

Die linke Hälfte zeigt ein Stück einer DNA-Helix und schematisch eine Helix mit Spinpolarisationen, die rechte Hälfte jeweils die gespiegelte Darstellung.

DNA-Darstellung basiert auf den NMR-Daten von D. E. Volk et al., *Bioorg. Chem.* 30, 396 (2002) unter Verwendung des Grafikprogramms aus D. Sehnal et al., *Nucleic Acids Res.* 49, W431 (2021)

FESTKÖRPERPHYSIK

Elektronen im Spiegel

Spinselektive Transmission von Elektronen in chiralen Systemen

Paul V. Möllers und Helmut Zacharias

Chiralität bedeutet, dass Teilchen nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen sind. Chirale Systeme, wie oligo-DNA-Moleküle oder Helicen, weisen eine spinabhängige Photoelektronen-Transmission auf und können somit als eine Art Spinfilter wirken. Damit eignen sie sich etwa für das Design organischer spintronischer Bauteile oder liefern wichtige Erkenntnisse über den Elektronentransfer in Biomolekülen.

Elektronen besitzen neben ihrer Ladung ein intrinsisches magnetisches Moment, das 1922 im Stern-Gerlach-Experiment nachgewiesen wurde. Dieses lässt sich auf eine quantenmechanische Eigenschaft des Elektrons zurückführen: Den Spin, der formal einem Drehimpuls entspricht. Er ist in zwei Werte $s_z = \pm \hbar/2$ quantisiert. Der Spinvektor kann in alle drei Raumrichtungen zeigen; seine Projektion auf eine beliebig gewählte Quantisierungsachse nimmt jedoch immer den positiven (spin up, parallel) oder den negativen Wert (spin down, antiparallel)

an. 1928 zeigte Paul Dirac, dass ein solcher Freiheitsgrad direkt aus der relativistischen Beschreibung der Elektronenbewegung im Atom folgt. Der Spin von Elektronen koppelt mit dem Bahndrehimpuls im Atom oder Molekül; die Kopplung wächst sehr stark mit der Kernladungszahl.

Effekte, bei denen die Ausrichtung des Spins eine Rolle spielt, sind also eher nicht bei organischen Molekülen zu erwarten, die hauptsächlich aus leichten Atomen wie Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Dennoch weisen in jüngster Zeit viele Experimente an Filmen helikaler organischer Moleküle auf eine sehr hohe Spinpolarisation der durch sie transmittierten Elektronen hin. In Monolagen solcher Moleküle treten bei Raumtemperatur longitudinale Spinpolarisationen von 60 bis 80 Prozent auf. Was führt zu dieser überraschenden Beobachtung?

Chirale Moleküle und Systeme gibt es bei identischem Aufbau in zwei Klassen, die durch Spiegelung nicht ineinander überführbar sind, den Enantiomeren (**Infokasten**). Sie machen einen großen Teil unserer natürlichen Umgebung

aus. Alle biologischen Systeme auf der Erde nutzen nur genau eine Enantiomerenform der relevanten Moleküle, die meistens in Form von α -Helizes vorliegen. Bekannte Beispiele sind die DNA, Proteine, Peptide, Aminosäuren und Zucker. An Zuckerlösungen lässt sich in einem einfachen Experiment die Wirkung chiraler Moleküle und Strukturen auf linear polarisiertes Licht beobachten, dessen Polarisationsrichtung sich beim Durchgang dreht. Mit dieser Eigenschaft der natürlichen optischen Aktivität, die F. Arago 1811 an kristallinem Quarz beobachtete und J. B. Biot 1815 an Lösungen, haben sich chirale Systeme bemerkbar gemacht.

1848 verband Louis Pasteur die optische Aktivität mit der strukturellen Asymmetrie von Molekülen und Kristallen und sortierte per Hand unter dem Mikroskop Weinsäurekristalle in die zwei Enantiomere [1]. Lord Kelvin prägte dafür 1893 den Begriff „Chiralität“ (**Infokasten**) [2]. In der physiologischen Wahrnehmung und auch in ihrer pharmakologischen Wirkung lösen unterschiedliche chirale Formen eines organischen Moleküls unterschiedliche Reaktionen aus. So riecht eine Form des Limonen (S-Enantiomer) wie Orange, die andere wie Terpentin, weil sie an unterschiedliche Rezeptoren in der Nase andocken. Viele organisch-chemische Reaktionen und pharmazeutische Wirkstoffe beruhen auf der Wechselwirkung genau eines der Enantiomere mit einem Reaktionspartner, ähnlich einem Schlüssel-Schloss-Prinzip.

Bis heute ist nicht geklärt, warum natürliche Biomoleküle nur in einer bestimmten Enantiomerenform auftreten. Gemäß einer frühen Vermutung haben zu Beginn der biologischen Evolution longitudinal spinpolarisierte und somit chirale Elektronen aus dem radioaktiven β -Zerfall das heute nicht mehr vorhandene Enantiomer der Biomoleküle gezielt zerstört. Erste Messungen schienen diese Vermutung zu bestätigen; Präzisionsuntersuchungen der Wechselwirkung spinpolarisierter Elektronen mit chiralen

