

令和5年度 修士論文

有限 p 軌道原子鎖と強磁性体の接合
における電子状態

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

学籍番号 422M618

YANG LIYUN

要旨

近年、カイラル分子に存在するスピンの方向がそのカイラリティと相関していることが発見された。カイラル分子の電荷再分布が電子スピン配向のエナントオ特異的優先性を示すことが示唆されているため、誘導されたスピン偏極が交換相互作用を介してエナントオ認識に影響を与える可能性があると考えた。この効果はカイラル誘起スピン選択効果 (CISS) と呼ばれる。

先行研究では、CISS 効果に焦点を当て、有限 p 軌道原子鎖構造の端における電子状態を、原子内のスピン軌道相互作用 (SOI) を考慮して理論的に分析した。有限 p 軌道原子鎖モデルでは、上向きのスピンが一方向に伝播し、下向きのスピンが逆方向に伝播するスピン選別状態が可能であり、これは時間反転対称性を崩さずに実現される。SOI によって誘起される消滅状態により、端における電荷密度が増強されることが示唆された。これにより、CISS 分子が強磁性表面上での立体選択吸着に寄与する可能性がある。

本研究では、強磁性体表面に付着したカイラル分子の基底分配関数を計算し、左右のカイラリティを持つ DNA 分子 (D 分子と L 分子とする) の密度差と密度和を明確した。D 分子と L 分子の化学ポテンシャルが同じ値と仮定し、理想気体の場合、強磁性体表面に付着したカイラル分子のエナントオ選択の温度依存性を調べた。

本論文では、有限 p 軌道原子鎖モデルと強磁性体との接合における電子状態に注目した。この前段階として、通常金属との接合の場合の電子状態も検討し、その結果を基に強磁性体との接合における電子状態を解析する基盤を提供した。この研究は、有限 p 軌道原子鎖モデルと超伝導体の接合における電子状態の解析に寄与する可能性がある。

目次

第 1 章	序論	2
1.1	カイラリティとカイラル分子	2
1.2	カイラル誘起スピン選択効果	2
1.2.1	エナンチオマー吸着実験	2
1.2.2	二本鎖 DNA 電気伝導実験	4
1.3	Zeeman 効果と Zeeman エネルギー	5
1.4	スピン軌道相互作用	6
1.5	本論文の目的	6
第 2 章	計算課程	7
2.1	有限 p 軌道原子鎖モデルの Hamiltonian	7
2.2	通常金属接合の Hamiltonian	8
2.3	エッジ状態と吸着エネルギー	8
2.4	DNA 分子の吸着	9
第 3 章	結果と議論	11
3.1	CISS 効果におけるエナンチオマー分離の温度依存性	11
3.2	通常金属接合時の電子状態	12
付録 A:	多項定理	13
付録 B:	Python コード	14
3.3	通常金属接合の Hamiltonian	14
3.4	エネルギー変化	17
3.5	エネルギーバンド図	18
参考文献		19
謝辞		21

第1章 序論

1.1 カイラリティとカイラル分子

生体分子 (アミノ酸、糖、タンパク質、DNA 分子など) は多くの異なる原子で構成されており、人体の構成要素である。各生体分子の形状は一般的に非対称である。正確には、右手とその鏡像である左手のように互いに重ね合わせられない。このような互いに鏡像である 1 対の立体異性体を持つ分子はカイラルと呼ばれ、これら 2 つの異性体は互いにエナンチオマーと呼ばれる。エナンチオマーの等量混合物をラセミ体という。

カイラル分子のエナンチオマーは物質量、結合エネルギーは等しい。そのためにほとんどの物理的性質 (密度、融点、沸点、屈折率、熱伝導度など) は全く同じである。だが、旋光性と、ある条件下での生体分子活性が異なることがある。

多くの生化学反応にはカイラル分子が関与しているため、化学変換におけるエナンチオ選択性とカイラル分子の物理化学的特性を理解するために多くの努力が払われた。このためには、微視的レベルにまで下がり、量子力学に基づいて各カイラル分子からなる原子や電子を研究する必要がある。

1.2 カイラル誘起スピン選択効果

1.2.1 エナンチオマー吸着実験

1999 年には、カイラル分子である二本鎖 DNA 分子を介した電子伝達の確率が電子スピンの依存することが報告された [1]。これは、電子のスピン配向が分子のカイラリティと密接に関連していることを示している。この効果は、カイラル誘導スピン選択性、すなわち CISS と呼ばれている。参考文献 [2] で、Naaman などは、CISS 効果が新しい研究分野であるカイラル分子スピントロニクスを開き、生物学におけるスピン選択的プロセス、たとえば生物認識イベントにおけるエナンチオ選択性のより深い理解を提供することを示唆した。ただし、CISS 効果は実験的に十分に確立されていますが、理論的な理解はまだ不足している。

最近の実験 [3] では、エナンチオ選択的吸着が観察された。強磁性基板の表面へのカイラル分子の吸着速度は、そのカイラリティに依存している。磁場を制御することにより、カイラル分子の特性を操作する方法が明らかになった。同時に、実験は理論計算に匹敵する定量的結果を提供した。

最初の実験として、L-または D-ポリアラニン (PAL) ベースのオリゴマーであるチオール化 α -ヘリックスオリゴペプチド、SH-CAAAKAAAAKAAAAKAAAAKAAAAKAAAAK (それぞれ、C、A、及び K はシステイン、アラニン、及びリジンを表す) を、5nm の Au で 2 秒間覆われた強磁性 (FM) コバルトフィルムに 2 秒間さらした。単層吸着密度の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像のマーカーとして機能するために、吸着された PAL に SiO₂ ナノ粒子が付着した。

上記の結果は、吸着プロセスにおけるエナンチオ選択性を明確に示している。一方の磁化方向では、L-PAL の吸着速度は D-PAL の 8 ± 2 倍速く、もう一方の磁化方向では、D-PAL の吸着速度は L-PAL の 4 ± 1 倍である。ただし、D-PAL の精製レベルは L-PAL の精製レベルよりも低く、

吸着率比の非対称性を説明している可能性がある。さらに、より長い吸着時間（2分）でこの実験を繰り返すと、吸着のエナンチオ選択性が低下した。つまり、プロセスは実質的な速度論的差異を示した。

ここでは、カイラル分子と垂直磁化された基板との相互作用がエナンチオ特異的であることを実験的に示した。したがって、一方の鏡像異性体は、磁気双極子が上を向いているときに優先的に吸着するが、もう一方の鏡像異性体は、磁化の反対の整列に対してより速く吸着している。

