Reducing Errors in Density Functional Calculations. *Physical Review Letters*, 111(7):073003, aug 2013.
- [334] Taekyeong Kim, Zhen-Fei Liu, Chulho Lee, Jeffrey B Neaton, and Latha Venkataraman. Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(30):10928–32, jul 2014.
- [335] Olgun Adak, Richard Korytár, Andrew Y. Joe, Ferdinand Evers, and Latha Venkataraman. Impact of Electrode Density of States on Transport through Pyridine-Linked Single Molecule Junctions. *Nano Letters*, 15(6):3716–3722, jun 2015.
- [336] Zeev Vager and Ron Naaman. Surprising electronic-magnetic properties of close-packed organized organic layers. *Chemical Physics*, 281(2-3):305–309, 2002.
- [337] F. Djeghloul, F. Ibrahim, M. Cantoni, M. Bowen, L. Joly, S. Boukari, P. Ohresser, F. Bertran, P. Le Fèvre, P. Thakur, F. Scheurer, T. Miyamachi, R. Mattana, P. Seneor, A. Jaafar, C. Rinaldi, S. Javaid, J. Arabski, J. P Kappler, W. Wulfhekel, N. B. Brookes, R. Bertacco, A. Taleb-Ibrahimi, M. Alouani, E. Beaurepaire, and W. Weber. Direct observation of a highly spin-polarized organic spinterface at room temperature. *Scientific Reports*, 3:1272, feb 2013.
- [338] Gareth L Nealon, Bertrand Donnio, Romain Greget, Jean-Paul Kappler, Emmanuel Terazzi, and Jean-Louis Gallani. Magnetism in gold nanoparticles. *Nanoscale*, 4(17):5244–58, sep 2012.
- [339] Sina Yeganeh, Mark A Ratner, Ernesto Medina, and Vladimiro Mujica. Chiral electron transport: scattering through helical potentials. *The Journal of chemical physics*, 131(1):014707, jul 2009.
- [340] B Göhler, V Hamelbeck, T Z Markus, M Kettner, G F Hanne, Z Vager, R Naaman, and H Zacharias. Spin selectivity in electron transmission through self-assembled monolayers of double-stranded DNA. *Science*, 331(6019):894–7, feb 2011.
- [341] Ron Naaman and Zeev Vager. New electronic and magnetic properties emerging from adsorption of organized organic layers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(19):2217–2224, 2006.

- [342] M. Hoesch, M. Muntwiler, V. N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, and J. Osterwalder. Spin structure of the Shockley surface state on Au (111). *Physical Review B*, 69(24):241401, jun 2004.
- [343] Sabine Steil, Nicolas Großmann, Martin Laux, Andreas Ruffing, Daniel Steil, Martin Wiesemayer, Stefan Mathias, Oliver L. A. Monti, Mirko Cinchetti, and Martin Aeschlimann. Spin-dependent trapping of electrons at spinterfaces. *Nature Physics*, 9(4):242–247, feb 2013.
- [344] Saber Gueddida, Manuel Gruber, Toshio Miyamachi, Eric Beaupaire, Wulf Wulfhekel, and Mebarek Alouani. Exchange Coupling of Spin-Crossover Molecules to Ferromagnetic Co Islands. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(5):900–904, mar 2016.
- [345] Jörg Schwöbel, Yingshuang Fu, Jens Brede, Andrew Dilullo, Germar Hoffmann, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, and Roland Wiesendanger. Real-space observation of spin-split molecular orbitals of adsorbed single-molecule magnets. *Nat Commun*, 3:953, 2012.
- [346] Albert C. Aragonès, Daniel Aravena, Jorge I. Cerdá, Zulema Acís-Castillo, Haipeng Li, José Antonio Real, Fausto Sanz, Joshua Hihath, Eliseo Ruiz, and Ismael Díez-Pérez. Large Conductance Switching in a Single-Molecule Device through Room Temperature Spin-Dependent Transport. *Nano Letters*, 16(1):218–226, jan 2016.
- [347] Edwin J. Devid, Paulo N. Martinho, M. Venkata Kamalakar, Ivan Salitros, Una Prendergast, Jean-Francois Dayen, Velimir Meded, Tibebe Lemma, Rodrigo Gonzalez-Prieto, Ferdinand Evers, Tia E. Keyes, Mario Ruben, Bernard Doudin, and Sense Jan van der Molen. Spin Transition in Arrays of Gold Nanoparticles and Spin Crossover Molecules. *ACS Nano*, 9(4):4496–4507, apr 2015.
- [348] Patrick Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B*, 39(1):865–868, jan 1989.
- [349] Gerrit van der Laan. The role of the spin polarization in x-ray magnetic circular dichroism spectra of itinerant magnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(18):L259–L265, may 1997.
- [350] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science*, 300(5622), 2003.
- [351] Eliseo Ruiz, Jordi Cirera, Joan Cano, Santiago Alvarez, Claudia Loose, and Jens Kortus. Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist? *Chem. Commun.*, (1):52–54, 2008.
- [352] Ryan Morrow, Alice E. Taylor, D. J. Singh, Jie Xiong, Steven Rodan, A. U. B. Wolter, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, M. B. Stone, A. I. Kolesnikov, Adam A. Aczel, A. D. Christianson, and Patrick M. Woodward. Spin-orbit coupling control of anisotropy, ground state and frustration in $5d^2$ $\text{Sr}_2\text{MgOsO}_6$. *Scientific Reports*, 6:32462, aug 2016.
- [353] Di Yi, Jian Liu, Shang-Lin Hsu, Lipeng Zhang, Yongseong Choi, Jong-Woo Kim, Zuhuang Chen, James D Clarkson, Claudy R Serrao, Elke Arenholz, Philip J Ryan, Haixuan Xu, Robert J Birgeneau, and Ramamoorthy Ramesh. Atomic-scale control of magnetic anisotropy via novel spin-orbit coupling effect in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrIrO}_3$ superlattices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(23):6397–402, jun 2016.
- [354] Noriyuki Tsukahara, Ken-ichi Noto, Michiaki Ohara, Susumu Shiraki, Noriaki Takagi, Yasutaka Takata, Jun Miyawaki, Munetaka Taguchi, Ashish Chainani, Shik Shin, and Maki Kawai. Adsorption-Induced Switching of Magnetic Anisotropy in a Single Iron(II) Phthalocyanine Molecule on an Oxidized Cu(110) Surface. *Physical Review Letters*, 102(16):167203, apr 2009.
- [355] S. Stepanow, A. Mugarza, G. Ceballos, P. Moras, J. C. Cezar, C. Carbone, and P. Gambardella. Giant spin and orbital moment anisotropies of a Cu-phthalocyanine monolayer. *Physical Review B*, 82(1):014405, jul 2010.
- [356] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, 365(6442):141–143, sep 1993.