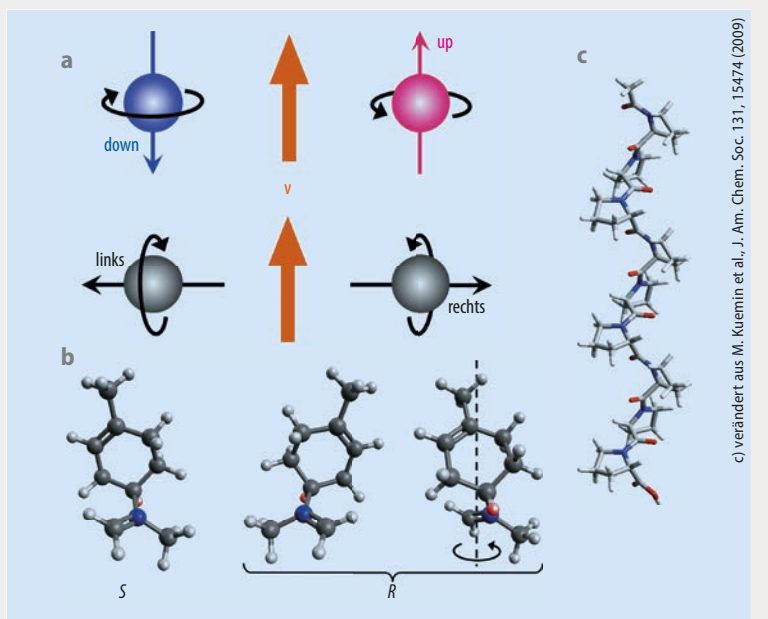
Molekülen in den 1990er-Jahren relativierten diese Annahme [4]. Die Untersuchungen an Molekülen in der Gasphase belegten, dass tatsächlich eine solche enantiomerspezifische Wechselwirkung mit longitudinal polarisierten Elektronen existiert. Jedoch war die Streuasymmetrie mit Werten von etwa 10^{-4} selbst für solche organischen Moleküle sehr klein, die ein schweres Atom wie Brom oder Ytterbium enthielten. Ohne ein solches Atom betrug sie Null.

Für selbstassemblierte, also geordnete Monolagen von Aminosäuren und von kurzen, steifen oligo-DNA-Molekülen auf Goldoberflächen beobachteten Ron Naaman (Weizmann Institute, Rehovot) und David Waldeck (Pittsburgh) unterschiedliche Intensitäten in der Photoemission bei Anregung mit links- bzw. rechtszirkular polarisiertem UV-Licht, also einen zirkularen Dichroismus [5]. Ein Schlüsselexperiment von Benjamin Göhler an denselben oligo-DNA-Monolagen auf Gold mit direkter Messung der Spinpolarisation der Photoelektronen mittels Mott-Streuung (**Abb. 1**) zeigte eine negative longitudinale Spinpolarisation der Elektronen, unabhängig von der Helizität des auslösenden Lichtes und insbesondere auch für linear polarisiertes Licht [6]. Bei Zimmertemperatur treten, abhängig von der Länge bzw. Windungszahl der Moleküle, Polarisationswerte von bis zu $P = -60\%$ bei acht helikalen Windungen auf (**Abb. 1b**). Das negative Vorzeichen gibt an, dass die Spins entgegengesetzt zum Impuls der Elektronen orientiert sind. Das ist überraschend! Normalerweise erzeugt die Anregung metallischer, nicht-magnetischer Oberflächen mittels linear polarisiertem Licht unpolarisierte Photoelektronen. Bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht treten dagegen spinpolarisierte Elektronen auf, wenn das Metall eine große Spin-Bahn-Wechselwirkung aufweist. Dabei wechselt das Vorzeichen der Spinpolarisation mit der Helizität des Lichtes. Die direkte Messung der Spinpolarisation erlaubt es somit, den zuvor beobachteten Unterschied

Chiralität

Lord Kelvin prägte 1893 den Begriff „Chiralität“ zusammen mit der heute immer noch gültigen Definition [2]: „I call any geometrical figure, or group of points, chiral, and say that it has chirality if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself“. Der Begriff leitet sich vom griechischen $\chi\epsilon\iota\rho$ für Hand ab. Darüber hinaus unterscheidet die Anwendung von Paritäts- und Zeitumkehroperationen Systeme nach „false chiral“ und „true chiral“, assoziiert jeweils mit einer polaren bzw. axialen vektoriellen Größe [3].

In der Teilchenphysik sind etwa Neutrinos chirale Teilchen. Elektronen sind chiral, wenn sie longitudinal polarisiert sind; transversal polarisierte sind achiral (**Abb. a**). In der Chemie sind typischerweise Moleküle chiral, die an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen unterschiedliche Liganden haben. Ein einfaches Beispiel ist Limonen (**Abb. b**), das in der R-Form nach Orange riecht, in der S-Form nach Terpentin. Proteine sind aus chiralen Peptiden aufgebaut, ein einfaches Beispiel ist ein aus neun Einheiten bestehendes oligo-Prolin (**Abb. c**).



c) verändert aus M. Kuemin et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 15474 (2009)