吸着実験 [3] と、DNA 分子がそのエッジで局在化したスピンをホストできるという以前の発見 [4] に動機付けられて、強磁性体の表面への DNA 分子の吸着を理論的に検討した。参考文献 [4] [5] でカイラル DNA 分子の機械的および電子伝達特性が調査されている。ただし、吸着特性に関する理論的調査はまだ不十分である。

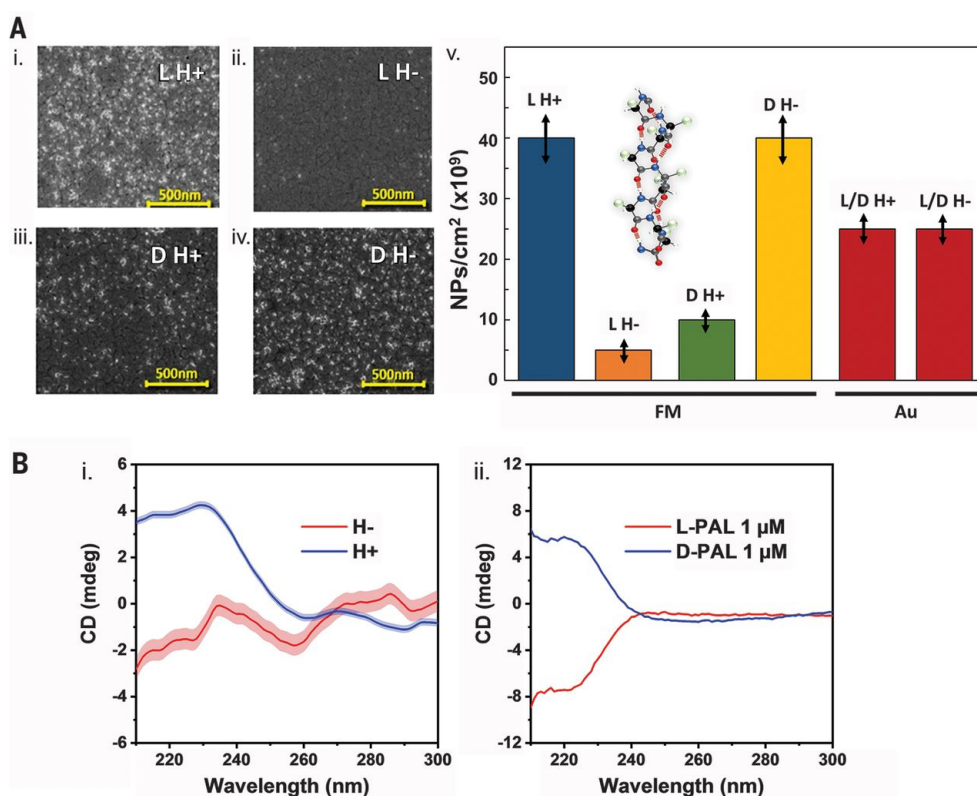


図 1.1: ペプチドのエナンチオ特異的吸着:

(A) 基板表面に対して上向き (H+) または下向き (H-) の磁気双極子で磁化された FM サンプル (1.8nm の Co 膜と 5nm の Au 膜を備えたシリコン) への PAL オリゴペプチドの吸着 [(v) 図に示されている]。吸着したオリゴペプチドに SiO₂ ナノ粒子を付着させた。図 (i) 及び (ii) の L-PAL、(iii) 及び (iv) の D-PAL は、上下に磁化された基板上に 2 秒間吸着された。図 (v) は、(i) から (iv) に示したナノ粒子の吸着密度を、外部磁場を印加した場合の Au への吸着密度（赤いバー）と比較したもの。両方向矢印はエラーバーを表す。誤差は、10 個のサンプルのそれぞれで実行された 10 個の測定値の標準偏差であるため、合計 100 個の測定値になる。

(B) 図 (i) は磁化が下向き（赤）または上向き（青）の基板に CD を示さないラセミ PAL 混合物を曝露して得られた PAL のエナンチオ特異的 CD スペクトルを示しています。CD スペクトルは吸着後に得られた。1つのエナンチオマーを特異的に吸着した後、得られた CD スペクトルは、反対のエナンチオマーの存在を明確に示している。線幅は結果の不確実性を反映している。図 (ii) は、比較のために提供された純粋なエナンチオマーの CD スペクトルを示している。

1.2.2 二本鎖 DNA 電気伝導実験

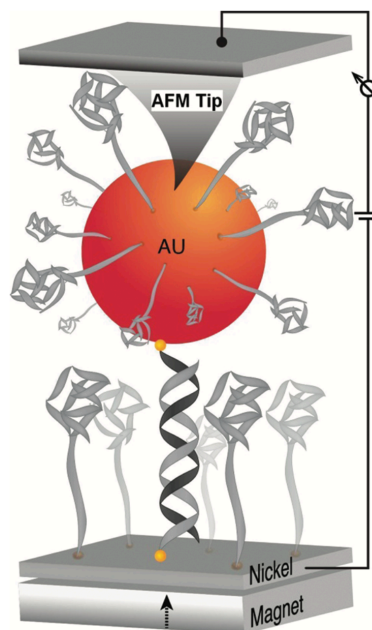


図 1.2: 実験模式図

この実験装置では、単鎖 DNA(ssDNA) で構成される自己組織化単分子層 (SAM) がニッケル (Ni) 基板に吸着されている。金ナノ粒子上の ssDNA が SAM と相補的である場合、2 本の鎖がハイブリダイズして、ナノ粒子-dsDNA-ニッケル複合体を形成する。結果として、dsDNA オリゴマーは一端がニッケル表面 (下部電極) に、もう一端が金ナノ粒子 (上部電極) に化学的に結合されている。ニッケル基板の下にある永久磁石は、その正極または負極がニッケル基板に向けて配置されている。電流はニッケル基板と AFM の先端の間で測定され、電位が $-3V$ から $+3V$ の間で変化する。

各オリゴマー長および各磁場方向の数十の I-V 曲線の平均を取った。計算された dI/dV 曲線と共に、図 1.3(b) にプロットされている。 dI/dV 曲線は、定常のトンネル距離における系の状態密度を定性的に反映する。また、金基板の場合、磁場に関する依存性が観察されない。この効果が単純に外部磁場によるものではなく、ニッケル基板内のスピン配置に依存していることを確認している。

以上の実験 [6] では、二本鎖 DNA オリゴマーを介した伝導のスピン選択性を示し、有機スピンフィルターであることを実証した。この選択性は、室温下で既知の任意のどのシステムよりも高い。スピン依存性の抵抗性は、この効果が単に原子のスピン軌道結合から生じるものではなく、カイラリティ対称性から生じる特性に関連する必要があることを示唆している。この結果は、生物系を通じた電子移動率と伝達速度を決定する際に、スピンの重要性に関して考察することができると考える。