- [357] Mark D. Stiles and Jacques Miltat. Spin-Transfer Torque and Dynamics. In *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures III*, pages 225–308. Springer Berlin Heidelberg.
- [358] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, Gerrit E. W. Bauer, and Bertrand I. Halperin. Nonlocal magnetization dynamics in ferromagnetic heterostructures. *Reviews of Modern Physics*, 77(4):1375–1421, dec 2005.
- [359] P. M. Haney, D. Waldron, R. A. Duine, A. S. Núñez, H. Guo, and A. H. MacDonald. Current-induced order parameter dynamics: Microscopic theory applied to co/cu/co spin valves. *Phys. Rev. B*, 76:024404, Jul 2007.
- [360] Liang Jiang, Xi Liu, Zhengzhong Zhang, and Ruiqiang Wang. Manipulating the spin states in a double molecular magnets tunneling junction. 2014.
- [361] Li, Joshua Hihath, Fang Chen, Takuya Masuda, Ling Zang, and Tao. Thermally Activated Electron Transport in Single Redox Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 129(37):11535–11542, sep 2007.
- [362] David C. Milan, Oday A. Al-Owaedi, Marie-Christine Oerthel, Santiago Marqués-González, Richard James Brooke, Martin R. Bryce, Pilar Cea, Jaime Ferrer, Simon J. Higgins, Colin J. Lambert, Paul J. Low, David Zsolt Manrique, Santiago Martin, Richard J. Nichols, Walther Schwarzacher, and Víctor M García-Suárez. Solvent Dependence of the Single Molecule Conductance of Oligoynes-Based Molecular Wires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(29):15666–15674, jul 2016.
- [363] Katharina Luka-Guth, Sebastian Hamsch, Andreas Bloch, Philipp Ehrenreich, Bernd Michael Briechele, Filip Kilibarda, Torsten Sendler, Dmytro Sysoiev, Thomas Huhn, Artur Erbe, and Elke Scheer. Role of solvents in the electronic transport properties of single-molecule junctions. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7(1):1055–1067, jul 2016.
- [364] Ferman a. Chavez, Cattien V. Nguyen, Marilyn M. Olmstead, and Pradip K. Mascharak. Synthesis, Properties, and Structure of a Stable Cobalt(III) Alkyl Peroxide Complex and Its Role in the Oxidation of Cyclohexane. *Inorg. Chem.*, 35:6282–6291, 1996.
- [365] Laura Gagliardi, Bernd Schimmelpfennig, Laurent Maron, Ulf Wahlgren, and Andrew Willetts. Spin-orbit coupling within a two-component density functional theory approach: theory, implementation and first applications. 2001.
- [366] Eliseo Ruiz. Theoretical Study of the Exchange Coupling in Large Polynuclear Transition Metal Complexes Using DFT Methods. In Nikolas Kaltsoyannis and John E. McGrady, editors, *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, chapter 3, pages 71–102. Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [367] Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez, Joan Cano, and Víctor Polo. About the calculation of exchange coupling constants using density-functional theory: The role of the self-interaction error. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16):164110, oct 2005.
- [368] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, and P. J. Kelly. Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters. *Physical Review Letters*, 99(17):176602, oct 2007.
- [369] Mahdi Zarea and Nancy Sandler. Rashba spin-orbit interaction in graphene and zigzag nanoribbons. *Physical Review B*, 79(16):165442, apr 2009.
- [370] S. Dushenko, H. Ago, K. Kawahara, T. Tsuda, S. Kuwabata, T. Takenobu, T. Shinjo, Y. Ando, and M. Shiraishi. Gate-Tunable Spin-Charge Conversion and the Role of Spin-Orbit Interaction in Graphene. *Physical Review Letters*, 116(16):166102, apr 2016.
- [371] Harry B Gray and Jay R Winkler. Electron flow through metalloproteins. *Biochimica et biophysica acta*, 1797(9):1563–72, sep 2010.
- [372] J W Allen, N J Watmough, and S J Ferguson. A switch in heme axial ligation prepares *Paracoccus pantotrophus* cytochrome cd1 for catalysis. *Nature structural biology*, 7:885–888, 2000.

- [373] G McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, 374(6522):517–521, apr 1995.
- [374] Zhaolei Zhang, Lishar Huang, Vladimir M Shulmeister, Y I Chi, K K Kim, L W Hung, Antony R Crofts, Edward A Berry, and S H Kim. Electron transfer by domain movement in cytochrome bc₁. *Nature*, 392(6677):677–84, apr 1998.
- [375] J J Regan, B E Ramirez, J R Winkler, H B Gray, and B G Malmström. Pathways for electron tunneling in cytochrome c oxidase. *Journal of bioenergetics and biomembranes*, 30(1):35–9, feb 1998.
- [376] Gita Sedghi, Katsutoshi Sawada, Louisa J Esdaile, Markus Hoffmann, Harry L Anderson, Donald Bethell, Wolfgang Haiss, Simon J Higgins, and Richard J Nichols. Single Molecule Conductance of Porphyrin Wires with Ultralow Attenuation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(27):8582–8583, 2008.
- [377] Matthew Jurow, Amanda E. Schuckman, James D. Batteas, and Charles Michael Drain. Porphyrins as molecular electronic components of functional devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(19-20):2297–2310, oct 2010.
- [378] R Bray and D Shemin. The biosynthesis of the porphyrin-like moiety of vitamin B₁₂. II. The origin of the methyl groups. *Biochimica et biophysica acta*, 30(3):647–8, dec 1958.
- [379] Scott Severance and Iqbal Hamza. Trafficking of heme and porphyrins in metazoa. *Chemical reviews*, 109(10):4596–616, oct 2009.
- [380] A. Vannotti and C. Rimington. Porphyrins. Their Biological and Chemical Importance. *The Quarterly Review of Biology*, 30(2):189–190, jun 1955.
- [381] Yuhong Wang, J Spencer Baskin, Tianbing Xia, and Ahmed H Zewail. Human myoglobin recognition of oxygen: dynamics of the energy landscape. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(52):18000–5, dec 2004.
- [382] George A. Ordway and Daniel J. Garry. Myoglobin: an essential hemoprotein in striated muscle. *Journal of Experimental Biology*, 207(20), 2004.
- [383] F Vella. *Lippincott's Illustrated Reviews: Biochemistry*, volume 15. 1987.
- [384] Sarah E. J. Bowman and Kara L. Bren. The chemistry and biochemistry of heme c: functional bases for covalent attachment. *Natural product reports*, 25(6):1118–30, dec 2008.
- [385] F. Ann Walker, Virginia L. Balke, and Gregory A. McDermott. Models of the cytochromes b. 2. Effect of unsymmetrical phenyl substitution on pyrrole proton shifts of a series of low-spin (tetraphenylporphinato)iron(III) bis(N-methylimidazole) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 104(6):1569–1574, mar 1982.
- [386] Harriet L R Cooper and John T Groves. Molecular probes of the mechanism of cytochrome P450. Oxygen traps a substrate radical intermediate. *Archives of biochemistry and biophysics*, 507(1):111–8, mar 2011.
- [387] D Ricard, M L'Her, P Richard, and B Boitrel. Iron porphyrins as models of cytochrome c oxidase. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 7(15):3291–7, aug 2001.
- [388] S. Ginsburg, M. Schellenberg, and P. Matile. Cleavage of Chlorophyll-Porphyrin (Requirement for Reduced Ferredoxin and Oxygen). *Plant physiology*, 105(2):545–554, jun 1994.
- [389] Jelena B Zvezdanović, Dejan Z Marković, and Sanja M Milenković. Zinc(II) and copper(II) complexes with pheophytin and mesoporphyrin and their stability to UV-B irradiation: Vis spectroscopy studies. *J. Serb. Chem. Soc.*, 770326(546):187–19966, 2012.
- [390] D. Mauzerall. Porphyrins, Chlorophyll, and Photosynthesis. In *Photosynthesis I*, pages 117–124. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1977.
- [391] fei jue Cheng, Liping Zhou, Qian Wen, Qiang Yan, Qin Han, and Lei Gao. The enhanced spin-polarized transport behaviors through cobalt benzene-porphyrin-benzene molecular junctions: the effect of functional groups. *Journal of Physics: Condensed Matter*, jan 2017.