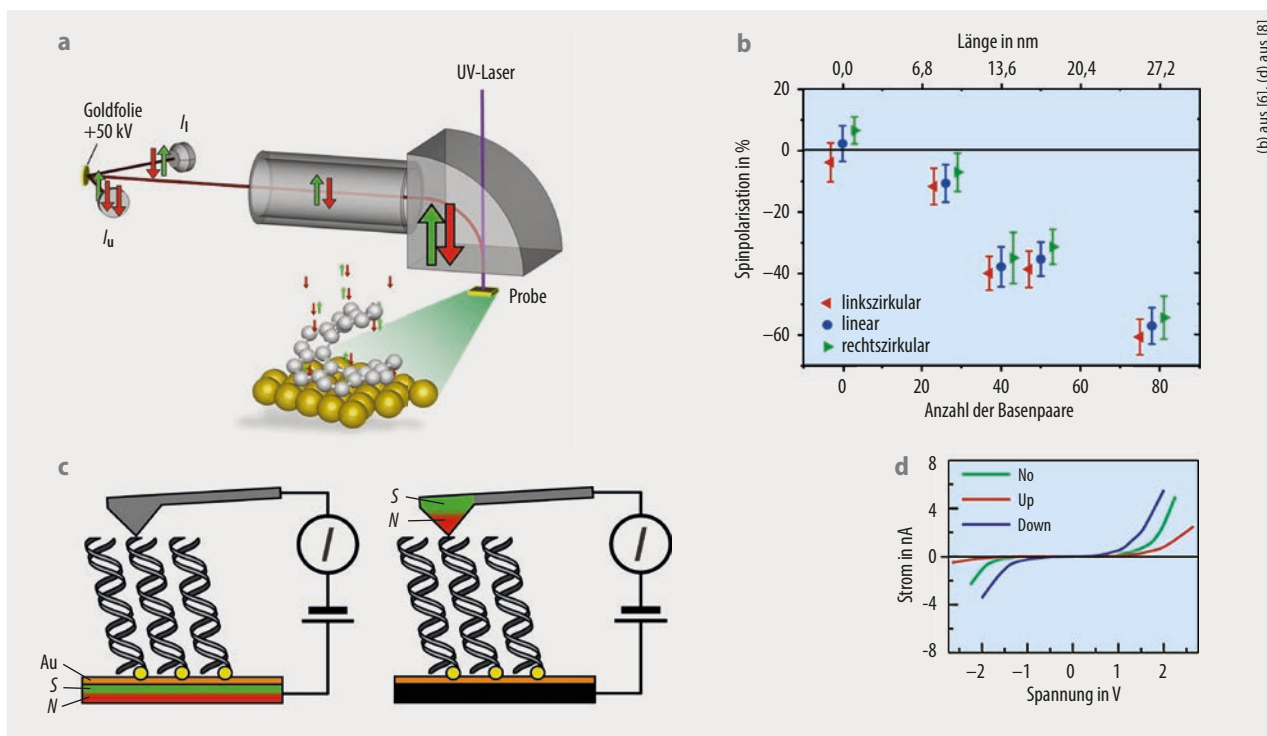


Abb. 1 Ein Mott-Aufbau (a) erlaubt es, die Spinpolarisation zu messen: Der UV-Laserpuls löst im Substrat Elektronen aus, die durch die helikalen Moleküle transmittiert werden. Ein elektrostatischer 90°-Umlenker transformiert die anfänglich longitudinale Spinpolarisation der Elektronen in eine transversale, die mittels Mott-Streuung messbar ist. Aus der Differenz der Intensitäten an den Detektoren, $I_u - I_l$, resultiert nach Normierung auf deren Summe die Spinpolarisation, etwa für ds-DNA verschiedener Länge (b). Im AFM kann der Stromfluss durch kontaktierte helikale Moleküle mit Spininjektion aus einem magnetisierten Substrat (c, links) oder mit magnetisierter Spitze (c, rechts) gemessen werden. Die Strom-Spannungs-Kurven hängen von der Magnetisierungsrichtung des Substrats ab, aus dem die Elektronen injiziert werden (d); „no“ steht für ein unmagnetisiertes Substrat und somit die Injektion unpolarisierter Elektronen.

in der Photoelektronenausbeute für links- bzw. rechtszirkular polarisiertes Licht auf eine Spinfilterwirkung der chiralen Molekülschicht zurückzuführen. Eine Spinrichtung wird also bevorzugt transmittiert, was als CISS-Effekt bekannt ist (Chirality-Induced Spin Selectivity). Darüber hinaus ist die Richtung der Spinorientierung an die Helizität des Moleküls gebunden. Dies ließ sich an PNA-Molekülen (Peptide Nucleic Acid) und [7]-Helicen auf verschiedenen Edelmetalloberflächen nachweisen. Der Wechsel von einem Enantiomer zum anderen führt zur Umkehr des bevorzugt transmittierten Elektronenspins [7], sodass die Wahl des Enantiomers eine gewünschte Spinrichtung vorgibt. Der CISS-Effekt macht sich auch in weiteren Szenarien bemerkbar. Dazu gehören das Strom-Spannungs-Verhalten (einzeln) kontaktierter Moleküle (**Abb. 1c, d**) [8], der Magnetowiderstand stromdurchflossener molekularer Filme [9] sowie die zyklische Voltammetrie [10]. Zudem manifestiert er sich in einer Änderung der Magnetisierung eines metallischen Substrats bei Adsorption chiraler Moleküle [11] und beim Induzieren von Triplet-Supraleitung [12]. Er ist durch den inversen Spin-Hall-Effekt nachweisbar [13].

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) erlaubt es, Strom-Spannungs-Kennlinien von Molekülen aufzunehmen, indem die leitfähige AFM-Spitze die Moleküle in einer Monolage kontaktiert (**Abb. 1c**). Spinpolarisierte Elektronen aus Nickel- oder Cobalt-Schichten, die parallel (rote Kurve in **Abb. 1d**) oder antiparallel (blaue Kurve) zur Oberflächennormalen magnetisiert sind, wer-

den in das helikale System injiziert und der lokale Strom durch Molekül und AFM-Spitze gemessen. Wenn nach der Umkehrung der Magnetisierungsrichtung und damit der Spinorientierung der injizierten Elektronen der Strom seinen Wert verändert, deutet das auf eine spinabhängige Elektronentransmission hin, quantifizierbar durch die normierte Asymmetrie der Ströme $A = (I_{up} - I_{down}) / (I_{up} + I_{down})$.