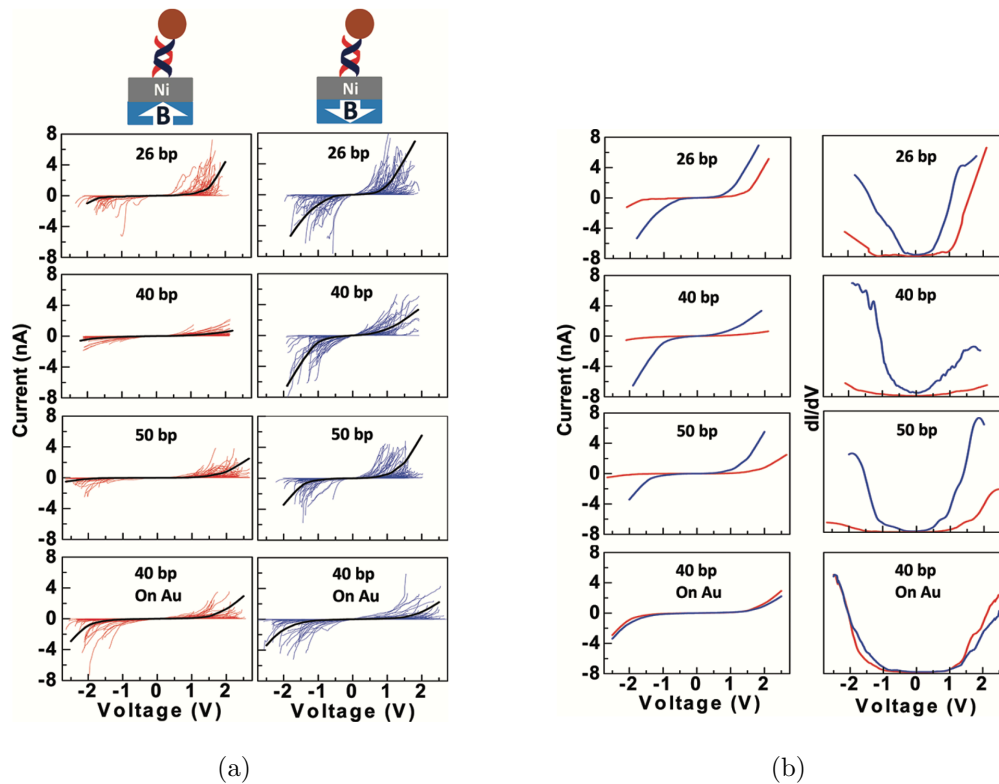


図 1.3: (a) ニッケル上に吸着された 50、40、および 26 塩基対 (bp) の長さの DNA オリゴマーについて、磁石が下向き (右列) または上向き (左列) の場合に得られた電流-電圧曲線。参考のために、金に吸着した 40bp の長さの DNA も示されている。黒い曲線は平均電流を表す。
 (b) 左列：磁場が上向きの場合 (赤) または下向きの場合 (青) に得られた、3 つのオリゴマーの平均電流。右列：磁場が上向きの場合 (赤) または下向きの場合 (青) に基づいて得られた、3 つのオリゴマーの状態密度 dI/dV 。

1.3 Zeeman 効果と Zeeman エネルギー

ゼーマン効果とは、原子が外部磁場でスペクトル線を放出し、分裂して分極する現象を示している。歴史的に、3 つのスペクトル線に分裂する現象が最初に観察され、理論的に説明された。その後、分裂の現象がより複雑なものは説明が難しいため、前者は通常 Zeeman 効果と呼ばれ、原子を電場中に置いた場合のスペクトル線の分裂は Stark 効果効果と呼ばれる。

外部磁場は、原子内の電子や原子核の運動状態 (運動速度、重心周りの運動周期、運動軌道面など) に変化を引き起こす。したがって、原子が電子を失うとき、原子核は依然として元の運動状態を維持し、重心の周りの動きと同じ周期の電磁放射線、いわゆる線形特性線を生成する。つまり、一定の磁場をかけると、原子内の電子の移動状態を変えることで重心周りの核の移動状態が変化し、外部の定磁場がない場合とは異なる周波数の線形スペクトル線が生成される。

スピンに外部磁場を加える場合、スピンの磁気モーメントと磁場の相互作用のために、スピン磁場方向の成分に合わせてエネルギーが分裂する。ここで、Zeeman 分裂と呼ばれる。電子スピンの場合、上向きスピン ($S_z = 1/2$) と下向きのスピン ($S_z = -1/2$) で Zeeman 分裂する。

1.4 スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction, SOI) は、スピン角運動量と軌道角運動量のための量子力学的な相互作用を示す。この現象は、古典物理学からの用語である「スピン」と「軌道」に由来するが、実際には量子力学的な効果を記述している。SOI は、Dirac 方程式で自然に表される。電子の運動が周囲の電磁場を変化させるため、運動する電荷のダイナミクスに関連している。

量子力学の枠組みでは、SOI は通常、準古典的な説明に基づいて理解される。SOI の Hamiltonian は、磁気双極子モーメントと外部磁場の積として表される。この磁気双極子モーメントは、電子のスピンに由来し、外部磁場中での電子の軌道運動によって生じる環状電流によって生成される磁場によって引き起こされる。

Dirac 方程式から考え、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ と同じ形式であり、Hamiltonian は以下のように与えられる。

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc^2\beta \quad (1.1)$$

ここで、エルミート行列 β と α は

$$\beta = \gamma^0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ \sigma^k & 0 \end{pmatrix} = \gamma^0\gamma^k, (k = 1, 2, 3) \quad (1.2)$$

$$\alpha^{12} = \alpha^{22} = \alpha^{32} = \beta^2 = 1, \quad [\alpha^k, \beta]_+ = 0, \quad \beta^2 = 1, \quad [\alpha^k, \alpha^l]_+ = 2\delta_{kl} \quad (1.3)$$

を満たす。ここで、 $[\alpha^i, \alpha^j]_+$ は反交換子 $\alpha^i\alpha^j + \alpha^j\alpha^i$ を表し、 δ_{kl} は Kronecker のデルタ関数である。相対論的量子論から微視的に導出され、一般的にスピン軌道相互作用の Hamiltonian は、

$$H_{SO} = \frac{e\hbar}{4m_e c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) \quad (1.4)$$

である。この式では、 e は電子の電荷、 \hbar は換算プランク定数、 m_e は電子の質量、 c は光速、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{p} は運動量 $\boldsymbol{\sigma}$ は Pauli 行列を表す。

