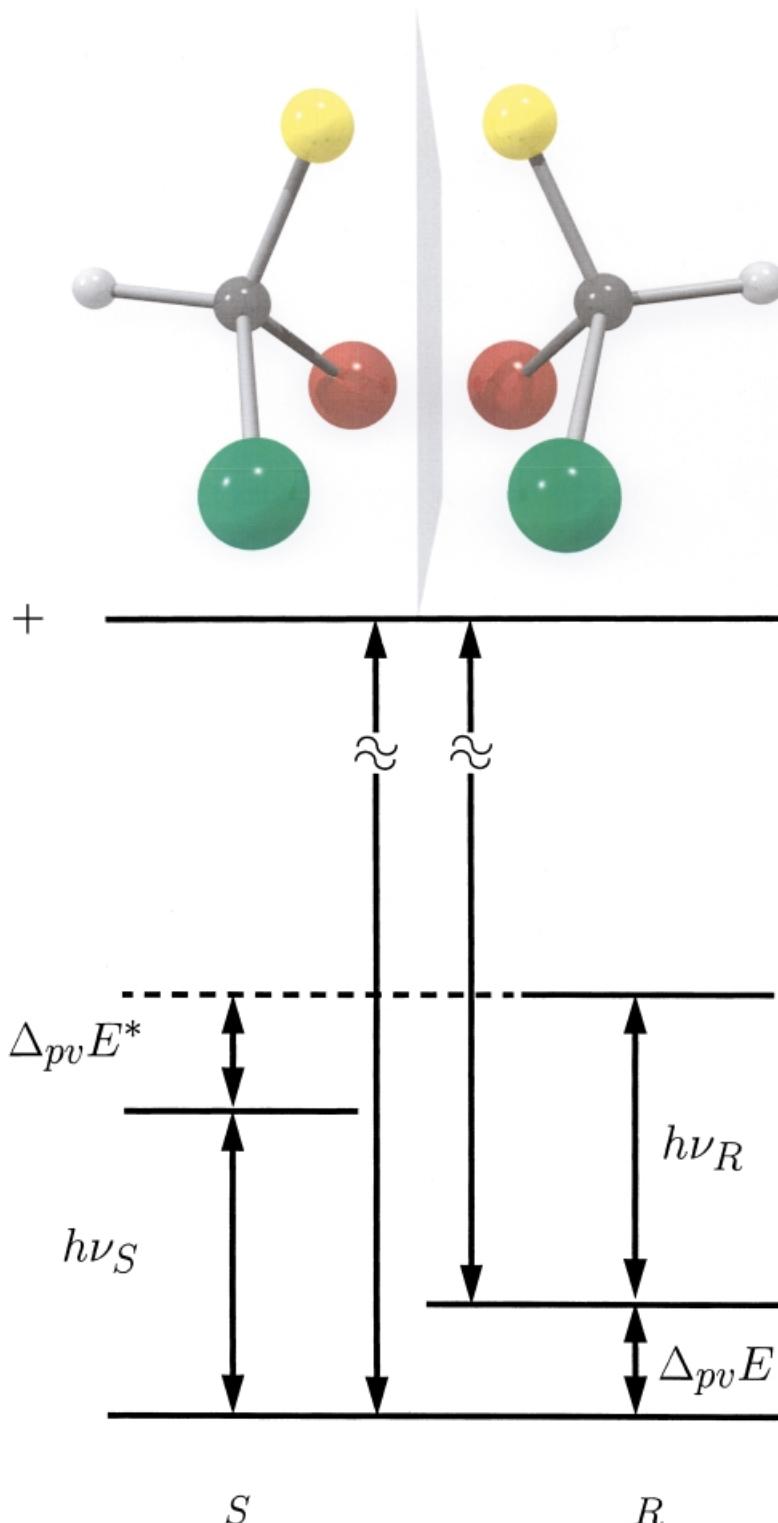


Die Energien von Enantiomeren sind wegen der Paritätssymmetrieverletzung verschieden.



Die Energiedifferenz  $|N_A \Delta_{pv}E| = |\Delta_{pv}H_0^\circ|$  für die Reaktion  $S \rightleftharpoons R$  könnte gemäß dem gezeigten spektroskopischen Schema bestimmt werden. Die theoretische Vorhersage hierfür ist je nach Molekül etwa  $10^{-11} \text{ J mol}^{-1}$ . Wie wichtig ist diese Energiedifferenz für die Chemie? Welche Konsequenzen ergeben sich für Physik und Biologie?