Magnetisierte AFM-Spitzen können bei Systemen zum Einsatz kommen, die auf nicht-magnetischen Substraten adsorbiert sind. Dieses Verfahren nutzten Ron Naaman und Mitarbeiter schon früh, um oligo-DNA zu untersuchen (**Abb. 1d**) [8]. Diese Moleküle transportieren spin-down-polarisierte Elektronen besser als spin-up-Elektronen. Diese Interpretation ist im Einklang mit dem Photoemissionsexperiment. Messungen an einzelnen helikalen Molekülen weisen auf deren unmittelbare Spinfilterwirkungen hin. Sie liefern oft höhere Spinpolarisationswerte als Verfahren, die über ein Ensemble vieler Moleküle mitteln.

Auch elektrochemische Verfahren wie die zyklische Voltammetrie (Cyclic Voltammetry, CV) sind in der Lage, einen spinabhängigen Effekt beim Ladungstransport an Flüssigkeitsgrenzschichten nachzuweisen [10], etwa bei elektrochemischen Studien für Energieanwendungen oder bei der Untersuchung biologischer Systeme unter physiologischen Bedingungen. Bei diesem Verfahren liegt an zwei Elektroden in einem Elektrolyten eine Dreiecksspannung an. An der Arbeitselektrode befindet sich ein Stoff, der je nach Potential oxidiert oder reduziert wird. Diese Prozesse spiegeln sich

im zeitlichen Strom-Spannungs-Verlauf wider. Zur Untersuchung des CISS-Effekts mittels zyklischer Voltammetrie wurden selbstorganisierte Monolagen von oligo-Peptiden auf ein Nickelsubstrat aufgebracht, das parallel zur Oberflächennormalen magnetisiert wurde. Das Substrat dient als Arbeitselektrode gegen eine Platin-Gegenelektrode. Konsistent mit den AFM-Messungen hängt der Strom für beide Prozesse von der Magnetisierungsrichtung des Substrats ab. Die direkt gemessene Spinpolarisation der Photoelektronen an denselben Systemen stimmt gut damit überein, auch in Abhängigkeit der Spineselektivität von der Moleküllänge. Diese Spineselektivität erklärt zudem die erstaunliche Effizienz des Ladungstransports in biologischen Systemen. Beim CISS-Effekt bestimmt der Geschwindigkeitsvektor des Elektrons die relevante Spin-Quantisierungsachse. Wenn ein Spin-up-Elektron bevorzugt in einer Richtung durch ein Biomolekül transmittiert wird, erfordert eine (effiziente) Rückstreuung des Elektrons eine Umkehr der Orientierung des Elektronenspins im Laborsystem. Dies ist energetisch aufwändig und macht die Rückstreuung unwahrscheinlich.

Der CISS-Effekt ist äußerst robust und tritt bei Zimmertemperatur auf, was ihn von vielen Spinphänomenen in (metallischen) Festkörpern unterscheidet. Bei Dimensionen von etwa 0,22 bis 30 nm steht eine Quelle spinpolarisierter Elektronen zur Verfügung, die prinzipiell in Schaltkreise für die Spintronik integrierbar ist. Das Phänomen tritt sogar in wässriger, alkalischer oder saurer Umgebung auf und eignet sich daher zur Kontrolle spinabhängiger Reaktionen, etwa der lichtinduzierten Wasserspaltung. Die hier diskutierten chiralen Systeme haben kein schweres Atom mit einer intrinsisch großen Spin-Bahn-Kopplung in ihrem Molekülverband. Allerdings sind die Moleküle nicht nur chiral, sondern zeigen auch eine helikale Struktur.

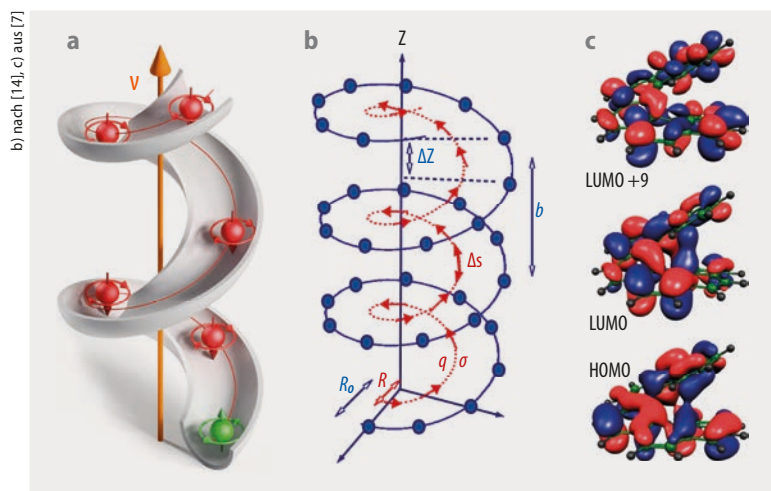


Abb. 2 Ein Elektron (a, grün) wird aufgrund seiner falschen Spinpolarisation im helikalen Molekül zurückgestreut, bei einer linkshändigen Helix wären es die roten Spins. Im Modellpotential aus Punktladungen (b) bezeichnet die rote Kurve den Weg des Elektrons, berechnet als Funktion von R ; b gibt die Steigung an und R_0 den Radius des Moleküls. Ab-initio-Methoden ergeben Orbitale von [7]-Helicen für den besetzten HOMO-Zustand, den unbesetzten LUMO-Zustand und einen hochangeregten LUMO+9-Zustand nahe der Ionisationsgrenze (c). Rote und blaue Flächen geben die lokalen Vorzeichen der Wellenfunktion an. Bei hochangeregten Zuständen bewegen sich die Elektronen nur entlang der Helix, HOMO und LUMO bieten eine „Abkürzung“ zwischen den Armen der Helix (blaue Flächen).