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad (1.5)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

総括すると、SOI は量子力学の重要な現象であり、スピン角運動量と軌道角運動量の相互作用を記述し、原子や固体の多くの性質を理解する上で欠かせない。

1.5 本論文の目的

本論文では、理想気体の場合に、強磁性体表面に吸着したカイラル分子のエナンチオ選択の温度依存性を調査した。有限 p 軌道原子鎖モデルと強磁性体との接合における電子状態を解析するために、通常金属との接合の場合の電子状態も検討する。この研究は、有限 p 軌道原子鎖モデルと超伝導体の接合における電子状態の解析に貢献する可能性があると考えられる。

第2章 計算課程

2.1 有限 p 軌道原子鎖モデルの Hamiltonian

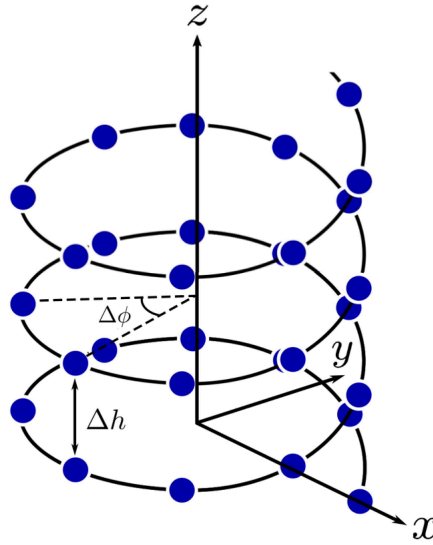


図 2.1: 螺旋構造原子鎖モデル

参考文献 [7] より、ヘリカル原子鎖上の原子の位置 $R(\phi_n)$ は、次のベクトルで定義される。

$$R(\phi_n) = \left[R \cos(\phi_n), R \sin(p\phi_n), \frac{\Delta h \phi_n}{2\pi} \right] \quad (2.1)$$

ここで、 R は半径、 n はサイト番号、 Δh はピッチ、 $\phi_n = n\Delta\phi$ は z 軸の周りの回転角を表し、 $p = +1$ 、 $p = -1$ は右巻きまたは左巻き螺旋を示す。ヘリックスは正規化された振率 τ と曲率 κ によって特徴付けられる。

$$\tau = \frac{p\Delta h/(2\pi)}{\sqrt{pR^2 + (\Delta h/(2\pi))^2}} \quad (2.2)$$

ここで、 $\Delta\phi = 2\pi/N$ であり、 N は単位格子中の原子の数である。

ヘリカル原子鎖の Hamiltonian H は次のように与えられる。

$$H_0 = \sum_{n=1}^{MN} \left[-\tilde{c}_{n+1}^\dagger J \otimes \sigma_0 \tilde{c}_n + \text{H.c.} + \Delta_{so} \tilde{c}_n^\dagger \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tilde{c}_n + K_t \tilde{c}_n^\dagger \left(\frac{\mathbf{t}(\phi_n) \cdot \mathbf{L}}{2} \right)^2 \otimes \sigma_0 \tilde{c}_n \right] \quad (2.3)$$

ここで、 M は単位格子の数、 σ_0 はスピン空間の 2×2 単位行列、 J は結合定数、 Δ_{so} はスピン軌道結合の強度、 K_t は曲率誘起結合の強度、 \tilde{c}_n は生成演算子、 $\mathbf{t}(\phi_n)$ は ϕ_n に依存するベクトル、

$\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$ は角運動量演算子を表す。

$$L_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad L_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

最も近い隣接原子間の電子のホッピングは

$$H_{hop} = \sum_{n=1}^{MN} -\tilde{c}_{n+1}^\dagger J \otimes \sigma_0 \tilde{c}_n + \text{H.c.} \quad (2.5)$$

である。 H_{hop} における行列 J は、3 つの実数 J 、 α 、および φ によってパラメータ化される。

$$J = J \begin{pmatrix} \alpha \cos(p\varphi) & -\alpha \sin(p\varphi) & 0 \\ \alpha \sin(p\varphi) & \alpha \cos(p\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$\Delta_{so} \tilde{c}_n^\dagger \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tilde{c}_n$ は原子内のスピン軌道相互作用を表し、 $K_t \tilde{c}_n^\dagger \left(\frac{\mathbf{t}(\phi_n) \cdot \mathbf{L}}{2} \right)^2 \otimes \sigma_0 \tilde{c}_n$ は螺旋構造のカイラル分子を特徴付ける結晶場を示している。

$$\mathbf{t}(\phi_n) = [-\kappa \sin(\phi_n), p\kappa \cos(\phi_n), |\tau|] \quad (2.7)$$

2.2 通常金属接合の Hamiltonian

通常金属の単位格子の数を M' として、Hamiltonian は以下ようになる。

$$H' = \sum_{n=1}^{M'N} -\tilde{c}_{n+1}^\dagger J \otimes \sigma_0 \tilde{c}_n + \text{H.c.} \quad (2.8)$$

磁性基板が原子鎖の最初のサイトに Zeeman 磁場 B を誘起すると仮定する。これより Hamiltonian が以下のように変化する。

$$H' = \sum_{n=1}^{M'N} \left[\mu_B B \tilde{c}_n^\dagger \sigma_x \tilde{c}_n - \tilde{c}_{n+1}^\dagger J \otimes \sigma_0 \tilde{c}_n + \text{H.c.} \right] \quad (2.9)$$

よって、通常金属と有限 p 軌道原子鎖接合後、系全体の Hamiltonian は

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H' \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

である。ここで、0 はゼロ行列を表す。

2.3 エッジ状態と吸着エネルギー

参考文献 [4] で、DNA 分子の単純なトイモデル、スピン軌道相互作用を伴う 2 軌道強結合モデルに基づいて、2 末端 2 軌道スピンフィルター効果が実証された。さらに、このモデルは、DNA 分子の端で反対方向を指す 2 つの局所的なスピンをホストしていることが判明した (図 2.2)。

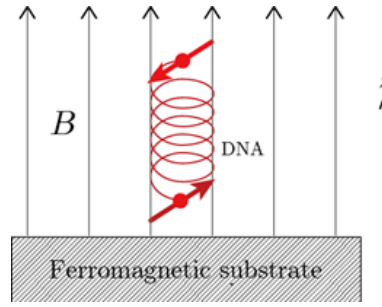


図 2.2: 強磁性体に吸着した DNA 分子の模式図。DNA 分子の端に反対方向を指す 2 つの局在スピンの形成される。

参考文献 [3] で、強磁性薄膜上でのカイラル分子の吸収は、分子のカイラリティに依存することが実験的に実証された。以下では、参考文献 [4] の調査結果に基づき、参考文献 [3] の実験結果を分析する。