# Wie wichtig ist Paritätsverletzung für die molekulare und biomolekulare Chiralität?

Martin Quack\*

Professor Hans H. Günthard zum 85. Geburtstag gewidmet

Paritätsverletzung führt zu Energiedifferenzen  $\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ = N_A \Delta_{\text{pv}}E$  zwischen Enantiomeren im Bereich von Femtoule bis Picojoule pro Mol. Neue Methoden der elektroschwachen Quantenchemie sagen voraus, dass diese Energiedifferenzen um ein bis zwei Größenordnungen größer sind als

bisher angenommen – aber immer noch sehr klein. Wie können wir derartig kleine Energien messen und was sind die Konsequenzen für unser Verständnis der molekularen Chiralität, der biomolekularen Homochiralität und vielleicht der Grundlagen der Physik? Der Beitrag gibt einige vor-

läufige Antworten auf diese Fragen. Es werden der aktuelle Stand der Theorie und einige der gegenwärtig verfolgten experimentellen Ansätze diskutiert.

**Stichwörter:** Biomolekulare Homochiralität • Chiralität • Paritätsverletzung • Symmetrien der Physik

## 1. Einleitung: Chiralität und fundamentale Symmetrien

Eine kurze, einführende Antwort auf die Frage im Titel dieses Beitrags könnte lauten: Paritätsverletzung ist viel wichtiger – und zwar um Größenordnungen –, als auf der Grundlage der bis vor kurzem allgemein akzeptierten Berechnungen vermutet wurde.<sup>[1, 2]</sup> Die Geschichte dieser bemerkenswerten Entwicklung wird hier kurz zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Konsequenzen für unser Verständnis folgender zwei von uns vor etwas mehr als einem Jahrzehnt diskutierten großen offenen Fragen der Chiralität gegeben.<sup>[1]</sup>

- Was ist der Ursprung der Chiralität im Sinne der Molekülephysik und somit die „Natur“ oder das wesentliche Strukturmerkmal eines chiralen Moleküls oder eines chiralen Stoffes?
- Was ist der Ursprung der (Homo)chiralität in der Molekularbiologie, also der *chiralen Auslese*, die bestimmte Enantiomere bevorzugt (in der Chemie des Lebens, wie wir es kennen)?

Zum Schluss des Beitrags werden wir diese Überlegungen erweitern, indem wir eine vorläufige Antwort auf eine dritte Frage hinzufügen:

3. Kann ein neues experimentelles und theoretisches Verständnis der molekularen Chiralität zum Verständnis der grundlegenden Gesetze der Physik beitragen?

Ziel dieses Beitrags ist nicht, einen vollständigen und enzyklopädischen, technisch detaillierten Überblick über den aktuellen Stand zu vermitteln, was besser in einem umfangreicherem Artikel separat geschieht. Stattdessen soll kurz die Entwicklung der wichtigen Konzepte (und einiger Kontroversen) mit einem Ausblick auch aus der Sicht der gegenwärtigen Forschung dargestellt werden. Die meisten Bemühungen von Chemikern im Arbeitsgebiet der Chiralität gelten heute der enantioselektiven Synthese chiraler Verbindungen und ihren industriellen Anwendungen. Solche Untersuchungen wurden wiederholt ausgezeichnet, kürzlich mit der Nobelpreisvergabe an W. S. Knowles, R. Noyori und K. B. Sharpless im Jahr 2001.<sup>[3]</sup> Andere wichtige Fragen der Chemie betreffen die Analyse von Struktur und Zusammensetzung komplexer chiraler Verbindungen – zum Beispiel durch kristallographische oder spektroskopische Techniken – oder aber komplexe Probleme in der Beschreibung und Nomenklatur chiraler Verbindungen (siehe Lit. [4, 5] für Beispiele). In der Tat spielt Chiralitätsforschung eine wesentliche Rolle in vielen chemischen Instituten weltweit, und das ETH-Chemiedepartement ist nur ein Beispiel unter vielen (gut zusammengefasst in Lit. [6]).

Doch nicht nur für solche klassischen „chemischen“ Fragestellungen ist die molekulare Chiralität wichtig, sondern auch für die Grundlagen der Physik, besonders für die

[\*] Prof. M. Quack  
ETH Zürich  
Laboratorium für Physikalische Chemie  
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)  
E-mail: Martin@Quack.CH

zugrunde liegenden Symmetrien physikalischer Gesetze. Dies wurde schon vor 150 Jahren von Louis Pasteur, dem Entdecker der molekularen Chiralität, sehr allgemein angesprochen.<sup>[7]</sup>

Genauer benutzt van't Hoff in einer frühen Diskussion der von ihm<sup>[8]</sup> und J. A. Le Bel eingeführten stereochemischen Konzepte ausdrücklich die „exakte mechanische Symmetrie“ zwischen Enantiomeren als Argument dafür (hier zitiert in moderner Schreibweise), dass die Standard-Gibbs-Energie  $\Delta_R G^\circ$ , die Enthalpie  $\Delta_R H^\circ$  und die Entropie  $\Delta_R S^\circ$  einer Isomerisierungsreaktion zwischen *R*- und *S*-Enantiomeren eines chiralen Moleküls alle exakt gleich null bei allen Temperaturen sein müssen [Gl. (1) und (2), einschließlich 0 K mit  $\Delta_R H_0^\circ$ ] und damit die Gleichgewichtskonstante *K* exakt gleich eins sein muss [Gl. (3)].