Theoretische Überlegungen

Aufgrund der helikalen Geometrie ist das Potential des Moleküls ebenfalls helikal. Das gibt einen ersten anschaulichen Hinweis auf die möglichen mikroskopischen Prozesse, die bei der Wechselwirkung stattfinden können. Anschaulich folgen die Elektronen aus dem Substrat einer helikalen Bahn durch das Molekül (**Abb. 2a**). Das zylindrische elektrische Feld E hält die Elektronen im Molekül, die sich mit einer Geschwindigkeit v senkrecht zum Feld bewegen. Aus der Kreisbewegung des Elektrons senkrecht zur helikalen Achse ergibt sich im Bezugssystem des Elektrons ein magnetisches Feld $B \sim (v \times E)$ parallel zur helikalen Achse, das mit dem Spin des Elektrons wechselwirkt. Je nach Spinorientierung relativ zum induzierten Magnetfeld erhöht beziehungsweise erniedrigt dies das Wechselwirkungspotential. Bei der umgekehrten Helizität des Moleküls hat der Geschwindigkeitsvektor das entgegengesetzte Vorzeichen zum elektrischen Feld, was die andere Spinrichtung des Elektrons bevorzugt. Tatsächlich ergeben Ab-initio-Rechnungen zu Helicen für hochliegende unbesetzte Zustände eine solche helikale elektronische Struktur (**Abb. 2c**) [7].

Rechnungen zum Ladungstransport durch helikale Modellpotentiale (**Abb. 2b**) liefern eine bevorzugte Transmission einer Spinorientierung, wenn Rashba-ähnliche Effekte die Spin-Bahn-Kopplung stark erhöhen [14]. Der Rashba-Effekt bezeichnet eine Form der Spin-Bahn-Kopplung, die zum Beispiel an Festkörperoberflächen und in Dünnschichtsystemen (Heterostrukturen) auftreten kann. In diesen Strukturen bewegen sich die Elektronen ebenfalls in einem asymmetrischen Potential, das einem äußeren elektrischen Feld entspricht und im Bezugssystem der sich bewegenden Elektronen ein transversal orientiertes Magnetfeld erzeugt. Dieses Magnetfeld hebt die Entartung der verschiedenen Spinzustände auf, d. h. die Energien der Elektronen sind je nach Ausrichtung des Elektronenspins um etwa ~ 100 meV gegeneinander verschoben. Der Grad der Spinpolarisation nimmt bei diesen Rechnungen mit der Anzahl helikaler Windungen zu, genau wie im Experiment. Die kinetische Energie der Ladungsträger spielt eine wichtige Rolle. Ferner kehrt sich das Vorzeichen der longitudinalen Spinpolarisation mit der Helizität des Moleküls um.

Ab-initio-Rechnungen können zwar qualitativ die experimentellen Beobachtungen richtig beschreiben, liefern aber quantitativ bisher nur Spinpolarisationen von $P \sim 10^{-4}$. Das ist mindestens zwei Größenordnungen geringer als beobachtet [15].

Auch ist aufgrund der lokalen mikroskopischen Reversibilität bei kleinen treibenden Kräften mit reinen „two-terminal devices“ keine Spinpolarisation messbar. Das erfordert es, in theoretischen Rechnungen einen globalen Verlustkanal einzuführen – zum Beispiel durch Kopplung des elektronischen und/oder des Spinfreiheitsgrades an molekulare Vibrationen oder Polaronen. Die Experimente finden ohnehin bei endlichen Temperaturen statt, die eine Kopplung an einen phononischen Verlustkanal erlauben [16]. Da das molekulare Gerüst sowohl eine Atmungsmode im Radius als auch eine longitudinale Mode in Längsrichtung ausführen kann, können die Gitterschwingungen

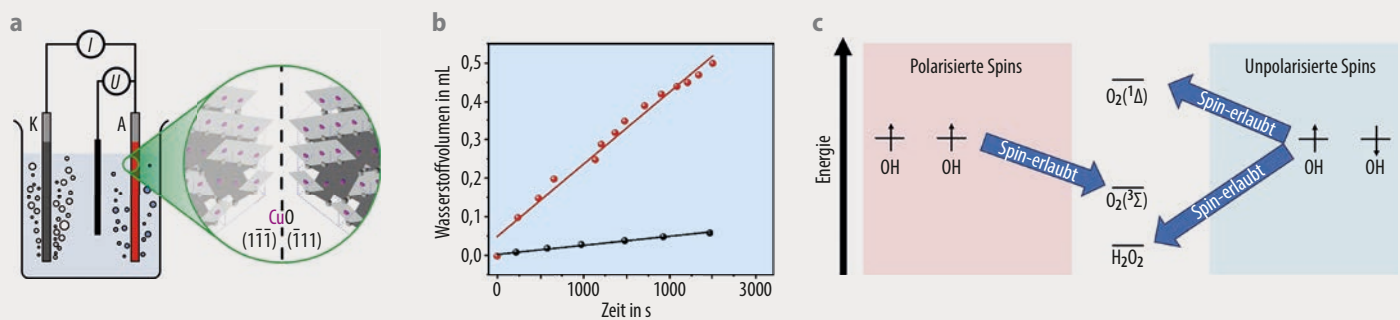


Abb. 3 Wasser lässt sich spinselektiv effektiver aufspalten. Die Elektrolyse nutzt chirales CuO (a, rot) auf der Anode. Die Wasserstoffausbeute (b) ist mit chiralen CuO-Elektroden (rot) deutlich höher als mit achiralen (schwarz) [21]. (c) zeigt das zugrundeliegende Energieschema.

ebenfalls chiral sein. Eine longitudinale Mode ändert den Gewindegang („pitch“ b) der Helix (**Abb. 2b**). In beiden Fällen sind die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Spin der Elektronen und deren helikale Bahnen und damit die Spin-Bahn-Wechselwirkung betroffen. In den betrachteten Modellen führen diese Fluktuationen zu einer bevorzugten Transmission einer Spinorientierung, wenn Energie und Impuls erhalten bleiben. Diese Überlegungen gehen auf frühere Untersuchungen zum Einfluss thermischer Dekohärenz auf den CISS-Effekt zurück, wonach ein gewisser Grad an Unordnung die Spinpolarisation erhöht [17]. Solche Betrachtungen lassen die unerwartete Robustheit des CISS-Effekts aus theoretischer Sicht plausibel erscheinen.