強磁性薄膜は、図 2.1 に示すように、表面に垂直な均一な磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ を生成すると仮定する。表面に取り付けられたエッジでの 2 つのスピ $2\mathbf{s} = \hbar\boldsymbol{\sigma}$ に関連するゼーマンエネルギーは次のとおりである。

$$E(\theta) = \frac{2\beta_B}{\hbar} (2\mathbf{s}) \cdot \mathbf{B} = 2\beta_B B \cos \theta \quad (2.11)$$

ここで、 θ はスピンの方向と磁場の間の角度である。ここでボーア磁子 β_B は、

$$\beta_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24} [\text{Am}^2] \quad (2.12)$$

ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの。通常、電界の強さは約 $0.1\text{T} = 0.1\text{Vs/m}^2$ である。したがって、

$$E(\theta) \approx 1.85 \times 10^{-24} \cos \theta [\text{J}] = 11.6 \cos \theta [\mu\text{eV}] = 134 \cos \theta [\text{mK}] \quad (2.13)$$

以下では、右手の分子を D（ラテン語の「dexter」にちなんで名付けられた）分子と呼び、左手の分子を L（ラテン語の「laevus」にちなんで名付けられた）分子と呼ぶ。D 及び L 分子のエネルギーは $-\Delta_D = E(\theta)$ となる。以下では、最大ゼーマンエネルギー $\theta = 0$ ので、 $\Delta_D = -\Delta_L$ と仮定する。

2.4 DNA 分子の吸着

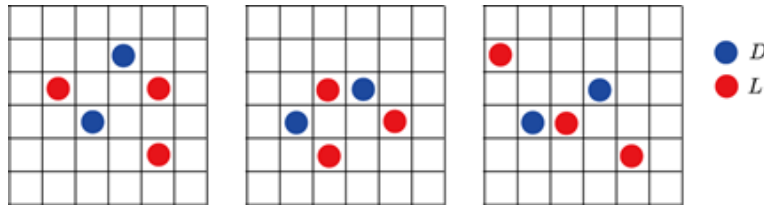


図 2.3: 吸着されたカイラル分子の可能な構成

強磁性体表面に付着したカイラル分子（DNA 分子）の基底分配関数を計算する。左右のカイラリティを持つ DNA 分子の吸着エネルギーは $E = -\Delta_D$ と $E = -\Delta_L$ である。吸着した DNA

分子は、強磁性体の表面上で一辺の長さが a の正方形を占めると仮定する。また、吸着分子間に相互作用がないと仮定する。統計力学では、大分配関数は次のように定義される。

$$Z = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \quad (2.14)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャルである。 j は、吸着分子のすべての可能な構成を指定する。 $\beta = 1/(kT)$ は逆温度、 k はボルツマン定数。吸着分子の平均数は次のように計算される。

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln Z = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \quad (2.15)$$

$N = m_D + m_L$ 分子が表面に吸着していると仮定する。ここで、 m_D と m_L は、左右のカイラリティを持つ分子の数である。図 2.2 のように、表面に吸着したカイラル分子の 3 つの可能な構成を示している。各構成の総エネルギーは、 $E = -\Delta_D m_D - \Delta_L m_L$ となる。表面に M 個の正方形がある場合、つまり面積が $M \times a \times a$ の場合、 $\frac{M!}{m_D! m_L! (M - m_D - m_L)!}$ 個の構成がある。次に、大分配関数は次のようになる。

$$Z = \sum_{m_L=0}^M \sum_{m_D=0}^{M-m_L} \frac{M!}{m_D! m_L! (M - m_D - m_L)!} e^{-\beta(-\Delta_D m_D - \mu_D m_D)} \times e^{-\beta(-\Delta_L m_L - \mu_L m_L)} \quad (2.16)$$

ここでは、 D および L カイラル分子の化学ポテンシャルを明らかになった。次に、多項定理 (付録 A) を利用することにより、次のようになる。

$$Z = (1 + e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} + e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)})^M \quad (2.17)$$

2 つのカイラル分子の密度は次のとおりとなった。

$$\rho_D = \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu_D)} \ln Z = \frac{\langle N_D \rangle}{M} = \frac{e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)}}{1 + e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} + e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}} \quad (2.18)$$

$$\rho_L = \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu_L)} \ln Z = \frac{\langle N_L \rangle}{M} = \frac{e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}}{1 + e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} + e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}} \quad (2.19)$$

以上より、

$$\rho_D + \rho_L = \frac{e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} + e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}}{1 + e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} + e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}} \quad (2.20)$$

$$\rho_D - \rho_L = \frac{e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} - e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}}{1 + e^{\beta(\Delta_D + \mu_D)} + e^{\beta(\Delta_L + \mu_L)}} \quad (2.21)$$

以下では、 D 分子と L 分子の化学ポテンシャルが同じ値 $\mu_D = \mu_L = \mu$ を取ると仮定する。化学ポテンシャルはギブズの自由エネルギー $\mu = G/N$ に関連している。ここで、

$$G(P) = \int^P dPV \quad (2.22)$$

理想気体の場合、状態方程式 $V = NkT/P$ を使用すると、化学ポテンシャルは圧力 P に次のように関連付けられる。

$$\alpha = e^{\beta\mu} = \frac{P(\mu)}{P(\mu=0)} \quad (2.23)$$

第3章 結果と議論

3.1 CISS 効果におけるエナンチオマー分離の温度依存性

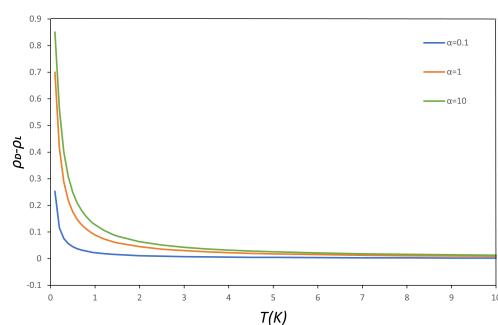


図 3.1: 強磁性体表面に吸着した D 分子と L 分子の密度差の温度依存性

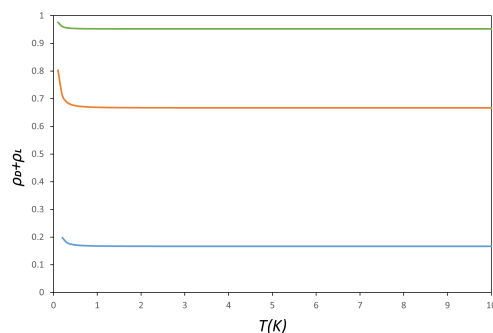


図 3.2: 強磁性体表面に吸着した D 分子と L 分子の密度和の温度依存性

図 3.1 では、さまざまな化学ポテンシャル $\alpha = e^{\beta\mu_D} = e^{\beta\mu_L}$ に対する D 分子と L 分子の密度の差の温度依存性を示している。約 0.5K の非常に低い温度では、80 % の有限差分、つまり強磁性基板によるエナンチオ選択性が観察される。 α が大きいほど差が大きくなることがわかった。