$$R \rightleftharpoons S \quad \Delta_R H_0^\circ \quad (1)$$

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T\Delta_R S^\circ \quad (2)$$

$$K = \exp(-\Delta_R G^\circ/RT) \quad (3)$$

Dieser logische Gedankengang führt von einer fundamentalen physikalischen Symmetrie zu einem chemischen Ergebnis: *K* = 1. In heutiger Sprechweise geht es um die Invarianz der mechanischen Gesetze der Molekülbewegung unter der Operation der Rauminvolution, die von einem links- zu einem rechtshändigen Koordinatensystem führt (d.h. Ersatz aller Teilchenkoordinaten gemäß  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$ ,  $z \rightarrow -z$ ; Abbildung 1). Eine solche Symmetrie [und damit in der Chemie die Beziehungen (1)–(3)] ist in fundamentaler Weise mit unserem Verständnis von „beobachtbaren“ und „nicht beobachtbaren“ Größen in der Natur verbunden. Wenn die exakte Symmetrie vorhanden ist, dann ist die absolute Händigkeit nicht beobachtbar (nur die relative Händigkeit enantiomerer Objekte ist beobachtbar). Mit den Worten von Einstein lautet diese Aussage: „*Es gibt also zweierlei kartesische Koordinaten-*

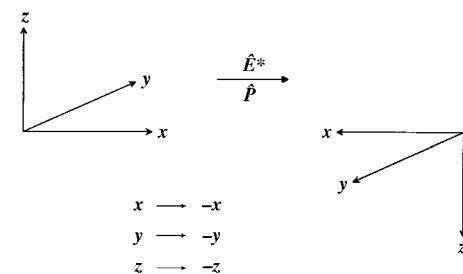


Abb. 1. Die Symmetrieeoperation der Rauminvolution  $\hat{E}^*$  oder  $\hat{P}$  transformiert ein rechtshändiges Koordinatensystem (links) in ein linkshändiges System (rechts). In der elektroschwachen Quantenchemie ist die Symmetrie unter der Operation der Rauminvolution nicht vorhanden. Durch Drehung des Koordinatensystems auf der rechten Seite um  $180^\circ$  um die *x*-Achse kann man die äquivalente Standard-„Spiegelbild“-Beziehung dieser Koordinatensysteme als enantiomere Strukturen zeigen.

systeme, welche man als „Rechtssysteme“ und „Linkssysteme“ bezeichnet. Der Unterschied zwischen beiden ist jedem Physiker und Ingenieur geläufig. Interessant ist, dass man Rechtssysteme bzw. Linkssysteme an sich nicht geometrisch definieren kann, wohl aber die Gegensätzlichkeit beider Typen.“<sup>[9]</sup>

Chemiker könnten überprüfen, ob diese Symmetrie tatsächlich vorliegt, z.B. durch hochpräzise Messung der Gleichgewichtskonstanten. Wenn *K* mit hoher experimenteller Sicherheit systematisch von 1 abweiche, wäre die Verletzung der Symmetrie experimentell bewiesen und somit die absolute Händigkeit beobachtbar. Es sollte hier vielleicht betont werden, dass die Bestimmung der konventionellen „absoluten Konfiguration“ im chemischen Sinne nicht eine Bestimmung der absoluten Händigkeit des Raumes ist, deren Bedeutung auf einer grundlegenden Ebene zu finden ist. Die Symmetrievergleichung gilt sowohl in der klassischen Mechanik als auch in der Quantenmechanik. Allerdings gibt es bei Einzelmessungen statistische Abweichungen vom Wert *K* = 1.

Martin Quack studierte in Darmstadt, Grenoble und Göttingen Chemie. 1971 erhielt er sein Chemie-Diplom von der Universität Göttingen mit einer Arbeit über hochauflösende Fluoreszenzspektroskopie, die er bei Manfred Stockburger und Albert Weller an den Max-Planck-Instituten für Spektroskopie und für Biophysikalische Chemie durchgeführt hatte. Er promovierte 1975 mit einer Arbeit über Reaktionskinetik bei Jürgen Troe an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 1976/77 war er als Max Kade Fellow bei William H. Miller an der University of California at Berkeley; 1978 habilitierte er sich in Göttingen für Physikalische Chemie mit einer Arbeit über IR-Vielphotonenanregung und Laserchemie. Er war Privatdozent und später Professor (C2) an der Universität Göttingen bis 1982. 1982/83 war er als Professor (C4) an der Universität Bonn, und seit 1983 ist er Ordinarius für Physikalische Chemie an der ETH Zürich. Die Chemie mit ihren gelegentlich drastischen Umwandlungen durch die Prozesse der molekularen Kinetik, Spektroskopie und die Symmetrien der Natur als Grundlage von Erhaltungssätzen sowie ihre Verletzungen sind seine wissenschaftlichen Hobbies schon seit der Schulzeit. Für Arbeiten zu diesen Themen wurde er mehrfach ausgezeichnet, zum Beispiel mit dem Dozentenstipendium, dem Nernst-Haber-Bodenstein-Preis, dem Otto-Klung-Preis, dem Paracelsus-Preis und dem Otto-Bayer-Preis. Er war Hinshelwood Lecturer und Christensen Fellow (Oxford, 1988), wurde 1990 zum Fellow der American Physical Society, 1998 zum Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina und 1999 zum Mitglied der Berlin-Brandenburgischen (vormals Preußischen) Akademie der Wissenschaften gewählt. Er ist Mitglied des Vorstandes der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft sowie Mitglied weiterer wissenschaftlicher Gesellschaften.