Die Spinkopplung an Phononen führt zu einer Abhängigkeit der mittleren Spinorientierung von der Temperatur der Probe, da der damit verbundene „Hopping“-Ladungstransport der Elektronen von einem Platz im Molekül zum nächsten thermisch aktiviert ist. Damit sollte die Spinpolarisation mit der Temperatur der Probe steigen, was experimentell gut zu überprüfen ist. Gelangen die Elektronen dagegen durch quantenmechanisches Tunneln von einem Atom zum nächsten durch das Molekül, sollte dieser Prozess nicht von der Temperatur abhängen, sondern exponentiell von der Länge des Moleküls. Grundlegende Untersuchungen zur Unterscheidung solcher Modelle lassen sich an prototypischen, eher kleinen organischen Molekülen durchführen. Die bisher vorwiegend untersuchten bioorganischen Molekülfilme degradieren schon leicht oberhalb der Körpertemperatur.

Neben der Kopplung an Phononen stehen weitere Ansätze zur Diskussion, etwa der Einfluss eines Substrats mit großer Spin-Bahn-Wechselwirkung wie Gold. Von dem ausgehend könnte ein anfänglicher Symmetriebruch zu einer großen Spin-Bahn-Wechselwirkung in organischen Molekülen führen. Ebenso wird die Rolle elektronischer Korrelationen und der Austauschwechselwirkung diskutiert.

Anwendungen

Die zunehmende Begeisterung vieler Gruppen für den CISS-Effekt beruht auf dessen außerordentlicher Robustheit und der Tatsache, dass sich eine hohe Spinpolarisation schon bei Zimmertemperatur einstellt. Bereits jetzt zeichnen sich zahlreiche, teils sehr unterschiedliche Mög-

lichkeiten ab, den CISS-Effekt zu nutzen. Anwendungsszenarien eröffnen sich etwa in der Biologie, Supraleitung, Spintronik, Quantentechnologie, in der spinselektiven Katalyse oder der Energieforschung. Hier seien exemplarisch nur einige Beispiele erwähnt.

In vielen chemischen Prozessen kommen enantiomerenreine Substanzen zum Einsatz, um bestimmte Ergebnisse nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip zu erreichen. Solche reinen Enantiomere werden derzeit aufwändig in chiralen flüssigchromatografischen Trennsäulen gewonnen. Dieses Verfahren basiert auf der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Enantiomere. Naaman und Mitarbeitern gelang es zu zeigen, dass auf senkrecht magnetisierten Oberflächen eine Sorte eines helikalen Moleküls schneller adsorbiert als die andere [18]. Bei Umkehrung der Magnetfeldrichtung wird die andere Sorte bevorzugt. Eine frühere Beobachtung hatte umgekehrt gezeigt, dass sich ferromagnetische Oberflächen durch Adsorption helikaler Moleküle ummagnetisieren lassen [11], was auf die partielle Ladungs- und damit einhergehend Spinseparation in helikalen Molekülen zurückzuführen ist. Derzeit geht es darum, aus der kinetischen Bevorzugung bei der Adsorption ein Trennverfahren für Enantiomere zu entwickeln.

In der Biologie kann CISS bei der molekularen Erkennung eine Rolle spielen. Werden Moleküle mit gleichem Drehsinn gekoppelt, kann sich ein Spin-Singulett bilden, bei unterschiedlichem Drehsinn ein Spin-Triplett. Analog zum H₂-Molekül ergibt sich im letzten Fall ein Nulldurchgang der Wellenfunktion, was energetisch ungünstiger ist.

Im Vordergrund möglicher physikalischer Anwendungen steht der Einsatz helikaler Moleküle oder Strukturen für Bauelemente der Spintronik [19], etwa für Speicher. Fließt ein Strom durch zwei magnetische Schichten, die durch eine nichtmagnetische Schicht getrennt sind, erfährt er einen Widerstand, der von der relativen Ausrichtung der Magnetisierung beider Schichten abhängt. Der elektrische Widerstand lässt sich somit durch Drehung der Magnetisierung einer der Schichten schalten. Geschieht dies durch ein externes Magnetfeld, ist die Rede vom GMR-Effekt (Giant Magneto-Resistance), der in den Leseköpfen aller modernen Festplatten Anwendung findet. Wenn dagegen die Injektion eines spinpolarisierten Stroms die Magnetisierung direkt manipuliert, erhält man nichtflüchtige Solid-State-Speicherzellen. Ein solcher spinpola-

risierter Strom kann mithilfe des CISS-Effekts in chiralen Molekülschichten auf kleinsten Abmessungen entstehen. Ein früher Erfolg war die Realisierung von Speicherelementen basierend auf Polyalanin, adsorbiert auf Bariumhexaferritplättchen mit nur 30 nm lateralem Durchmesser. Kürzlich gelang es, einen Spin-Transistor in einem chiralen metallorganischen Kristall zu realisieren.