- [392] Yunqing Chen, Alexander Prociuk, Trilisa Perrine, and Barry D. Dunietz. Spin-dependent electronic transport through a porphyrin ring ligating an Fe (II) atom: An *ab initio* study. *Physical Review B*, 74(24):245320, dec 2006.
- [393] Woo Jong Cho, Yeonchoo Cho, Seung Kyu Min, Woo Youn Kim, and Kwang S Kim. Chromium porphyrin arrays as spintronic devices. *Journal of the American Chemical Society*, 133(24):9364–9, jun 2011.
- [394] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, Ph. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson. Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules. *Nature Materials*, 6(7):516–520, jul 2007.
- [395] Philip A. Gale and Jonathan W. Steed. *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials*. Wiley, 2012.
- [396] Alberto Moscatelli. Supramolecular chemistry: Porphyrins on the move. *Nature Nanotechnology*, apr 2015.
- [397] Shiqi Liu, Dmitry V. Kondratuk, Sophie A. L. Rousseaux, Guzman Gil-Ramirez, Melanie C. O’Sullivan, Jonathan Cremers, Tim D. W. Claridge, and Harry L. Anderson. Caterpillar Track Complexes in Template-Directed Synthesis and Correlated Molecular Motion. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(18):5355–5359, apr 2015.
- [398] Marco Antonio Schiavon, Yassuko Iamamoto, Otaciro Rangel Nascimento, and Marilda das Dores Assis. Catalytic activity of nitro- and carboxy-substituted iron porphyrins in hydrocarbon oxidation: Homogeneous solution and supported systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 174(1):213–222, 2001.
- [399] P. Bhyrappa, James K. Young, Jeffrey S. Moore, and Kenneth S. Suslick. Dendrimer-Metalloporphyrins: Synthesis and Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 118(24):5708–5711, jan 1996.
- [400] Johannes A. A. W. Elemans, Menno B. Claase, Patrick P. M. Aarts, Alan E. Rowan, Albertus P. H. J. Schenning, and Roeland J. M. Nolte. Porphyrin Clips Derived from Diphenylglycoluril. Synthesis, Conformational Analysis, and Binding Properties. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(19):7009–7016, sep 1999.
- [401] Harry L. Anderson, T. J. Marks, M. A. Ratner, F. Diederich, C. Bosshard, P. Gunter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, and H. L. Anderson. Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chemical Communications*, 10(23):2323–2330, 1999.
- [402] Kazuyuki Ishii and Nagao Kobayashi. The Porphyrin Handbook, Vol. 6. In *The Porphyrin Handbook, Vol 16*, pages 1–42. 2003.
- [403] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science*, 286(5444), 1999.
- [404] Akihiko Tsuda and Atsuhiro Osuka. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared. *Science*, 293(5527), 2001.
- [405] Devens Gust and Thomas A. Moore. *Photosynthetic model systems*, pages 103–151. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [406] Wenhai Han, Edgardo N. Durantini, Thomas A. Moore, Ana L. Moore, Devens Gust, Peter Rez, Gerald Leatherman, Gilbert R. Seely, Nongjian Tao, and Lindsay. STM Contrast, Electron-Transfer Chemistry, and Conduction in Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(50):10719–10725, dec 1997.
- [407] Taku Hasobe. Porphyrin-Based Supramolecular Nanoarchitectures for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(11):1771–1780, jun 2013.
- [408] Hongsik Yoon, Jong Min Lim, Hyuk-Chan Gee, Chi-Hwa Lee, Young-Hwan Jeong, Dongho Kim, and Woo-Dong Jang. A Porphyrin-Based Molecular Tweezer: Guest-Induced Switching of Forward and Backward Photoinduced Energy Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 136(4):1672–1679, jan 2014.

- [409] Hyunhak Jeong, Dongku Kim, Gunuk Wang, Sungjun Park, Hanki Lee, Kyungjune Cho, Wang-Taek Hwang, Myung-Han Yoon, Yun Hee Jang, Hyunwook Song, Dong Xiang, and Takhee Lee. Redox-Induced Asymmetric Electrical Characteristics of Ferrocene-Alkanethiolate Molecular Devices on Rigid and Flexible Substrates. *Advanced Functional Materials*, 24(17):2472–2480, may 2014.
- [410] Mai Ha Hoang, Youngmee Kim, Minsik Kim, Kyung Hwan Kim, Tae Wan Lee, Duc Nghia Nguyen, Sung-Jin Kim, Kwangyeol Lee, Suk Joong Lee, and Dong Hoon Choi. Unusually high-performing organic field-effect transistors based on π -extended semiconducting porphyrins. *Advanced Materials*, 24(39):5363–5367, 2012.
- [411] P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, and M. E. Thompson. Color-tunable organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 1998.
- [412] J.C. Ostrowski, K. Susumu, M.R. Robinson, M.J. Therien, and G.C. Bazan. Near-Infrared Electroluminescent Light-Emitting Devices Based on Ethyne-Bridged Porphyrin Fluorophores. *Advanced Materials*, 15(15):1296–1300, aug 2003.
- [413] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243), 1995.
- [414] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs, and Jean V. Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. *Nature Materials*, 8(11):904–909, nov 2009.
- [415] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):1–11, jan 2013.
- [416] Y. Shao and Y. Yang. Efficient Organic Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Triplet Materials. *Advanced Materials*, 17(23):2841–2844, dec 2005.
- [417] Jean-Francois Longevial, Adam Langlois, Antoine Buisson, Charles H. Devillers, Sebastien Clement, Arie van der Lee, Pierre D. Harvey, and Sebastien Richeter. Synthesis, Characterization, and Electronic Properties of Porphyrins Conjugated with N-Heterocyclic Carbene (NHC)-Gold(I) Complexes. *Organometallics*, 35(5):663–672, mar 2016.
- [418] Srinivas Banala, Klaus Wurst, and Bernhard Kräutler. Panchromatic π -Extended Porphyrins from Conjugation with Quinones. *ChemPlusChem*, 81(5):477–488, may 2016.
- [419] Gita Sedghi, Víctor M García-Suárez, Louisa J Esdaile, Harry L Anderson, Colin J Lambert, Santiago Martín, Donald Bethell, Simon J Higgins, Martin Elliott, Neil Bennett, J Emyr Macdonald, and Richard J Nichols. Long-range electron tunnelling in oligo-porphyrin molecular wires. *Nature nanotechnology*, 6(8):517–23, aug 2011.
- [420] Masatoshi Kozaki, Atsuhiko Uetomo, Shuichi Suzuki, and Keiji Okada. A Light-Harvesting Array Composed of Porphyrins and Rigid Backbones. *Organic Letters*, 10(20):4477–4480, oct 2008.
- [421] Norihito Fukui, Wonhee Cha, Daiki Shimizu, Juwon Oh, Ko Furukawa, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, J. Wu, H. Imahori, S. Kubatkin, O. Hammerich, and M. B. Nielsen. Highly planar diarylamine-fused porphyrins and their remarkably stable radical cations. *Chem. Sci.*, 8(1):189–199, 2017.
- [422] Jonathan L. Sessler, Michael Cyr, and Toshiaki Murai. The Coordination Chemistry of Planar Pentadentate “Porphyrin-Like” Ligands. *Comments on Inorganic Chemistry*, 7(6):333–350, aug 1988.
- [423] S.H. Mehdi, D.A. Brisbin, and W.A.E. McBryde. The stability of porphyrin and metalloporphyrin molecular complexes in solution. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 444(2):407–415, sep 1976.
- [424] D. B. Berezin, D. R. Karimov, V. P. Barannikov, and A. S. Semeikin. Thermal stability of porphyrins with chemically active NH bond and their associates with electron-donor solvents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85(12):2171–2176, dec 2011.