## 2. Hunds quantenmechanische Behandlung der Stereomutation chiraler Moleküle durch den Tunneleffekt mit Paritätserhaltung (1927)

Im Jahr 1927 diskutierte F. Hund<sup>[10]</sup> im Rahmen der Quantenmechanik, dass mit der Invarianz des molekularen Hamilton-Operators  $\hat{H}$  unter Rauminvolution  $\hat{P}$ , die in der Vertauschungsrelation (4) zum Ausdruck kommt, die Energiedifferenz  $\chi_+$  und  $\chi_-$  von chiralen Molekülen eine

$$\hat{P}\hat{H}=\hat{H}\hat{P} \quad (4)$$

wohldefinierte positive oder negative Parität  $\Pi$  haben (die Eigenwerte von  $\hat{P}$  sind  $\Pi=\pm 1$ ). Sie sollten also über beide Enantiomere Strukturen delokalisiert sein. Diese Quantenzahl Parität bleibt erhalten, sie ist eine Konstante der Bewegung, die sich aus der fundamentalen Symmetrie ergibt (Paritätserhaltung). Die Beobachtung stabiler *R*- und *S*-Enantiomere chiraler Moleküle erklärte Hund damit, dass lokalisierte Wellenfunktionen durch Superpositionen von Paritätseigenzuständen erzeugt werden können [Gl. (5) und (6)]. Diese lokalisierten Wellenfunktionen befinden sich bei

$$\sigma=(\chi_+-\chi_-)/\sqrt{2} \quad (5)$$

$$\rho=(\chi_++\chi_-)/\sqrt{2} \quad (6)$$

tiefen Energien in den Mulden des niedrigsten Potentials, das schematisch im oberen Teil von Abbildung 2 gezeigt ist. Sie bewegen sich periodisch von einer Mulde zur anderen, d.h. von *R*- zu *S*-Strukturen und zurück. Dies geschieht sogar bei niedriger Energie, d.h. wesentlich unter dem Maximum der Barriere zur Stereomutation in diesem Potential, in einer Zeit, die der halben Periode der Bewegung entspricht [Gl. (7)], wobei  $\Delta E_{\pm}=E_--E_+$  die Energiedifferenz zwischen den Energiedifferenzwellenfunktionen wohldefinierter Parität ist. Die Möglichkeit eines solchen Prozesses in der Quantenmechanik wurde bildlich als „Tunnelprozess“ beschrieben.

$$\tau_{RS}=h/(2\Delta E_{\pm}) \quad (7)$$

Hunds Behandlung chiraler Moleküle scheint tatsächlich die historische Entdeckung und erste Anwendung des wichtigen Tunneleffekts in der Chemie und Physik zu sein, nur ein Jahr nach Schrödingers berühmter Veröffentlichung über die Wellenmechanik im Jahr 1926 und nicht einmal zwei Jahre nach Heisenbergs Formulierung der Quantenmechanik. So führte die sorgfältige Untersuchung eines stereochemischen Problems im Rahmen der damals neuen Quantenmechanik zur Entdeckung dieses wichtigen physikalischen Phänomens, dessen 75. Jahrestag auf den 28. Mai 2002 datiert werden kann. Physiklehrbücher schreiben häufig die Entdeckung des Tunneleffekts einer späteren Veröffentlichung Gamows über den  $\alpha$ -Zerfall der Atomkerne<sup>[11]</sup> zu.

Für typische tetraedrische van't Hoff-Strukturen chiraler Moleküle schätzte Hund Tunnelzeiten von Millionen von Jahren ab, was sofort die Stabilität der Enantiomere erklärt (eine kritische Diskussion dieser quantitativen Abschätzungen findet sich in Lit. [12]). Das qualitative Verständnis der Chiralität schien wieder innerhalb dieser Betrachtungsweise

