

DISS. ETH NO. 29850

CHIRALITY-INDUCED SPIN SELECTIVE
QUANTUM CAPACITANCE

A dissertation submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

PIUS M. THEILER
Master of Science ETH in Mikro- and Nanosystemen

born on 14 March 1992
citizen of Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Andreas Stemmer, examiner
Prof. Dr. David H. Waldeck, co-examiner

2024

ABSTRACT

The absence of symmetries has a significant impact on physics, particularly in chiral molecules or crystals lacking mirror symmetry. When an electric charge interacts with such chiral materials, the spin of the charge aligns even at room temperature. This spin polarization is known as chirality-induced spin selectivity (CISS). Although the exact mechanism behind the effect remains unclear, it may have played a role in the origin of life and significantly impacts biological processes. The effect has potential applications in chemical catalysis, renewable energy, and quantum technologies.

This doctoral thesis aims to elucidate the key mechanism behind CISS surface potential changes upon toggling the enantiomer or magnetic polarization of the substrate. For the first time, chiral α -helical polypeptide films are investigated with time-resolved Kelvin-probe atomic force microscopy to probe the dynamics of the surface potential and a CISS quantum capacitance. This discovery of the CISS quantum capacitance leads to the conclusion that CISS is a persistent effect and paves the way to a fundamental reinterpretation of the CISS effect.

The major break-through of this thesis is based on the observation, that a \mathcal{PT} -symmetry is present in all CISS experiments: flipping the orientation of the magnetic polarization (\mathcal{T} -transform) or the enantiomer (\mathcal{P} -transform) changes the observable. However, simultaneously changing the magnetization and enantiomer (\mathcal{PT} -transform) does not impact the experimental outcome. Combining this pattern with \mathcal{CPT} -invariance leads to non-Hermitian quantum mechanics. Applying these ideas to the non-relativistic limit of the Dirac equation, a new Schrödinger equation correction term is derived that describes many CISS-related phenomena.

Under this \mathcal{PT} -theory, the CISS surface potential and quantum capacitance suggest a persistent current within the chiral materials. The bound states in a triangular quantum well penetrate the chiral molecules to different depths depending upon the experimental parameters. The correction term leads to a spin texture of this bound quantum mechanical state, with its energy dependent on the chirality of the molecule and the magnetization of the substrate.

So far, other experimental CISS observations can be qualitatively explained similarly. In order to further investigate the \mathcal{PT} -theory quantitative dynamic experiments are required.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Fehlen von Symmetrien hat erhebliche Auswirkungen auf die Physik, insbesondere bei chiralen Molekülen oder Kristallen ohne Spiegelsymmetrie. Wenn elektrische Ladung mit solchen chiralen Materialien in Wechselwirkung tritt, richtet sich der Spin der Ladung sogar bei Raumtemperatur aus. Diese Spinpolarisierung wird als chiralitätsinduzierte Spinselektivität (CISS) bezeichnet. Obwohl der genaue Mechanismus hinter diesem Effekt noch unklar ist, könnte er bei der Entstehung des Lebens eine Rolle gespielt haben und biologische Prozesse beeinflussen. Der Effekt hat potenzielle Anwendungen in der chemischen Katalyse, bei erneuerbaren Energien und in der Quantentechnologie.

Ziel dieser Doktorarbeit ist es, den Schlüsselmechanismus hinter den Veränderungen des CISS-Oberflächenpotenzials unter Austausch des Enantiomers oder der Umpolung der Magnetisierung des Substrats zu ergründen. Zum ersten Mal werden chirale α -helix Polypeptidfilme mit zeitaufgelöster Kelvinsonden-Rasterkraftmikroskopie untersucht, um die Dynamik des Oberflächenpotentials und eine CISS-Quantenkapazität zu untersuchen. Die Entdeckung der CISS-Quantenkapazität führt zu der Schlussfolgerung, dass CISS ein persistenter Effekt ist und weist den Weg zu einer grundlegenden Neuinterpretation des CISS-Effekts.

Der wesentliche Durchbruch dieser Arbeit basiert auf der Beobachtung, dass eine \mathcal{PT} -Symmetrie in allen CISS-Experimenten vorhanden ist: Die Umkehrung der Orientierung der magnetischen Polarisation (\mathcal{T} -Transformation) oder des Enantiomers (\mathcal{P} -Transformation) ändert die Beobachtungsgröße. Eine gleichzeitige Änderung der Magnetisierung und des Enantiomers (\mathcal{PT} -Transformation) hat jedoch keinen Einfluss auf das experimentelle Ergebnis. Die Kombination dieses Musters mit der \mathcal{CPT} -Invarianz führt zu einer nicht-hermiteschen Quantenmechanik. Wendet man diese Ideen auf den nichtrelativistischen Grenzfall der Dirac-Gleichung an, kann ein neuer Korrekturterm der Schrödinger-Gleichung abgeleitet werden, der viele CISS-bezogene Phänomene beschreibt.

Unter dieser \mathcal{PT} -Theorie deuten das CISS-Oberflächenpotential und die Quantenkapazität auf einen anhaltenden Strom innerhalb der chiralen Materialien hin. Die gebundenen Zustände in einem dreieckigen Quantentopf durchdringen die chiralen Moleküle in Abhängigkeit von den experimentellen Parametern unterschiedlich tief. Der Korrekturterm führt zu einer Spin-

textur dieses gebundenen quantenmechanischen Zustands, dessen Energie von der Chiralität des Moleküls und der Magnetisierung des Substrats abhängt. Bisher lassen sich andere experimentelle CISS-Beobachtungen qualitativ ähnlich erklären. Um die \mathcal{PT} -Theorie weiter zu untersuchen, sind quantitative THz-Spektroskopie-Experimente erforderlich.