- [425] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho. Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule. *Physical Review Letters*, 93(19):196806, nov 2004.
- [426] Jens Brede, Mathieu Linares, Stefan Kuck, Jörg Schwöbel, Alessandro Scarfato, Shih-Hsin Chang, Germar Hoffmann, Roland Wiesendanger, Roy Lensen, Paul H J Kouwer, Johan Hoogboom, Alan E Rowan, Martin Bröring, Markus Funk, Sven Stafström, Francesco Zerbetto, and Roberto Lazzaroni. Dynamics of molecular self-ordering in tetraphenyl porphyrin monolayers on metallic substrates. *Nanotechnology*, 20(27):275602, jul 2009.
- [427] Kenneth S. Suslick, Neal A. Rakow, Margaret E. Kosal, and Jung-Hong Chou. The materials chemistry of porphyrins and metalloporphyrins. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (JPP)*, 04(04):407–413, jun 2000.
- [428] Willi Auwärter, David Eciija, Florian Klappenberger, and Johannes V Barth. Porphyrins at interfaces. *Nature chemistry*, 7(2):105–20, 2014.
- [429] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6595–6663, nov 2010.
- [430] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, mar 2006.
- [431] Jia-Xing Jiang, Chao Wang, Andrea Laybourn, Tom Hasell, Rob Clowes, Yaroslav Z. Khimyak, Jianliang Xiao, Simon J. Higgins, Dave J. Adams, and Andrew I. Cooper. Metal-Organic Conjugated Microporous Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(5):1072–1075, feb 2011.
- [432] G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho. Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge. *Science*, 302(5642), 2003.
- [433] L. Scudiero, Dan E. Barlow, Ursula Mazur, and K. W. Hipps. Scanning Tunneling Microscopy, Orbital-Mediated Tunneling Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Metal(II) Tetraphenylporphyrins Deposited from Vapor. *Journal of the American Chemical Society*, 123(17):4073–4080, may 2001.
- [434] Stefan Mohnani and Davide Bonifazi. Supramolecular architectures of porphyrins on surfaces: The structural evolution from 1D to 2D to 3D to devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(19):2342–2362, 2010.
- [435] Zheng Li Cai, Maxwell J Crossley, Jeffrey R Reimers, Rika Kobayashi, and Roger D Amos. Density functional theory for charge transfer: The nature of the N-bands of porphyrins and chlorophylls revealed through CAM-B3LYP, CASPT2, and SAC-CI calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(31):15624–15632, aug 2006.
- [436] Su Ying Quek, Maria Kamenetska, Michael L Steigerwald, Hyoung Joon Choi, Steven G Louie, Mark S Hybertsen, J B Neaton, and Latha Venkataraman. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nature nanotechnology*, 4(4):230–4, apr 2009.
- [437] Ismael Diez-Perez, Joshua Hihath, Thomas Hines, Zhong-Sheng Wang, Gang Zhou, Klaus Müllen, and Nongjian Tao. Controlling single-molecule conductance through lateral coupling of π orbitals. *Nature nanotechnology*, 6(4):226–31, apr 2011.
- [438] Songmei Wu, Maria Teresa González, Roman Huber, Sergio Grunder, Marcel Mayor, Christian Schönenberger, and Michel Calame. Molecular junctions based on aromatic coupling. *Nature Nanotechnology*, 3(9):569–574, sep 2008.
- [439] Changzhun Shao, Matthias Grüne, Matthias Stolte, and Frank Würthner. Perylene Bisimide Dimer Aggregates: Fundamental Insights into Self-Assembly by NMR and UV/Vis Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal*, 18(43):13665–13677, oct 2012.
- [440] Alessandro D’Urso, Maria Elena Fragalà, Roberto Purrello, Y. Liu, J. Sýkora, P. Matjíček, M. Hof, K. Procházka, Z. Zelinger, M. F. Parisi, and R. Purrello. From self-assembly to noncovalent synthesis of programmable porphyrins’ arrays in aqueous solution. *Chemical Communications*, 48(66):8165, 2012.

- [441] Myung-Seok Choi. One-dimensional porphyrin H-aggregates induced by solvent polarity. *Tetrahedron Letters*, 49(49):7050–7053, dec 2008.
- [442] Thuc-Quyen Nguyen, Richard Martel, Phaedon Avouris, Mark L. Bushey, Louis Brus, and Colin Nuckolls. Molecular Interactions in One-Dimensional Organic Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 126(16):5234–5242, apr 2004.
- [443] Alison Pawlicki, Erin Avery, Matthew Jurow, Bradley Ewers, Ayelet Vilan, Charles Michael Drain, and James Batteas. Studies of the structure and phase transitions of nano-confined pentanedithiol and its application in directing hierarchical molecular assemblies on Au. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(9):094013, mar 2016.
- [444] Shibaji Basak, Nibedita Nandi, Abhishek Baral, Arindam Banerjee, H.-S. Song, S. Y. Park, C. H. Jani, S. J. Langford, M. A.-P. Lee, C. P. Woodward, M. Borkovec, E. Vauthey, N. Sakai, and S. Matile. Tailor-made design of J- or H-aggregated naphthalenediimide-based gels and remarkable fluorescence turn on/off behaviour depending on solvents. *Chem. Commun.*, 51(4):780–783, 2015.
- [445] Carlos Escudero, Joaquim Crusats, Ismael Díez-Pérez, Zoubir El-Hachemi, and Josep M. Ribó. Folding and Hydrodynamic Forces in J-Aggregates of 5-Phenyl-10,15,20-tris(4-sulfophenyl)porphyrin. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(47):8032–8035, dec 2006.
- [446] Bong Keun Kang, Naoki Aratani, Jong Kuk Lim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, and Kyung-Hwa Yoo. Length and temperature dependence of electrical conduction through dithiolated porphyrin arrays. *Chemical Physics Letters*, 412(4):303–306, 2005.
- [447] Dae Hwan Yoon, Sun Bae Lee, K.-H. Yoo, Jinhee Kim, Jong Kuk Lim, Naoki Aratani, Akihiko Tsuda, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim. Electrical Conduction through Linear Porphyrin Arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 125(36):11062–11064, sep 2003.
- [448] Yi-Peng An, Zhongqin Yang, and Mark A. Ratner. High-efficiency switching effect in porphyrin-ethyne-benzene conjugates. *The Journal of Chemical Physics*, 135(4):044706, jul 2011.
- [449] Hiroshi Imahori, Koichi Tamaki, Dirk M. Guldi, Chuping Luo, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, Yoshiteru Sakata, and Shunichi Fukuzumi. Modulating Charge Separation and Charge Recombination Dynamics in Porphyrin-Fullerene Linked Dyads and Triads: Marcus-Normal versus Inverted Region. *Journal of the American Chemical Society*, 123(11):2607–2617, mar 2001.
- [450] Dirk M. Guldi, Hiroshi Imahori, Koichi Tamaki, Yukiyasu Kashiwagi, Hiroko Yamada, Yoshiteru Sakata, and Shunichi Fukuzumi. A Molecular Tetrad Allowing Efficient Energy Storage for 1.6 s at 163 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(4):541–548, jan 2004.
- [451] Mikael U. Winters, Emma Dahlstedt, Holly E. Blades, Craig J. Wilson, Michael J. Frampton, Harry L. Anderson, and Bo Albinsson. Probing the Efficiency of Electron Transfer through Porphyrin-Based Molecular Wires. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14):4291–4297, apr 2007.
- [452] Qing Huang and Edwin Quiñones. Assessment of the stability and unfolding pathways of azurin from *Pseudomonas aeruginosa* through the combination of denaturing osmolytes. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 477(1):175–182, 2008.
- [453] Benjamin A. Friesen, Bryan Wiggins, Jeanne L. McHale, Ursula Mazur, and K. W. Hipps. Differing HOMO and LUMO Mediated Conduction in a Porphyrin Nanorod. *Journal of the American Chemical Society*, 132(25):8554–8556, jun 2010.
- [454] Zhihai Li and Eric Borguet. Determining Charge Transport Pathways through Single Porphyrin Molecules Using Scanning Tunneling Microscopy Break Junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1):63–66, 2011.
- [455] Adam J. Simbeck, Guoguang Qian, Saroj K. Nayak, Gwo-Ching Wang, and Kim M. Lewis. Gold-sulfur bond breaking in Zn(II) tetraphenylporphyrin molecular junctions. *Surface Science*, 606(17-18):1412–1415, sep 2012.