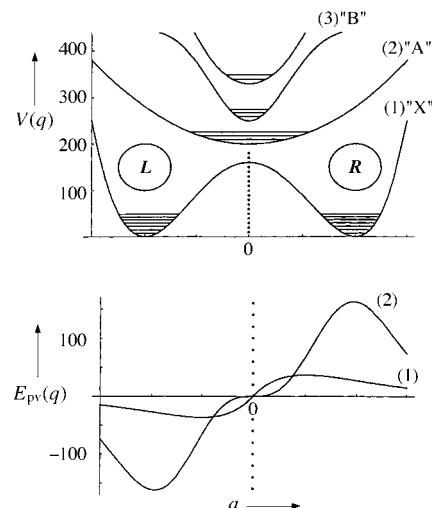


Abb. 2. Allgemeine Veranschaulichung der paritätserhaltenen und paritätsverletzenden molekularen Potentiale (nach Lit. [2]). Oben: Potentiale  $V(q)$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] des Born-Oppenheimer-Typs oder möglicherweise noch allgemeinere effektive Potentiale von Grund- und angeregten Zuständen, welche exakt inversionssymmetrisch (d.h. symmetrisch unter  $q \rightarrow -q$ ) sind und daher diesen Raum in einen linkshändigen (*L*) und rechtshändigen (*R*) Teil trennen – in diesem Beispiel mit der allgemeinen Notation (die Standardkonvention kann *L*- mit *S*- und *R*- mit *R*-Enantiomeren oder *L*- mit *M*- und *R*- mit *P*-Enantiomeren mit helikaler Chiralität verknüpfen, wobei dies ziemlich willkürlich ist). Das Grundzustandspotential hat hier eine chirale, die Potentiale der angeregten Zustände haben achirale Gleichgewichtsgeometrien. Unten: die kleinen paritätsverletzenden effektiven Potentiale  $E_{pv}(q)$  [ $\text{fJ mol}^{-1}$ ] für die zwei unteren Zustände (schematisch). Diese sollten nicht naiv als Zusätze zum Born-Oppenheimer-Potential interpretiert werden, sondern als effektive Potentiale einer anderen Symmetrie (antisymmetrisch unter  $q \rightarrow -q$ ) von einer sehr unterschiedlichen, sehr kleinen Größenordnung. Neue Arbeiten in der elektroschwachen Quantenchemie haben gezeigt, dass diese antisymmetrischen Potentiale Größenordnungen größer sind als früher angenommen.<sup>[1, 2]</sup>

unter Einbeziehung der Rauminvolutionssymmetrie abgeschlossen. Damals wurde die Überzeugung geäußert, dass die zugrunde liegenden physikalischen Gesetze für die gesamte Chemie bekannt seien.<sup>[13]</sup> Dies stellte sich später im Hinblick auf die Chiralität als falsch heraus. Während sich somit die molekulare Chiralität in der Chemie in einer ersten Stufe als fruchtbar bei der Einführung eines fundamentalen physikalischen Konzepts erwies, welches später als Tunneleffekt in der Kern- und Hochenergiephysik und anderswo genutzt wurde, ergab sich die nächste wichtige Entwicklung zur Chiralität etwa drei Jahrzehnte später ausgehend von der Atom- und Kernphysik.

## 3. Die Entdeckung der Paritätsverletzung und ihre Beziehung zur molekularen Chiralität

Im Jahr 1956 wiesen Lee und Yang in einer Diskussion der bis dahin verfügbaren Experimente darauf hin, dass es in der Tat keinen guten Beweis für die Erhaltung der Parität und somit der zugrunde liegenden Rauminvolutionssymmetrie beim  $\beta$ -Zerfall von Kernen gab.<sup>[14]</sup> Die hierauf folgende experimentelle Überprüfung führte schnell zum Nachweis der Paritätsverletzung.<sup>[15]</sup> Vielen Physikern widerstrebt es sehr, die Entfernung dieser Symmetrie aus ihren Theorien zu

akzeptieren, und von Wolfgang Pauli sagt man, er habe, als der Vorschlag einer Paritätsverletzung aufkam, große Mengen Champagner dagegen gewettet. Gleichermassen wurde in den Nachrichten der American Physical Society im Dezember 2001 berichtet, dass Richard Feynman seinerzeit die Idee der Paritätsverletzung als „unlikely, but possible, and a very exciting possibility“ betrachtete. Er wetzte mit einem Freund um 50 Dollar, dass die Parität nicht verletzt werden würde. Feynman verlor die Wette, und der experimentelle Beweis der Paritätsverletzung erfolgte rasch und vollständig.

Das Konzept wurde auch ziemlich schnell auf die molekulare Chiralität übertragen. Während man vereinzelte frühe Bemerkungen zur Bedeutung der Paritätsverletzung für die molekulare Chiralität finden kann (bei Wigner und anderen), war es Yamagata im Jahr 1966, der klar die möglichen Konsequenzen sowohl für die molekulare Chiralität als auch für die biomolekulare Homochiralität formulierte.<sup>[16]</sup> Er zeigte, dass die Paritätsverletzung eine kleine Energiedifferenz zwischen Enantiomeren zur Folge haben sollte, und somit erhalten wir in Gleichung (8) eine paritätsverletzende

$$\Delta_R H_0^\circ = \Delta_{pv} H_0^\circ = N_A \Delta_{pv} E \quad (8)$$

Energiedifferenz. Des Weiteren diskutierte er mögliche kinetische Konsequenzen innerhalb eines einfachen kinetischen Modells für die Entwicklung der Homochiralität bei der Entstehung von Biopolymeren mit Monomereinheiten aus verschiedenen Familien monomerer Enantiomere (*R* und *S*). In einem abschließenden Satz macht er mit dem berühmten Wortspiel von „Zufall und Notwendigkeit“ korrekt auf die qualitativen prinzipiellen Konsequenzen für die Hypothesen zum Auftreten der Homochiralität in der Biochemie des Lebens aufmerksam.<sup>[17]</sup>