Zukunftsweisend ist auch die Demonstration eines Memristors, also einer Kombination von Transistor und Speicherelement [20]. Solche Bauelemente benötigt das In-Memory-Computing – ein Konzept, welches das gegenwärtige Von-Neumann-Computing weiterentwickelt und neue Architekturen, eventuell sogar Multi-Level-Computing-Schemata, ermöglicht. Die Spintronik will im Idealfall nur den Spin und nicht die Ladung transportieren. Ausgangspunkt für weitergehende Experimente kann hier die partielle Spinseparation in helikalen Molekülen sein [11].

Spinselektive Prozesse können dazu beitragen, die gegenwärtigen energetischen Herausforderungen zu bewältigen. Auch hierbei sind chirale Festkörper als Elektroden entscheidend. Bei der derzeit diskutierten (photo-)elektrolytischen Wasserspaltung zur Erzeugung von Wasserstoff muss eines der beiden Produkte in einem Triplett-Grundzustand entstehen. Unter Einsatz chiraler gewachsener CuO- oder CoO_x-Elektroden gelang es zu zeigen, dass bei der Photospaltung von Wasser im Vergleich zu achiralen Elektroden die Ausbeute an Wasserstoff deutlich erhöht ist. Gleichzeitig ist die elektrochemische Überspannung niedriger. Sie ist ein Maß für eine energetische und/oder kinetische Reaktionsbarriere, also für die Energie, die zusätzlich zur thermodynamisch erforderlichen aufzubringen ist. Ferner entsteht weniger schädliches Wasserstoffperoxid [21]. Was ist da geschehen? Das chirale Kupferoxid emittiert unter Vakuumbedingungen spinpolarisierte Elektronen, die auch in der Elektrolytlösung aktiv sind. Wenn die als Zwischenprodukt entstehenden Hydroxidradikale dadurch ebenfalls spinpolarisiert werden, können sie mit größerer Wahrscheinlichkeit zu Triplett-O₂ rekombinieren als im unpolarisierten Fall. Gleichzeitig entsteht weniger des energetisch eigentlich günstigeren Wasserstoffperoxids (H₂O₂), das einen Singulett-Grundzustand hat (Abb. 3). Die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts zugunsten bestimmter Produkte durch die Kontrolle der Elektronenspins stellt ein grundlegend neues Konzept dar, das auch in anderen Szenarien anwendbar sein wird.

Ausblick

Der CISS-Effekt gibt Anlass zu Untersuchungen in einem breiten Feld. Dazu zählt auch sein grundsätzliches Verständnis: Welchen Einfluss haben Substrat oder Grenzschicht („Spinterface“) auf die Spinpolarisation transmittierter Elektronen? Was passiert mit den Elektronen, die nicht die favorisierte Spinpolarisation haben? Werden sie herausgestreut, dreht sich ihr Spin oder sammeln sich die Spins an der Grenzfläche, wie Untersuchungen an chiralen CrNb₃S₃ [13] und Disilizid-Kristallen nahelegen?

Die Theorie scheint bislang einen wesentlichen Faktor zu übersehen. Die Kopplung an niederfrequente (chirale?)

Phononen bietet hier einen neuen Ansatz. Die molekularen Systeme besitzen eine mehr oder weniger große Bandlücke. In diesem Bild ist die Erzeugung von Photoelektronen gut zu verstehen, da die Elektronen sich energetisch oberhalb des Vakuumniveaus bewegen. Aber wie sieht es mit Transportstudien bei niedrigen Spannungen aus, also unterhalb des Vakuumniveaus? Reicht eine thermisch aktivierte „Hüpfbewegung“ des Elektrons von einem Atom im Molekül zum nächsten aus oder spielt Tunneln eine Rolle? Beide Modelle liefern unterschiedliche Vorhersagen. Der genaue Transportmechanismus ist noch nicht klar. Bislang existieren wenige quantitative Untersuchungen zum Strom durch einzelne Moleküle. Das zusätzliche Elektron führt im molekularen System, das bei den bisherigen theoretischen Studien immer ein elektronisch gesättigtes System und somit ein Spin-Singulett war, zu einem negativ geladenen System und damit zu einem ungesättigten Molekül. Dieses sollte eine sehr große Spin-Bahn-Kopplung haben.

Welchen Einfluss hat die molekulare Struktur auf den CISS-Effekt? Sowohl bei sehr schlanken Systemen wie PNA als auch bei kompakten wie Helicen ist er sehr groß.

Ein weiterer neuer Ansatz zur Erklärung des CISS-Effekts geht von einer topologisch geschützten elektronischen Struktur chiraler Moleküle aus, die es ermöglicht, die Spins in einzelnen Orbitalen zu polarisieren [22]. Die Spinselektivität chiraler Moleküle ist dann eine Folge ihrer orbitalen Polarisations- und Filterwirkung. In diesem Bild tragen die emittierten Photoelektronen keinen Spin, sondern einen Bahndrehimpuls. Bei der Detektion verhält er sich wie ein Spin. Daher gilt es, einen einfachen Nachweis für Elektronen mit Bahndrehimpuls zu finden.

Für spintronische Anwendungen gibt es bisher nur einzelne Elemente; es fehlt aber die Demonstration einer echten Rechenoperation. Da sie bei Zimmertemperatur stattfinden sollte, wäre dies ein Schritt in die Zukunft der molekularen Spintronik. Die mesoskopischen Distanzen, über die Spins in chiralen Materialien erhalten bleiben, können auf einen kohärenten Transport hinweisen. Ein solcher würde chirale Materialien bei Raumtemperatur zu attraktiven Plattformen für die Quanteninformationsverarbeitung machen. Aktuelle Arbeiten zielen daher darauf ab, die Kohärenz des Spintransports in phasensensitiven Experimenten zu untersuchen.