- [456] Mickael L Perrin, Christian A Martin, Ferry Prins, Ahson J Shaikh, Rienk Eelkema, Jan H van Esch, Jan M van Ruitenbeek, Herre S J van der Zant, and Diana Dulić. Charge transport in a zinc-porphyrin single-molecule junction. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2:714–9, jan 2011.
- [457] Masoud. Mohseni, Yasser Omar, Gregory Engel, and Martin B. Plenio. *Quantum effects in biology*. Cambridge University Press, 2014.
- [458] Hatem Sadeghi, Sara Sangtarash, and Colin J Lambert. Electron and heat transport in porphyrin-based single-molecule transistors with electro-burnt graphene electrodes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1):1413–1420, jun 2015.
- [459] Josep Puigmartí-Luis, Wojciech J Saletra, Asensio González, David B Amabilino, and Lluïsa Pérez-García. Bottom-up assembly of a surface-anchored supramolecular rotor enabled using a mixed self-assembled monolayer and pre-complexed components. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 50(1):82–4, jan 2014.
- [460] U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, and S-W. Hla. Controlled clockwise and anticlockwise rotational switching of a molecular motor. *Nature Nanotechnology*, 8(1):46–51, dec 2012.
- [461] Heather L. Tierney, Colin J. Murphy, April D. Jewell, Ashleigh E. Baber, Erin V. Iski, Harout Y. Khodaverdian, Allister F. McGuire, Nikolai Klebanov, and E. Charles H. Sykes. Experimental demonstration of a single-molecule electric motor. *Nature Nanotechnology*, 6(10):625–629, sep 2011.
- [462] Agnieszka Dreas-Wlodarczak, Michael Mullneritsch, Thomas Juffmann, Carla Cioffi, Markus Arndt, and Marcel Mayor. Immobilization of Zinc Porphyrin Complexes on Pyridine-Functionalized Glass Surfaces. *Langmuir*, 26(13):10822–10826, jul 2010.
- [463] Ralph G. Nuzzo, Lawrence H. Dubois, and David L. Allara. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 112(2):558–569, jan 1990.
- [464] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, apr 2005.
- [465] Hannu Häkkinen. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature chemistry*, 4(6):443–55, jun 2012.
- [466] Yurui Xue, Xun Li, Hongbin Li, Wenke Zhang, and H.-H. Strehlow. Quantifying thiol-gold interactions towards the efficient strength control. *Nature Communications*, 5:6.1–6.11, jul 2014.
- [467] Thomas Bürgi. Properties of the gold-sulphur interface: from self-assembled monolayers to clusters. *Nanoscale*, 7(38):15553–15567, 2015.
- [468] Alberto Ciferri and Angelo Perico, editors. *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, feb 2012.
- [469] Akiharu Satake and Yoshiaki Kobuke. Dynamic supramolecular porphyrin systems. *Tetrahedron*, 61(1):13–41, jan 2005.
- [470] Irina Beletskaya, Vladimir S. Tyurin, Aslan Yu. Tsivadze, Roger Guilard, and Christine Stern. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chemical Reviews*, 109(5):1659–1713, may 2009.
- [471] Wolfgang Hieringer, Ken Flechtner, Andreas Kretschmann, Knud Seufert, Willi Auwarter, Andreas Barth, Johannes V. Gorling, Hans-Peter Steinruck, and J. Michael Gottfried. The Surface Trans Effect: Influence of Axial Ligands on the Surface Chemical Bonds of Adsorbed Metalloporphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 133(16):6206–6222, apr 2011.
- [472] G. M. Mamardashvili and O. M. Kulikova. The effect of a solvent on complexation of Zn porphyrinates with pyridine. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(10):756–760, oct 2006.

- [473] Barry B. Corden, Russell S. Drago, and Richard P. Perito. Steric and electronic effects of ligand variation on cobalt dioxygen catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 107(10):2903–2907, may 1985.
- [474] Lena Arnold, Hassan Norouzi-Arasi, Manfred Wagner, Volker Enkelmann, and Klaus Müllen. A porphyrin-related macrocycle from carbazole and pyridine building blocks: synthesis and metal coordination. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 47(3):970–2, jan 2011.
- [475] Wai-Yeung Wong. Metallated molecular materials of fluorene derivatives and their analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(9-10):971–997, may 2005.
- [476] Xing-Zhi Song, Walter Jentzen, Song-Ling Jia, Laurent Jaquinod, Daniel J. Nurco, Craig J. Medforth, Kevin M. Smith, and John A. Shelnett. Representation of Nonplanar Structures of Nickel(II) 5,15-Disubstituted Porphyrins in Terms of Displacements along the Lowest-Frequency Normal Coordinates of the Macrocycle. *Journal of the American Chemical Society*, 118(51):12975–12988, jan 1996.
- [477] X Z Song, L Jaquinod, W Jentzen, D J Nurco, S L Jia, R G Khoury, J G Ma, C J Medforth, K M Smith, and J A Shelnett. Metal dependence of the contributions of low-frequency normal coordinates to the sterically induced distortions of meso-dialkyl-substituted porphyrins. *Inorganic Chemistry*, 37:2009–2019, 1998.
- [478] Albert C Aragonès, Nadim Darwish, Wojciech J Saletra, Lluïsa Pérez-García, Fausto Sanz, Josep Puigmartí-Luis, David B Amabilino, and Ismael Díez-Pérez. Highly conductive single-molecule wires with controlled orientation by coordination of metalloporphyrins. *Nano letters*, 14(8):4751–6, aug 2014.
- [479] Soumyajit Dey, Sk Asif Iqbal, and Sankar Prasad Rath. Self-assembly of cobalt(ii) and zinc(ii) tetranitrooctaethylporphyrin via bidentate axial ligands: synthesis, structure, surface morphology and effect of axial coordination. *New Journal of Chemistry*, 2014.
- [480] S K Asif Iqbal, Sanfaori Brahma, Avinash Dhamija, and Sankar Prasad Rath. Building-up novel coordination polymer with Zn(II) porphyrin dimer: Synthesis, structures, surface morphology and effect of axial ligands. *Journal of Chemical Sciences*, 126(5):1451–1461, sep 2014.
- [481] Monalisa Goswami, Volodymyr Lyaskovskyy, Sérgio R. Domingos, Wybren Jan Buma, Sander Woutersen, Oliver Troeppner, Ivana Ivanović-Burmazović, Hongjian Lu, Xin Cui, X. Peter Zhang, Edward J. Reijerse, Serena DeBeer, Matti M. van Schooneveld, Florian Felix Pfaff, Kallol Ray, and Bas de Bruin. Characterization of Porphyrin-Co(III)-‘Nitrene Radical’ Species Relevant in Catalytic Nitrene Transfer Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(16):5468–5479, apr 2015.
- [482] Phuc Tan Bui, Tomoaki Nishino, F. Schroper, A. Offenhausser, Y. Zhang, D. Mayer, G. H. Lee, C. H. Chen, S. M. Peng, and S. M. Lindsay. Electron transfer through coordination bond interaction between single molecules: conductance switching by a metal ion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12):5490, 2014.
- [483] Yanan Zhao, Brian Ashcroft, Peiming Zhang, Hao Liu, Suman Sen, Weisi Song, JongOne Im, Brett Gyrfas, Saikat Manna, Sovan Biswas, Chad Borges, and Stuart Lindsay. Single-molecule spectroscopy of amino acids and peptides by recognition tunnelling. *Nature Nanotechnology*, 9(6):466–473, jun 2014.
- [484] Jue-Fei Cheng, Qiang Yan, Liping Zhou, Qin Han, and Lei Gao. The electron and spin polarized transport in wide-voltage-ranges through cobaltporphyrin-based molecular junctions. *The Journal of Chemical Physics*, 144(8):084707, feb 2016.
- [485] W. Thomson. On the Electro-Dynamic Qualities of Metals:—Effects of Magnetization on the Electric Conductivity of Nickel and of Iron. *Proceedings of the Royal Society of London*, 8(0):546–550, jan 1856.
- [486] T. McGuire and R. Potter. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 11(4):1018–1038, jul 1975.