図 3.2 からわかるように、すでに $\alpha = 10$ では、強磁性体表面に吸着した分子の密度は飽和している。エナンチオ選択性は、低温および大きな化学ポテンシャルで向上することが観察された。だが、エナンチオ選択的吸着は室温で観察されるため、この理論は実験を完全には説明していないと考える。

3.2 通常金属接合時の電子状態

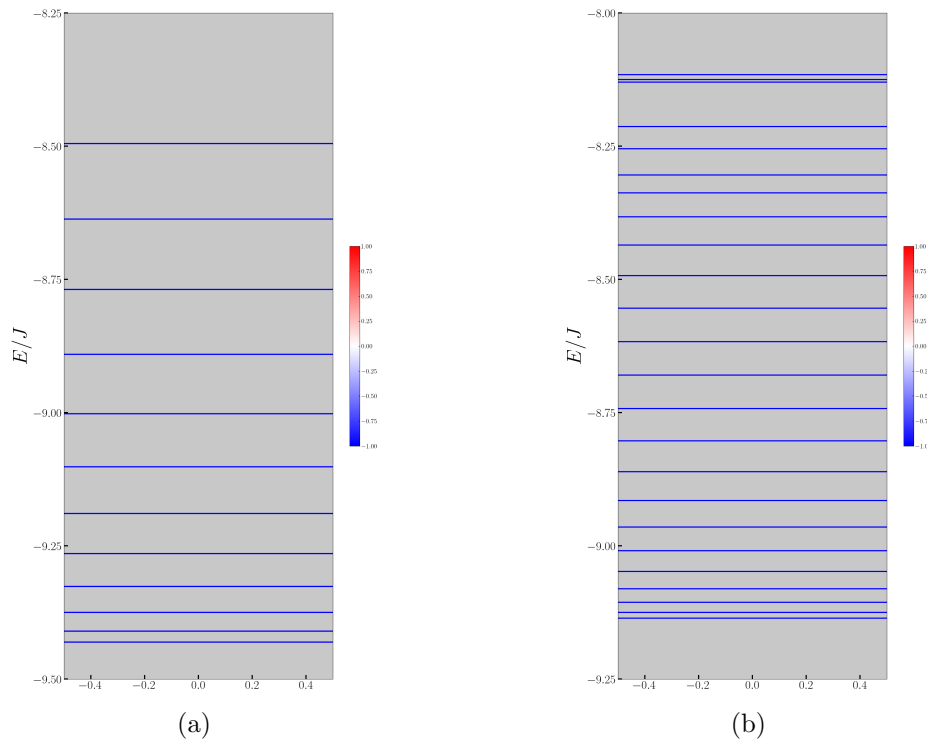


図 3.3: (a) 磁場がない時のエネルギーバンド (b) 最初端に磁場を誘起する時のエネルギーバンド

磁性基板が原子鎖の最初のサイトに磁場 $B=1[\text{T}]$ を誘起しない場合、螺旋原子鎖と通常金属を接合後のエネルギーバンドは図 3.3 のように示している。また、螺旋構造の左手系と右手系によるエネルギーの変化を図 3.4 で表す。それらのエネルギー固有値の差の合計 (図 3.4(b)) は約 -4.5408×10^{-14} である。エネルギーの変化は微小のため、期待していた結果ではないと考える。

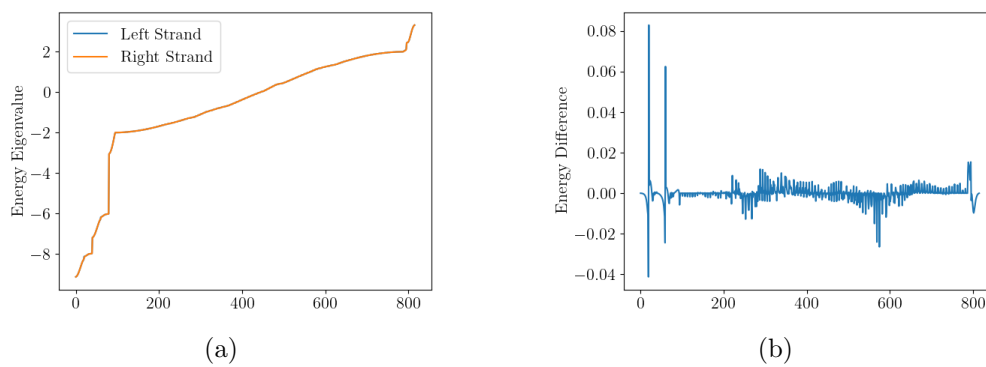


図 3.4: (a) 左手系 ($p=-1$) と右手系 ($p=1$) のエネルギー固有値
(b) 左手系と右手系のエネルギー固有値の差

付録 A: 多項定理

任意の正整数 n と任意の非負整数 t に対して、多項公式 (multinomial formula) は n -項和の任意の t -冪が展開されることを次のように示すものである。

$$(x_1 + x_2 + \cdots + x_t)^n = \sum_{n_i \geq 0, n_1 + n_2 + \cdots + n_t = n} \binom{n}{n_1, n_2, \dots, n_t} \prod_{1 \leq i \leq t} x_i^{n_i} \quad (3.1)$$

ただし、係数

$$\binom{n}{n_1, n_2, \dots, n_t} = \frac{n!}{n_1! n_2! \cdots n_t!} \quad (3.2)$$

は多項係数である。

ここで、 n_1, n_2, \dots, n_t は非負整数であり、 $n_1 + n_2 + \cdots + n_t = n$ を満たしている。

多項係数の Pascal 公式は

$$\binom{n}{n_1, n_2, \dots, n_t} = \binom{n-1}{n_1-1, n_2, \dots, n_t} + \binom{n-1}{n_1, n_2-1, \dots, n_t} + \cdots + \binom{n-1}{n_1, n_2, \dots, n_t-1} \quad (3.3)$$