Yamagatas äußerst grobe quantitative Abschätzungen waren allerdings etwas zu optimistisch, in der Tat fehlerhaft. Man kann seinen Vorschlag vorsichtig interpretieren mit einem Wert von  $\Delta_{pv} H^\circ \simeq 10^{-6} R T$  ( $\simeq 10^{-3} \text{ J mol}^{-1}$  unterhalb Raumtemperatur), was nach heutiger Kenntnis um viele Größenordnungen zu groß ist.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus ist sein Selektionsmechanismus problematisch, da in dem Grenzfall, in dem die Parameter des Modells eine merkliche Selektion einer enantiomeren Form erlauben, niemals eine bedeutende Menge des Produkts entstünde.<sup>[18]</sup> Man braucht andere Mechanismen, um auf dieser Basis die Selektion der Homochiralität zu erklären (siehe Lit. [12] und Abschnitt 6). Trotzdem hatte Yamagatas Beitrag großen Wert, da er das Interesse am quantitativen Aspekt der Paritätsverletzung weckte und die konkrete Frage des Zusammenhangs mit der biologischen Evolution in die Diskussion einbrachte.

In den siebziger und frühen achtziger Jahren beschäftigten sich mehrere Arbeitskreise mit angemesseneren Abschätzungen von  $\Delta_{pv} H^\circ$  als bei Yamagata, die jedoch alle noch von recht qualitativer Art waren und einen ziemlich großen Wertebereich abdeckten.<sup>[19-24]</sup> Der Stand um 1980 war:  $\Delta_{pv} H_0^\circ \simeq 10^{-10} \text{ J mol}^{-1}$  mit anerkannten Unsicherheiten von mehr als fünf Größenordnungen, die sich hauptsächlich aus der Natur der molekularen elektronischen Wellenfunktion ergaben, welche in keiner dieser Abschätzungen richtig berechnet wurde. Es sei erwähnt, dass ein Teil des Fortschritts

bei diesen Abschätzungen sicherlich auf parallele Arbeiten über atomare Paritätsverletzung und optische Aktivität zurückzuführen ist, ein Feld, auf welches hier nicht eingegangen werden kann (siehe Lit. [25] für Übersichten). Diese frühen Abschätzungen der Größenordnung von  $\Delta_{pv} H^\circ$  waren zwar noch sehr grob, aber doch schon ausreichend für die qualitative Aussage, dass bei den bekannten, extrem langen Tunnelzeiten von Millionen von Jahren, wie sie schon Hund vorhergesagt hatte (und die tatsächlich sogar noch viel länger sind<sup>[12]</sup>), bei chiralen Molekülen die Paritätsverletzung über den Tunneleffekt dominiert. Diese Zeiten würden Tunnelenergien von etwa  $10^{-25} \text{ J mol}^{-1}$  entsprechen, also viel geringer als irgendeine damalige akzeptable Abschätzung von  $\Delta_{pv} H^\circ$ . Diese Situation, in welcher die paritätsverletzende Energiedifferenz eine im Prinzip messbare Energiedifferenz zwischen den Nullpunktsenergieniveaus von Enantiomeren wird, wurde in der Tat von allen Autoren zwischen 1966 und 1977 vorhergesagt.<sup>[16-21]</sup> Somit war klar, dass Paritätsverletzung trotz ihrer geringen Größe eine reale stereochemische Bedeutung in Molekülen wie CHFCIBr hat [als ein reales, nicht verschwindendes  $\Delta_R H_0^\circ$  in Gl. (1)].

Ein anderer Grenzfall mit großer Tunnelaufspaltung und effektiver Paritätserhaltung wurde üblicherweise in der hochauflösenden Spektroskopie von Molekülen wie dem Lehrbuchbeispiel NH<sub>3</sub><sup>[26]</sup> („chirales“ NHDT ist unseres Wissens nicht untersucht worden) oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHD<sup>[27-29]</sup> beobachtet. Letzteres ist in seiner Gleichgewichtsgeometrie chiral, nicht aber in seinen Energieeigenzuständen (siehe z. B. Lit. [30] für ältere Theorien über das Tunneln in symmetrischen und asymmetrischen Potentialen).