- [487] Fabian Otte, Stefan Heinze, and Yuriy Mokrousov. Molecular anisotropic magnetoresistance. *Physical Review B*, 92(22):220411, dec 2015.
- [488] J. Velez, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal. Ballistic Anisotropic Magnetoresistance. *Physical Review Letters*, 94(12):127203, mar 2005.
- [489] Andrei Sokolov, Chunjuan Zhang, Evgeny Y. Tsymbal, Jody Redepenning, and Bernard Doudin. Quantized magnetoresistance in atomic-size contacts. *Nature Nanotechnology*, 2(3):171–175, mar 2007.
- [490] C Gould, C Rüster, T Jungwirth, E Girgis, G M Schott, R Giraud, K Brunner, G Schmidt, and L W Molenkamp. Tunneling Anisotropic Magnetoresistance: A Spin-Valve-Like Tunnel Magnetoresistance Using a Single Magnetic Layer. *Physical Review Letters*, 93(11):117203, 2004.
- [491] Y Y Wang, C Song, B Cui, G Y Wang, F Zeng, and F Pan. Room-Temperature Perpendicular Exchange Coupling and Tunneling Anisotropic Magnetoresistance in an Antiferromagnet-Based Tunnel Junction. *Physical Review Letters*, 109(13):137201, 2012.
- [492] J. D. Burton and Evgeny Y. Tsymbal. Tunneling anisotropic magnetoresistance in a magnetic tunnel junction with half-metallic electrodes. *Physical Review B*, 93(2):024419, jan 2016.
- [493] Delia Miguel, Luis Álvarez de Cienfuegos, Ana Martín-Lasanta, Sara P. Morcillo, Linda A. Zotti, Edmund Leary, Marius Bürkle, Yoshihiro Asai, Rocío Jurado, Diego J. Cárdenas, Gabino Rubio-Bollinger, Nicolás Agrait, Juan M. Cuerva, and M. Teresa González. Toward Multiple Conductance Pathways with Heterocycle-Based Oligo(phenyleneethynylene) Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 137(43):13818–13826, nov 2015.
- [494] Veerabhadrarao Kaliginedi, Pavel Moreno-García, Hennie Valkenier, Wenjing Hong, Víctor M García-Suárez, Petra Buitter, Jelmer L H Otten, Jan C Hummelen, Colin J Lambert, and Thomas Wandlowski. Correlations between molecular structure and single-junction conductance: a case study with oligo(phenylene-ethynylene)-type wires. *Journal of the American Chemical Society*, 134(11):5262–75, mar 2012.
- [495] Takashi Yokoyama, Shiyoshi Yokoyama, Toshiya Kamikado, and Shinro Mashiko. Nonplanar adsorption and orientational ordering of porphyrin molecules on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, 115(8):3814–3818, aug 2001.
- [496] Johannes Mielke, Felix Hanke, Maike V. Peters, Stefan Hecht, Mats Persson, and Leonhard Grill. Adatoms underneath Single Porphyrin Molecules on Au(111). *Journal of the American Chemical Society*, 137(5):1844–1849, feb 2015.
- [497] Howon Kim, Won-joon Son, Won Jun Jang, Jong Keon Yoon, Seungwu Han, and Se-Jong Kahng. Mapping the electronic structures of a metalloporphyrin molecule on Au(111) by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Physical Review B*, 80(24):245402, dec 2009.
- [498] Manuel Gruber, Fatima Ibrahim, Samy Boukari, Hironari Isshiki, Loïc Joly, Moritz Peter, Michał Studniarek, Victor Da Costa, Hashim Jabbar, Vincent Davesne, Ufuk Halisdemir, Jinjie Chen, Jacek Arabski, Edwige Otero, Fadi Choueikani, Kai Chen, Philippe Ohresser, Wulf Wulfhekel, Fabrice Scheurer, Wolfgang Weber, Mebarek Alouani, Eric Beaurepaire, and Martin Bowen. Exchange bias and room-temperature magnetic order in molecular layers. *Nature Materials*, 14(10):981–984, jul 2015.
- [499] Nadav Amdursky, Israel Pecht, Mordechai Sheves, and David Cahen. Electron Transport via Cytochrome C on Si-H Surfaces: Roles of Fe and Heme. *Journal of the American Chemical Society*, 135(16):6300–6306, apr 2013.
- [500] X.Q. Deng, Z.H. Zhang, G.P. Tang, Z.Q. Fan, L. Sun, and C.X. Li. Modulation of the spin transport properties of the iron-phthalocyanine molecular junction by carbon chains with different connection sites. *Organic Electronics*, 35:1–5, 2016.
- [501] Zhi-Qiang Fan, Wei-Yu Sun, Xiang-Wei Jiang, Zhen-Hua Zhang, Xiao-Qing Deng, Gui-Ping Tang, Hai-Qing Xie, and Meng-Qiu Long. Redox control of magnetic transport properties of a single anthraquinone molecule with different contacted geometries. *Carbon*, 113:18–25, 2017.

- [502] Ying Li, Guang-ping Zhang, Zhen Xie, Zhao Zhang, Jun-feng Ren, Chuan-kui Wang, and Gui-chao Hu. Spin Polarization at Organic-Ferromagnetic Interface: Effect of Contact Configuration. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 29(3):344–348, jun 2016.
- [503] Kun Tao, Desheng Xue, O. P. Polyakov, and V. S. Stepanyuk. Single-spin manipulation by electric fields and adsorption of molecules. *Physical Review B*, 94(1):014437, jul 2016.
- [504] S. N. Okuno, T. Kishi, and K. Tanaka. Spin-Polarized Tunneling Spectroscopy of Co(0001) Surface States. *Physical Review Letters*, 88(6):066803, jan 2002.
- [505] Stephanie Getty, Chaiwat Engtrakul, Lixin Wang, Rui Liu, San-Huang Ke, Harold Baranger, Weitao Yang, Michael Fuhrer, and Lawrence Sita. Near-perfect conduction through a ferrocene-based molecular wire. *Physical Review B*, 71(24):241401, jun 2005.
- [506] Yan-Yan Sun, Zheng-Lian Peng, Rong Hou, Jing-Hong Liang, Ju-Fang Zheng, Xiao-Yi Zhou, Xiao-Shun Zhou, Shan Jin, Zhen-Jiang Niu, and Bing-Wei Mao. Enhancing electron transport in molecular wires by insertion of a ferrocene center. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(6):2260–2267, 2014.
- [507] Mohammed Noori, Albert C. Aragonès, Giuseppe Di Palma, Nadim Darwish, Steven W. D. Bailey, Qusiy Al-Galiby, Iain Grace, David B. Amabilino, Arántzazu González-Campo, Ismael Díez-Pérez, and Colin J. Lambert. Tuning the electrical conductance of metalloporphyrin supramolecular wires. *Scientific Reports*, 6:37352, nov 2016.
- [508] R. Naaman and David H. Waldeck. Chiral-Induced Spin Selectivity Effect. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(16):2178–2187, aug 2012.
- [509] B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, and H. Zacharias. Spin Selectivity in Electron Transmission Through Self-Assembled Monolayers of Double-Stranded DNA. *Science*, 331(6019), 2011.
- [510] Prakash Chandra Mondal, Claudio Fontanesi, David H Waldeck, and Ron Naaman. Field and chirality effects on electrochemical charge transfer rates: spin dependent electrochemistry. *ACS nano*, 9(3):3377–84, mar 2015.
- [511] P S Farago. Spin-dependent features of electron scattering from optically active molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 13(18):L567–L571, sep 1980.
- [512] D. M. Campbell and P. S. Farago. Spin-dependent electron scattering from optically active molecules. *Nature*, 318(6041):52–53, nov 1985.
- [513] K W Trantham, M E Johnston, and T J Gay. Failure to observe electron circular dichroism in camphor. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28(17):L543–L548, sep 1995.
- [514] Zouti Xie, Tal Z Markus, Sidney R Cohen, Zeev Vager, Rafael Gutierrez, and Ron Naaman. Spin Specific Electron Conduction through DNA Oligomers. *Nano Letters*, 11(11):4652–4655, 2011.
- [515] Ernesto Medina, Floralba López, Mark A. Ratner, and Vladimiro Mujica. Chiral molecular films as electron polarizers and polarization modulators. *EPL (Europhysics Letters)*, 99(1):17006, jul 2012.
- [516] Solmar Varela, Vladimiro Mujica, and Ernesto Medina. Effective spin-orbit couplings in an analytical tight-binding model of DNA: Spin filtering and chiral spin transport. *Physical Review B*, 93(15):155436, apr 2016.
- [517] Jaroslav Fabian, Alex Matos-Abiague, Christian Ertler, Peter Stano, and Igor Žutić. Semiconductor spintronics. *Acta Physica Slovaca. Reviews and Tutorials*, 57(4-5):342, jan 2007.
- [518] Slawomir Sek, Karolina Swiatek, and Aleksandra Misicka. Electrical behavior of molecular junctions incorporating alpha-helical peptide. *The journal of physical chemistry. B*, 109(49):23121–4, dec 2005.
- [519] Slawomir Sek, Aleksandra Misicka, , Karolina Swiatek, and Elwira Maicka. Conductance of α -Helical Peptides Trapped within Molecular Junctions. 2006.