である。

$n = 2$ のとき、主張は二項定理に帰着される。多重添字記法を用いると、定理の主張は以下のよう
に短く書ける。

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k y^{n-k} \quad (3.4)$$

ここで、 x と y は任意の実数である。

以上より、式 (2.16) まで計算できるようになった。

付録B:Pythonコード

3.3 通常金属接合のHamiltonian

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 from matplotlib import rc
3 import numpy as np
4 from matplotlib.collections import LineCollection
5 from matplotlib.colors import ListedColormap, BoundaryNorm
6 import matplotlib.cm as cm
7 import math
8 from matplotlib.backends.backend_pdf import PdfPages
9 import time
10
11 def setprop():
12     rc('font', **{'family': 'serif', 'serif': ['times new roman']})
13     rc('font', weight = 'bold')
14     rc('text', usetex=True)
15     rc('font', size = 16)
16     rc('xtick', labelsizes = 16)
17     rc('ytick', labelsizes = 16)
18     rc('axes', labelsizes = 16)
19     rc('figure', autolayout = False)
20     rc('figure.subplot', hspace=0.3)
21 setprop()
22
23 def cline(x,y,c):
24     points = np.array([x, y]).T.reshape(-1, 1, 2)
25     segments = np.concatenate([points[:-1], points[1:]], axis=1)
26     norm = plt.Normalize(-1,1)
27     lc = LineCollection(segments, cmap=cm.bwr, norm=norm)
28     lc.set_array(c)
29     lc.set_linewidth(3)
30     plt.gca().add_collection(lc)
31     plt.xlim(x.min(), x.max())
32     plt.ylim(-y.max()-0.1, y.max()+0.1)
33     return lc
34
```



```

35 #通常金属モデル
36 import numpy as np
37 from scipy.linalg import expm
38 import math
39 import matplotlib.pyplot as plt
40
41 m_ = np.linspace(-0.5,0.5,200)
42 lamb_=[]
43 es_=[]
44 L_x = np.array([[0,0,0],
45                 [0,0,-1j],
46                 [0,1j,0]])
47 L_y = np.array([[0,0,1j],
48                 [0,0,0],
49                 [-1j,0,0]])
50 L_z = np.array([[0,-1j,0],
51                 [1j,0,0],
52                 [0,0,0]])
53 S0 = np.array([[1,0],
54                [0,1]])
55 s_x = np.array([[0,1],
56                [1,0]])
57 s_y = np.array([[0,-1j],
58                [1j,0]])
59 s_z = np.array([[1,0],
60                [0,-1]])
61
62 M = 10
63 N = 4
64 q = 1
65 ep = 0
66 J = 1
67 K = 7*J
68 d = 0.2*J
69 De = 0
70 phi = 2*math.pi*q/N
71 p=1 #right-hand
72 #p=-1 #left-hand
73 kap = 1
74 tau = np.sqrt(1-kap**2)
75 t = np.abs(tau)
76 t = 0
77 y = 8

```

```

78 yy = 10
79 j_0 = 1.2
80 #j_0 = 2
81 phiphi = -2*math.pi/N
82 aaa = j_0*math.cos(hiphi)
83 bbb = j_0*math.sin(hiphi)
84 ccc = 1
85 JJ = np.array([[aaa,-bbb,0],[bbb,aaa,0],[0,0,ccc]])
86
87 def tt(x):
88     A = np.zeros((M*N,M*N))
89     A[x-1,x-1] = 1
90     k_ = -kap*math.sin(phi*(x-1))*L_x + p*kap*math.cos(phi*(x-1))*L_y + t*L_z
91     D = np.dot(k_,k_)-np.eye(3)
92     B = np.kron(D,np.eye(2))
93     C = np.kron(A,B)
94     return C
95
96 def nn(x):
97     A = np.zeros((M*N,M*N))
98     A[x-1,x-1] = 1
99     k_ = -math.cos(phi*(x-1))*L_x - p*math.sin(phi*(x-1))*L_y# + t*L_z
100    B = np.kron(k_.dot(k_),np.eye(2))
101    C = np.kron(A,B)
102    return C
103
104 def bb(x):
105     A = np.zeros((M*N,M*N))
106     A[x-1,x-1] = 1
107     k_ = -kap*math.sin(phi*(x-1))*L_x + p*kap*math.cos(phi*(x-1))*L_y + t*L_z
108     l_ = -math.cos(phi*(x-1))*L_x - p*math.sin(phi*(x-1))*L_y# + t*L_z
109     g_ = np.cross(k_,l_)
110     B = np.kron(g_.dot(g_),np.eye(2))
111     C = np.kron(A,B)
112     return C
113
114 ## DNA のハミルトニアン行列
115 def ham_dna():
116
117     ##onsite
118     H_1 = np.kron(np.eye(M*N), np.kron(np.eye(3),np.eye(2)))
119     H_2 = np.kron(np.eye(M*N), (np.kron(L_x,s_x)+np.kron(L_y,s_y)+np.kron(L_z,s_z)))
120     H_3 = sum([ tt(x+1) for x in range(M*N) ])

```

```

121 H_4 = sum([ nn(x+1) for x in range(M*N) ])
122 H_5 = sum([ bb(x+1) for x in range(M*N) ])
123 Hs = ep*H_1 - 2*d*H_2 + K*H_3 + De*(-H_4 + H_5)
124
125 ##hopping
126 H_6 = np.kron(np.eye(M*N,k=-1),np.kron(JJ,np.eye(2)))
127 H_7 = np.conjugate(H_6.T)
128 Hh = -J*(H_6 + H_7)
129 H = Hs + Hh
130
131 #最初端に磁場をかける
132 #theta_ = np.pi/2
133 #phi_ = np.pi/4
134 #H_8 =np.kron(np.eye(M*N),np.kron(np.eye(3),math.sin(theta_)*math.cos(phi_)
135 ##*s_x+math.sin(theta_)*math.sin(phi_)*s_y+math.cos(theta_)*s_z))
136 #H = Hs + Hh + B*H_8
137 return H
138
139 ##通常金属のハミルトニアン行列
140 def ham_normal(n2):
141     H_6 = np.kron(np.eye(n2*N,k=-1),np.kron(JJ,np.eye(2)))
142     H_7 = np.conjugate(H_6.T)
143     Hh = -J*(H_6 + H_7)
144     return Hh
145
146 n2=24
147 H1=ham_dna()
148 H2=ham_normal(n2)
149
150 m =np.zeros((M*N*6+n2*N*6,M*N*6+n2*N*6),dtype=np.complex128)
151 m[0:M*N*6,0:M*N*6]=H1
152 m[M*N*6:M*N*6+n2*N*6,M*N*6:M*N*6+n2*N*6]=H2
153 ev, v = np.linalg.eigh(m)
154 idx = np.argsort(ev)
155 ev = ev[idx]
156 v = v[:,idx]

```

3.4 エネルギー変化