Daneben gab es Versuche, durch Paritätsverletzung bedingte Linienverschiebungen im IR-Bereich<sup>[20]</sup> für CHFCIBr<sup>[31]</sup> und Campher<sup>[32]</sup> zu messen. Mit einer besten relativen Unsicherheit von  $\Delta \tilde{\nu} / \tilde{\nu} = 10^{-8}$  in diesen Experimenten – während wir heute wissen, dass zumindest  $10^{-16}$  notwendig wäre – war es aussichtslos, einen Effekt zu finden (und es wurde auch keiner gesehen). Eine weitere interessante Anmerkung machten Harris und Stodolsky im Jahr 1978:<sup>[22]</sup> Wenn die Barriere für die Stereomutation eines Moleküls gerade so hoch wäre, dass die Tunnelaufspaltungen und paritätsverletzenden Energien in etwa gleich groß wären, könnte man experimentell eine zeitabhängige Oszillation der optischen Aktivität beobachten, deren Amplitude sich wesentlich von Hunds Vorhersage für das symmetrische Potential unterscheiden würde. Aus der Amplitude der optischen Aktivität könnte man dann indirekt das paritätsverletzende Kopplungsmatrixelement ermitteln, indem man auf die Tunnelaufspaltung Bezug nimmt. Da die optische Aktivität bei den bei einem solchen Experiment benötigten hohen Verdünnungen im Molekülstrahl schwierig zu beobachten und die Klasse geeigneter Moleküle sehr speziell ist, blieb dies nur eine theoretische Möglichkeit. Für den gewöhnlichen Fall stabiler chiraler Moleküle mit vernachlässigbarem Tunneln und Dominanz der Paritätsverletzung ist die Zeitabhängigkeit der optischen Aktivität für die Fälle mit und ohne Paritätsverletzung praktisch ununterscheidbar. Diese Zeitabhängigkeit würde von Millionen oder Milliarden von Jahren gemäß Hunds traditioneller Theorie zu unendlich langen Zeiten für den Fall mit Paritätsverletzung wechseln, eine Änderung,

welche mit Laboratoriumsexperimenten an isolierten Molekülen nicht beobachtet werden kann.

Im Jahr 1980 und danach schlug ich auf mehreren Tagungen ein anderes experimentelles Konzept vor, das einen direkten Zugang zur Messung von  $\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ$  für den realistischen Fall dominierender Paritätsverletzung eröffnen sollte. Es basiert auf der Erzeugung einer neuen Form von seltsamen instabilen Superpositionsisomeren wohldefinierter Parität für chirale Moleküle und der Beobachtung der in der Paritätsverletzung begründeten Zeitentwicklung. Da anfangs die technischen Schwierigkeiten unüberwindbar schienen, wurden die Einzelheiten erst 1986 veröffentlicht.<sup>[33]</sup> Auf dieses Experiment wird weiter unten eingegangen (Abschnitt 6), wenn die experimentellen Ansätze diskutiert werden, die gegenwärtig verfolgt werden. Um 1980 schienen alle Experimente zur molekularen Paritätsverletzung von einer erfolgreichen Durchführung weit entfernt.

Aus theoretischer Sicht lässt sich die wenig befriedigende Situation bis etwa 1980 folgendermaßen zusammenfassen: Abschätzungen von  $\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ$  waren etwa um fünf Größenordnungen unsicher im Absolutbetrag, und es gab keinerlei Kenntnis über das Vorzeichen (d.h. darüber, ob *R* oder *S* für ein gegebenes Enantiomerenpaar stabiler ist).

#### 4. Die quantitative Theorie der molekularen Paritätsverletzung

Quantitative Berechnungen der molekularen Paritätsverletzung wurden ernsthaft um 1980 von Hegström, Rein und Sandars in Angriff genommen, die eine Theorie auf der Grundlage des SDE-RHF-Formalismus (single determinant excitations, restricted Hartree-Fock) formulierten.<sup>[34, 35]</sup> Dieser theoretische Ansatz wurde im darauf folgenden Jahrzehnt viel verwendet,<sup>[36–38]</sup> wobei vor allem biochemisch relevante Moleküle wie Aminosäuren und Zucker große Aufmerksamkeit fanden.<sup>[36–40]</sup> Auch wenn Alternativen erwogen wurden,<sup>[41]</sup> galten die Ergebnisse des SDE-RHF-Ansatzes doch mehr als ein Jahrzehnt als verlässlich (siehe auch Lit. [1]).