- [520] Fernando Albericio, David Andreu, Ernest Giralt, Carles Navalpotro, Enrique Pedroso, Berta Ponsati, and Mariano Rue-Gayo. Use of the Npys thiol protection in solid phase peptide synthesis Application to direct peptide-protein conjugation through cysteine residues. *International Journal of Peptide and Protein Research*, 34(2):124–128, jan 2009.
- [521] Himadri Shekhar Mandal and Heinz-Bernhard Kraatz. Electron Transfer Mechanism in Helical Peptides. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(6):709–713, mar 2012.
- [522] Yoko Arikuma, Hidenori Nakayama, Tomoyuki Morita, and Shunsaku Kimura. Electron Hopping over 100 Å along an α -Helix. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(10):1800–1804, mar 2010.
- [523] Minako Kai, Kazuki Takeda, Tomoyuki Morita, and Shunsaku Kimura. Distance dependence of long-range electron transfer through helical peptides. *Journal of Peptide Science*, 14(2):192–202, feb 2008.
- [524] Tomoyuki Morita, Kazuyuki Yanagisawa, and Shunsaku Kimura. Enhanced Photocurrent Generation by Electron Hopping through Regularly-Arranged Chromophores in a Helical Peptide Monolayer. *Polymer Journal*, 40(8):700–709, aug 2008.
- [525] R. B. Merrifield. Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. *Journal of the American Chemical Society*, 85(14):2149–2154, jul 1963.
- [526] Muriel Amblard, Jean-Alain Fehrentz, Jean Martinez, and Gilles Subra. Methods and protocols of modern solid phase Peptide synthesis. *Molecular biotechnology*, 33(3):239–54, jul 2006.
- [527] Raymond Behrendt, Peter White, and John Offer. Advances in Fmoc solid-phase peptide synthesis. *Journal of peptide science: an official publication of the European Peptide Society*, 22(1):4–27, jan 2016.
- [528] Béatrice Roy, Anaïs Depaix, Christian Périgaud, and Suzanne Peyrottes. Recent Trends in Nucleotide Synthesis. *Chemical Reviews*, 116(14):7854–7897, jul 2016.
- [529] E. Giralt, F. Albericio, E. Pedroso, C. Granier, and J. van Rietschoten. Convergent solid phase peptide synthesis. II. Synthesis of the 1-6 apamin protected segment on a NBB-resin. Synthesis of apamin. *Tetrahedron*, 38(9):1193–1201, jan 1982.
- [530] Delphine Paolantoni, Sonia Cantel, Pascal Dumy, and Sébastien Ulrich. A dynamic combinatorial approach for identifying side groups that stabilize DNA-templated supramolecular self-assemblies. *International journal of molecular sciences*, 16(2):3609–25, feb 2015.
- [531] Applied Biosystems. Cleavage, Deprotection, and Isolation of Peptides after Fmoc Synthesis. *Technical Bulletin*, 2:1–12, 1998.
- [532] Daniel Veber, John Milkowski, Sandor Varga, Robert Denkewalter, and Ralph Hirschmann. Acetamidomethyl. A Novel Thiol Protecting Group for Cysteine. *Journal of the American Chemical Society*, 94(15):5456–5461, jul 1972.
- [533] Brendan P Orner, Xavier Salvatella, Jorge Sánchez Quesada, Javier De Mendoza, Ernest Giralt, and Andrew D Hamilton. De novo protein surface design: use of cation- π interactions to enhance binding between an alpha-helical peptide and a cationic molecule in 50 % aqueous solution. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 41(1):117–9, jan 2002.
- [534] Akinori Tanaka, Masaki Imamura, and Hidehiro Yasuda. Interface electronic structure of alkanethiolate-passivated Au nanoparticles studied by photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 74(11):113402, 2006.
- [535] Albert C. Aragonès, Ernesto Medina, Miriam Ferrer-Huerta, Nuria Gimeno, Meritxell Teixidó, Julio L. Palma, Nongjian Tao, Jesus M. Ugalde, Ernest Giralt, Ismael Díez-Pérez, and Vladimiro Mujica. Measuring the Spin-Polarization Power of a Single Chiral Molecule. *Small*, 13(2):1602519, jan 2017.
- [536] Meital Eckshtain-Levi, Eyal Capua, Sivan Refaely-Abramson, Soumyajit Sarkar, Yulian Gavrilov, Shinto P Mathew, Yossi Paltiel, Yaakov Levy, Leeor Kronik, and Ron Naaman. Cold denaturation induces inversion of dipole and spin transfer in chiral peptide monolayers. *Nature communications*, 7:10744, jan 2016.

- [537] Itai Carmeli, Viera Skakalova, Ron Naaman, and Zeev Vager. Magnetization of chiral monolayers of polypeptide: a possible source of magnetism in some biological membranes. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 41(5):761–4, mar 2002.
- [538] Jisook Hong, Jun-Won Rhim, Changyoung Kim, Seung Ryong Park, and Ji Hoon Shim. Quantitative analysis on electric dipole energy in Rashba band splitting. *Scientific reports*, 5:13488, sep 2015.
- [539] Chris Adams. Applied Catalysis: A Predictive Socioeconomic History. *Topics in Catalysis*, 52(8):924–934, jul 2009.
- [540] F. Scheller, D Kirstein, L. Kirstein, F. Schubert, U. Wollenberger, B. Olsson, L. Gorton, and G. Johansson. Enzyme electrodes and their application. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 316(1176):85–94, aug 1987.
- [541] A. S. Bommarius and B. R. Riebel. *Biocatalysis*. Wiley-VCH, 2004.
- [542] Peter Pollak. *Fine chemicals: the industry and the business*. J. Wiley & Sons, 2011.
- [543] Sason Shaik, Debasish Mandal, and Rajeev Ramanan. Oriented electric fields as future smart reagents in chemistry. *Nature Publishing Group*, 8, 2016.
- [544] Elisabet Romero, Ramunas Augulis, Vladimir I. Novoderezhkin, Marco Ferretti, Jos Thieme, Donatas Zigmantas, and Rienk van Grondelle. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nature Physics*, 10(9):676–682, jul 2014.
- [545] Bing Huang, Lin Zhuang, Li Xiao, and Juntao Lu. Bond-energy decoupling: principle and application to heterogeneous catalysis. *Chem. Sci.*, 4(2):606–611, 2013.
- [546] José A. Gámez and Manuel Yañez. [FAAF]-(A = O, S, Se, Te) or How Electrostatic Interactions Influence the Nature of the Chemical Bond. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(12):5211–5215, dec 2013.
- [547] Paola Franchi, Elisabetta Mezzina, and Marco Lucarini. SOMO-HOMO Conversion in Dicationic Radical Anions: An Experimental Test in Solution by EPR Radical Equilibration Technique. *Journal of the American Chemical Society*, 136(4):1250–1252, jan 2014.
- [548] Marta Klinska, Leesa M. Smith, Ganna Gryn'ova, Martin G. Banwell, Michelle L. Coote, M. H. M. Olsson, and M. Drescher. Experimental demonstration of pH-dependent electrostatic catalysis of radical reactions. *Chem. Sci.*, 6(10):5623–5627, 2015.
- [549] Shaoze Zhang, Guimin Wang, Yunxiang Lu, Weiliang Zhu, Changjun Peng, and Honglai Liu. The Interactions between Imidazolium-Based Ionic Liquids and Stable Nitroxide Radical Species: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(30):6089–6102, aug 2016.
- [550] Long Zhang, Yan Boris Vogel, Benjamin B. Noble, Vinicius R. Gonçales, Nadim Darwish, Anton Le Brun, J. Justin Gooding, Gordon G. Wallace, Michelle L. Coote, and Simone Ciampi. TEMPO Monolayers on Si(100) Electrodes: Electrostatic Effects by the Electrolyte and Semiconductor Space-Charge on the Electroactivity of a Persistent Radical. *Journal of the American Chemical Society*, 138(30):9611–9619, aug 2016.
- [551] Peter Atkins and Julio De Paula. Atkin' Physical Chemistry. In *Physical Chemistry*, pages 371–372. 2010.
- [552] Craig F. Gorin, Eugene S. Beh, and Matthew W. Kanan. An Electric Field-Induced Change in the Selectivity of a Metal Oxide-Catalyzed Epoxide Rearrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1):186–189, jan 2012.
- [553] K. C. Nicolaou, Scott A. Snyder, Tamsyn Montagnon, and Georgios Vassilikogiannakis. The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(10):1668–1698, may 2002.
- [554] Otto Diels and Kurt Alder. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 460(1):98–122, 1928.
- [555] Kurt Bauer, Dorothea Garbe, and Horst Surburg. *Common Fragrance and Flavor Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, sep 2001.