```

1 B=1
2 p=-1
3 n2=24
4 matrix_66 = np.eye(6)*1

```

```

5 m = np.zeros((M*N*6+n2*N*6,M*N*6+n2*N*6), dtype=np.complex128)
6 m[0:M*N*6,0:M*N*6]=ham_dna(p)
7 m[M*N*6:M*N*6+n2*N*6,M*N*6:M*N*6+n2*N*6]=ham_normal(n2,B)
8 m[M*N*6-6:M*N*6, M*N*6:M*N*6+6] = matrix_66
9 m[M*N*6:M*N*6+6, M*N*6-6:M*N*6] = matrix_66.T
10 ev_l, v = np.linalg.eigh(m)
11 idx = np.argsort(ev_l)
12 ev_l = ev_l[idx]
13 v = v[:, idx]
14 #####
15 p=1
16 m = np.zeros((M*N*6+n2*N*6,M*N*6+n2*N*6), dtype=np.complex128)
17 m[0:M*N*6,0:M*N*6]=ham_dna(p)
18 m[M*N*6:M*N*6+n2*N*6,M*N*6:M*N*6+n2*N*6]=ham_normal(n2,B)
19 m[M*N*6-6:M*N*6, M*N*6:M*N*6+6] = matrix_66
20 m[M*N*6:M*N*6+6, M*N*6-6:M*N*6] = matrix_66.T
21 ev_r, v = np.linalg.eigh(m)
22 idx = np.argsort(ev_r)
23 ev_r = ev_r[idx]
24 v = v[:, idx]
25
26 plt.plot(ev_l, label='Left Strand')
27 plt.plot(ev_r, label='Right Strand')
28 plt.ylabel('Energy Eigenvalue')
29 plt.legend()
30 plt.show()
31
32 plt.plot(ev_l - ev_r)
33 plt.ylabel('Energy Difference')
34 plt.show()
35 print( (ev_l-ev_r).sum() )

```

3.5 エネルギーバンド図

```

1 # ハミルトニアン の期待値を計算する関数
2 def calculate_expectation(m, v):
3     expectation_values = []
4     for i in range(v.shape[1]):
5         v_i = v[:, i][:, np.newaxis]
6         expectation_value = np.trace(np.dot(np.dot(v_i.conjugate().T, m), v_i))
7         expectation_values.append(expectation_value)
8     return sum(expectation_values), expectation_values

```

```

9
10 # ハミルトニアン の期待値を計算
11 expectation_values = calculate_expectation(m, v)
12 total_expectation = sum(expectation_values)
13 energy_levels = ev_1
14
15 #colormap
16 fig = plt.figure(figsize=(30,30))
17 plt.subplots_adjust(wspace=0)
18 ax = fig.add_subplot(121)
19 plt.rcParams['xtick.direction'] = 'in'
20 plt.rcParams['ytick.direction'] = 'in'
21
22 expectation_values_2d = np.zeros((len(m_), 6 * N))
23 energy_levels_2d = np.zeros((len(m_), 6 * N))
24 for i in range(6 * N):
25     expectation_values_2d[:, i] = expectation_values[i].real
26     energy_levels_2d[:, i] = energy_levels[i].real
27
28 for i in range(6 * N):
29     x_i = m_
30     y_i = expectation_values_2d[:, i]
31     energy_i = energy_levels_2d[:, i]
32     lc = cline(x_i, y_i, energy_i)
33
34 ax.set_xlim(-0.5, 0.5)
35 plt.xticks(np.arange(-0.50,0.51,step=0.25))
36 ax.set_ylim(-9.50, -8.25)
37 plt.yticks(np.arange(-9.50,-8.25+0.1,step=0.25))
38 ax.set_xlabel('$k/2\pi$', fontsize=50)
39 ax.set_ylabel('$E/J$', fontsize=50)
40 color = (200,200,200)
41 html_color = '#%02X%02X%02X' % (color[0],color[1],color[2])
42 plt.axvspan(m_.min(),m_.max(),color=html_color)
43 plt.tick_params(width = 3, length = 10 , labels=30)
44 fig.colorbar(lc,shrink=0.3)
45 plt.show()

```

参考文献

- [1] B Göhler, V Hamelbeck, TZ Markus, M Kettner, GF Hanne, Zeev Vager, Ron Naaman, and H Zacharias. Spin selectivity in electron transmission through self-assembled monolayers of double-stranded dna. Science, Vol. 331, No. 6019, pp. 894–897, 2011.
- [2] Ron Naaman and David H Waldeck. Chiral-induced spin selectivity effect. The journal of physical chemistry letters, Vol. 3, No. 16, pp. 2178–2187, 2012.
- [3] Koyel Banerjee-Ghosh, Oren Ben Dor, Francesco Tassinari, Eyal Capua, Shira Yochelis, Amir Capua, See-Hun Yang, Stuart SP Parkin, Soumyajit Sarkar, Leeor Kronik, et al. Separation of enantiomers by their enantiospecific interaction with achiral magnetic substrates. Science, Vol. 360, No. 6395, pp. 1331–1334, 2018.
- [4] Yasuhiro Utsumi, Ora Entin-Wohlman, and Amnon Aharony. Spin selectivity through time-reversal symmetric helical junctions. Physical Review B, Vol. 102, No. 3, p. 035445, 2020.
- [5] Naoki Sasao, Hiroki Okada, Yasuhiro Utsumi, Ora Entin-Wohlman, and Amnon Aharony. Spin-current induced mechanical torque in a chiral molecular junction. Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 88, No. 6, p. 064702, 2019.
- [6] Zouti Xie, Tal Z Markus, Sidney R Cohen, Zeev Vager, Rafael Gutierrez, and Ron Naaman. Spin specific electron conduction through dna oligomers. Nano letters, Vol. 11, No. 11, pp. 4652–4655, 2011.
- [7] Takemitsu Kato, Yasuhiro Utsumi, Ora Entin-Wohlman, and Amnon Aharony. Electronic and spin states at edges of finite p-orbital helical atomic chain. The Journal of Chemical Physics, Vol. 159, No. 24, 2023.

謝辞

本研究を作成するにあたり、三重大学工学部物理工学科の物性物理研究室のみなさまに心より感謝いたします。内海裕洋教授は大変お忙しい中にも関わらず、終始熱心なご指導ご鞭撻を賜りました。鳥飼正志教授には、ノートパソコンを貸していただき、研究に重要な支援と便利を提供していただきました。深く感謝申し上げます。同窓生の加藤健晃さんには計算用のプログラムを提供し、たくさんのアドバイスいただき、本当にありがとうございました。