Ferner sind Moleküle vom Feringa-Typ untersucht worden, die zyklisch ihre chirale Konformation und damit die von ihnen vermittelte Spinpolarisation ändern. Die Steuerung erfolgte mittels Licht und Temperatur [23]. Ein zeitlich kurzer und räumlich kleiner externer Trigger, am besten elektrisch, für die Konformationsänderung und damit die Spinänderung könnte die Möglichkeiten deutlich erweitern.

Literatur

- [1] L. Pasteur, *Annal. Chim. Phys.* **24**, 442 (1848)
- [2] Lord Kelvin, On the molecular tactics of a crystal, Robert Boyle Lecture, Oxford 1893; reprinted as Appendix H in the *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, Cambridge University Press (1904), S. 619
- [3] L. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press (2009)
- [4] S. Mayer und J. Kessler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4803 (1995)

- [5] K. Ray et al., Science **283**, 814 (1999)
 [6] B. Göhler et al., Science **331**, 894 (2011)
 [7] M. Kettner et al., J. Phys. Chem. Lett. **9**, 2025 (2018)
 [8] Z. Xie et al., Nano Lett. **11**, 4652 (2011)
 [9] B. P. Bloom et al., Nano Lett. **16**, 4583 (2016)
 [10] D. Mishra et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **110**, 14872 (2013);
 M. Kettner et al., J. Phys. Chem. C **119**, 14542 (2015)
 [11] O. Ben Dor et al., Nat. Commun. **8**, 14567 (2017)
 [12] H. Alpern et al., Nano Lett. **19**, 5167 (2019)
 [13] A. Inui et al., Phys. Rev. Lett. **124**, 166602 (2020)
 [14] R. Gutierrez et al., J. Phys. Chem. C **117**, 22276 (2013)
 [15] M. S. Zöllner et al., J. Chem. Theory Comput. **16**, 2914 (2020)
 [16] J. Fransson et al., Phys. Rev. B **102**, 235416 (2020);
 C. Vittmann et al., J. Phys. Chem. Lett. **14**, 340 (2023)
 [17] E. Diaz et al., J. Phys. Chem. Lett. **9**, 5753 (2018)
 [18] K. Banerjee-Ghosh et al., Science **360**, 1331 (2018)
 [19] S. A. Wolf et al., Science **294**, 1488 (2001)
 [20] H. Al-Bustami et al., Small **14**, 1801249 (2018)
 [21] K.B. Ghosh et al., J. Phys. Chem. C **123**, 3024 (2019);
 A. Vadakkayil et al., Nat. Commun. **14**, 1067 (2023)
 [22] Y. Liu et al. Nat. Mater. **20**, 638 (2021)
 [23] M. Suda et al., Nat. Commun. **10**, 2455 (2019)

Die Autoren



Paul V. Möllers studierte Physik an der U Münster und arbeitet zurzeit als Doktorand in der Gruppe von Helmut Zacharias, wo er in verschiedenen Materialien das Auftreten chiralitätsinduzierter Spinselektivität untersucht. Die Materialien umfassen selbstorganisierte Monolagen chiraler organischer Moleküle und auch anorganische chirale Oxidschichten, die als potenzielle spinselektive Katalysatormaterialien von Interesse sind.



Helmut Zacharias (FV Oberflächenphysik, Quantenoptik/Photonik) studierte Physik in Hannover, promovierte und habilitierte in Bielefeld. Nach einigen Postdoc-Stationen erhielt er einen Ruf nach Essen. 1996 wechselte er an die U Münster, wo er 2013 das Center for Soft Nanoscience gründete. In letzter Zeit widmet er sich verstärkt der Spinorientierung von Elektronen, die sich durch helikale molekulare Adsorbatschichten und dünne Filme bewegen.

Paul V. Möllers und Prof. Dr. Helmut Zacharias, Center for Soft Nanoscience, Universität Münster, Busso-Peus-Str. 10, 48149 Münster

Wiley –
die Grundlage
für berufliche
Weiterentwicklung

Die Zukunft des globalen Business hat begonnen

Kraus, E.-M.
Zusammen führen
 Wie vernetztes Arbeiten Unternehmen langfristig zum Erfolg führt
 2021. 272 Seiten. Gebunden.
 €24,99 • 978-3-527-51054-2

Das Buch von Eva-Maria Kraus zeigt auf, wie Führungskräfte ein strategisches Netzwerk aufbauen. Krisen wie die Corona-Pandemie haben gezeigt, dass wir nur gemeinsam im Miteinander zu langfristig erfolgreichen Lösungen kommen können und Unternehmen gerüstet für die Zukunft sind.

www.wiley-business.de **WILEY**

Als Physiker*in ins Consulting **Jetzt bewerben!**

Als Physiker*in sind Sie es gewohnt, strukturiert an komplexe Probleme heranzugehen und fundierte Lösungen zu erarbeiten. Bringen Sie Ihre Fähigkeiten in unsere Projekte z.B. in den Bereichen Big Data, IT, Risikocontrolling und Großprojektmanagement ein.

- Hervorragende Entwicklungsmöglichkeiten
- Große Gestaltungsfreiräume
- Arbeiten in freundschaftlicher Atmosphäre

Basycon – die führende Management-Beratung mit mathematisch-naturwissenschaftlicher Ausrichtung.

Basycon
 Basycon Unternehmensberatung GmbH
 Welscherstr. 1 • 81373 München • karriere.basycon.com