- [556] Israel Agranat. Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents and Applications of the Most Relevant AIPs. *Synthesis*, 2009(12):2116–2116, jun 2009.
- [557] Jacques-Alexis Funel and Stefan Abele. Industrial Applications of the Diels-Alder Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(14):3822–3863, apr 2013.
- [558] Larissa M. Podust and David H. Sherman. Diversity of P450 enzymes in the biosynthesis of natural products. *Natural Product Reports*, 29(10):1251, oct 2012.
- [559] Claibourne D. Smith. Cycloaddition reactions of “quadricyclanes”¹. *Journal of the American Chemical Society*, 88(18):4273–4274, sep 1966.
- [560] Takeaki Mitsudo, Kazuhiko Kokuryo, Toshiyasu Shinsugi, Yoshiteru Nakagawa, Yoshihisa Watanabe, and Yoshinobu Takegami. Ruthenium-catalyzed [2 + 2] cross-addition of norbornene derivatives and dimethyl acetylenedicarboxylate. *The Journal of Organic Chemistry*, 44(25):4492–4496, dec 1979.
- [561] Benjamin Y. Giang. The Effect of Heat on the GC-MS Analysis of Thiols. *Analytical Letters*, 18(2):193–202, jan 1985.
- [562] Nadim Darwish, Paul K. Eggers, Paulo Da Silva, Yi Zhang, Yujin Tong, Shen Ye, J. Justin Gooding, and Michael N. Paddon-Row. Electroactive Self-Assembled Monolayers of Unique Geometric Structures by Using Rigid Norbornylogous Bridges. *Chemistry - A European Journal*, 18(1):283–292, jan 2012.
- [563] A.C. Aragonès, N.L. Haworth, N. Darwish, S. Ciampi, N.J. Bloomfield, G.G. Wallace, I. Diez-Perez, and M.L. Coote. Electrostatic catalysis of a Diels-Alder reaction. *Nature*, 531(7592):88–91, 2016.
- [564] Henry M. Osorio, Samantha Catarelli, Pilar Cea, Josef B. G. Gluyas, František Hartl, Simon J. Higgins, Edmund Leary, Paul J. Low, Santiago Martín, Richard J. Nichols, Joanne Tory, Jens Ulstrup, Andrea Vezzoli, David C. Milan, and Qiang Zeng. Electrochemical Single-Molecule Transistors with Optimized Gate Coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 137(45):14319–14328, nov 2015.
- [565] Michael S. Inkpen, Mario Lemmer, Nathan Fitzpatrick, David C. Milan, Richard J. Nichols, Nicholas J. Long, and Tim Albrecht. New Insights into Single-Molecule Junctions Using a Robust, Unsupervised Approach to Data Collection and Analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31):9971–9981, 2015.
- [566] Vankayala Kiran, Sidney R. Cohen, and Ron Naaman. Structure dependent spin selectivity in electron transport through oligopeptides. *The Journal of Chemical Physics*, 146(9):092302, mar 2017.
- [567] Karuppannan Senthil Kumar, Nirit Kantor-Uriel, Shinto Pulinthanathu Mathew, Rahamim Guliamov, and Ron Naaman. A device for measuring spin selectivity in electron transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(42):18357, 2013.
- [568] I S Kristensen, D J Mowbray, K S Thygesen, and K W Jacobsen. Comparative study of anchoring groups for molecular electronics: structure and conductance of Au-S-Au and Au-NH₂-Au junctions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(37):374101, sep 2008.
- [569] Wenjing Hong, David Zsolt Manrique, Pavel Moreno-García, Murat Gulcur, Artem Mishchenko, Colin J Lambert, Martin R Bryce, and Thomas Wandlowski. Single molecular conductance of tolans: experimental and theoretical study on the junction evolution dependent on the anchoring group. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4):2292–304, feb 2012.
- [570] Veerabhadrarao Kaliginedi, Alexander V Rudnev, Pavel Moreno-García, Masoud Baghernejad, Cancan Huang, Wenjing Hong, and Thomas Wandlowski. Promising anchoring groups for single-molecule conductance measurements. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(43):23529–39, nov 2014.
- [571] Wolfgang Haiss, Changsheng Wang, Iain Grace, Andrei S Batsanov, David J Schiffrin, Simon J Higgins, Martin R Bryce, Colin J Lambert, and Richard J Nichols. Precision control of single-molecule electrical junctions. *Nature materials*, 5(12):995–1002, dec 2006.

- [572] Shuai Chang, Jin He, Ashley Kibel, Myeong Lee, Otto Sankey, Peiming Zhang, and Stuart Lindsay. Tunnelling readout of hydrogen-bonding-based recognition. *Nature nanotechnology*, 4(5):297–301, may 2009.
- [573] Juan M Artés, Montserrat López-Martínez, Arnaud Giraudet, Ismael Díez-Pérez, Fausto Sanz, and Pau Gorostiza. Current-voltage characteristics and transition voltage spectroscopy of individual redox proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 134(50):20218–20221, dec 2012.
- [574] Juan M Artés, Ismael Díez-Pérez, and Pau Gorostiza. Transistor-like behavior of single metalloprotein junctions. *Nano letters*, 12(6):2679–84, jun 2012.
- [575] Z J Donhauser, B A Mantooh, K F Kelly, L A Bumm, J D Monnell, J J Stapleton, D W Price Jr, A M Rawlett, D L Allara, J M Tour, and P S Weiss. Conductance switching in single molecules through conformational changes. *Science (New York, N.Y.)*, 292(5525):2303–2307, jun 2001.
- [576] Shelley A Claridge, Jeffrey J Schwartz, and Paul S Weiss. Electrons, Photons, and Force: Quantitative Single-Molecule Measurements from Physics to Biology. *ACS Nano*, 5(2):693–729, feb 2011.
- [577] Ran Vardimon, Marina Klionsky, and Oren Tal. Indication of Complete Spin Filtering in Atomic-Scale Nickel Oxide. *Nano Letters*, 15(6):3894–3898, jun 2015.
- [578] Simon Mutien-Marie Dubois, Xavier Declerck, J.-C. Charlier, and Michael C. Payne. Spin Filtering and Magneto-Resistive Effect at the Graphene/*h*-BN Ribbon Interface. *ACS Nano*, 7(5):4578–4585, may 2013.
- [579] M. Vila-Perello, A. Sanchez-Vallet, F. Garcia-Olmedo, Antonio Molina, and David Andreu. Structural Dissection of a Highly Knotted Peptide Reveals Minimal Motif with Antimicrobial Activity. *Journal of Biological Chemistry*, 280(2):1661–1668, jan 2005.
- [580] Albert C. Aragonès and Ismael Díez-Pérez. Efecte filtre d’espín en complexos de Fe. *Revista de la Societat Catalana de Química*, pages 36–39, 2014.
- [581] Albert C. Aragonès, Albert C. Aragonès, Naomi L. Haworth, Simone Ciampi, Nathaniel J. Bloomfield, Gordon G. Wallace, Michelle L. Coote, Ismael Diez-Perez, and Nadim Darwish. Detection of Single-Molecule Reaction Using STM Approach. *Protocol Exchange*, mar 2016.
- [582] Ingrid Ponce, Albert C. Aragonès, Nadim Darwish, Pepita Pla-Vilanova, Ruben Oñate, Marcos Caroli Rezende, José H. Zagal, Fausto Sanz, Jorge Pavez, and Ismael Díez-Pérez. Building Nanoscale Molecular Wires Exploiting Electrocatalytic Interactions. *Electrochimica Acta*, 179:611–617, oct 2015.