Es war also eine Überraschung, dass sich mit dem von unserer Gruppe auf einer Tagung 1995 vorgestellten CIS-RHF-Ansatz (CIS = configuration interaction singles) zur *elektroschwachen Quantenchemie*<sup>[42]</sup> die paritätsverletzenden Energiedifferenzen um ein bis zwei Größenordnungen größer ergaben (siehe auch Lit. [2, 43]). Dieses Ergebnis wurde mit dem später eingeführten effizienteren MC-LR-Ansatz (MC-LR = multiconfiguration linear response) bestätigt.<sup>[44]</sup> Der Ausgangspunkt für dieses Entdeckung war keineswegs spektakulär. Bei der erneuten Herleitung aller grundlegenden Gleichungen (siehe Lit. [2] für die vollständige Beschreibung) und der genaueren Analyse der störungstheoretischen Ausdrücke für das paritätsverletzende Potential kam zum Vorschein, dass sich die SDE-RHF-Wellenfunktionen zur Beschreibung der benötigten angeregten Zustände nicht sehr gut eignen. Daher versuchten wir die praktisch einfachste mögliche Verbesserung der Theorie (CIS-RHF), welche sofort die oben erwähnten sehr großen Veränderungen ergab. Des Weiteren zeigten wir, dass die paritätsverletzenden Potentiale  $E_{\text{pv}}$  als Spur eines Tensors,  $E_{\text{pv}} = E_{\text{pv}}^{xx} + E_{\text{pv}}^{yy} + E_{\text{pv}}^{zz}$ , erscheinen,

wobei die Elemente unterschiedliche Vorzeichen haben können und sich in den Rechnungen unabhängig voneinander entwickeln. Dies impliziert, dass man auf keine der Berechnungen vor 1995 für Vorzeichen und Größe von  $\Delta_{\text{pv}}E$  in mehratomigen Molekülen vertrauen kann. Obwohl die Änderungen in der Größenordnung und im Vorzeichen für berechnete Reaktionsenthalpien ( $\Delta_{\text{R}}H^\circ \equiv N_A \Delta E_{\text{pv}}$ ) sicherlich sensationell sind, muss man bedenken, dass die absoluten Werte überaus klein bleiben.

Die neuen Ansätze wurden auf eine Reihe von Problemen in Molekülen wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , Ethylen (Torsion)<sup>[2]</sup> (alle diese waren schon früher untersucht worden, aber mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen<sup>[35–37]</sup>),  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  (Verzerrung),  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CHBrClF}$ ,  $\text{CDBrClF}$ , Fluoroxiran,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Alanin (in der Gasphase und in Lösung)<sup>[2, 42–51]</sup> angewendet. Für viele dieser Moleküle konnten signifikante koordinatenabhängige paritätsverletzende Potentiale, wie in Abbildung 2 gezeigt, berechnet werden, welche korrekt die Größe, das Vorzeichen und die Antisymmetrie dieser effektiven Potentiale zeigen. Sorgfältige und vorsichtige Abschätzungen ergaben, dass mit angemessenem Rechenaufwand Konvergenz erreicht werden kann.<sup>[44]</sup> Einige dieser neuen Ergebnisse konnten auch durch unabhängige Rechnungen anderer Forschungsgruppen bestätigt werden.<sup>[52–56]</sup>

Tabelle 1 gibt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  als *P*- und *M*-Enantiomere mit definierter Geometrie (näherungsweise, aber nicht genau gleich den Gleichgewichtsgeometrien). Die Geometrien wurden gewählt, um den Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Die verwendeten Geometrieparameter sind:  $r_{\text{OO}} = 149$ ,  $r_{\text{OH}} = 97$  pm,  $\alpha_{\text{OOH}} = 100$ ,  $\tau_{\text{HOOH}} = 90^\circ$  für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $r_{\text{SS}} = 205.5$ ,  $r_{\text{SH}} = 135.2$  pm,  $\alpha_{\text{SSH}} = 92$ ,  $\tau_{\text{HSSH}} = 92^\circ$  für  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $r_{\text{SS}} = 194.7$ ,  $r_{\text{SCl}} = 205.2$  pm,  $\alpha_{\text{SSCl}} = 107.55$ ,  $\tau_{\text{CISCl}} = 85.12^\circ$  für  $\text{Cl}_2\text{S}_2$ .

Tabelle 1. Paritätsverletzende Energiedifferenzen  $\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ = \Delta_{\text{I}}H_0^\circ(M) - \Delta_{\text{I}}H_0^\circ(P)$  für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  als *P*- und *M*-Enantiomere mit definierter Geometrie (näherungsweise, aber nicht genau gleich den Gleichgewichtsgeometrien). Die Geometrien wurden gewählt, um den Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Die verwendeten Geometrieparameter sind:  $r_{\text{OO}} = 149$ ,  $r_{\text{OH}} = 97$  pm,  $\alpha_{\text{OOH}} = 100$ ,  $\tau_{\text{HOOH}} = 90^\circ$  für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $r_{\text{SS}} = 205.5$ ,  $r_{\text{SH}} = 135.2$  pm,  $\alpha_{\text{SSH}} = 92$ ,  $\tau_{\text{HSSH}} = 92^\circ$  für  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $r_{\text{SS}} = 194.7$ ,  $r_{\text{SCl}} = 205.2$  pm,  $\alpha_{\text{SSCl}} = 107.55$ ,  $\tau_{\text{CISCl}} = 85.12^\circ$  für  $\text{Cl}_2\text{S}_2$ .

Molekül	Methode	Lit.	$\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ$ [10 <sup>-12</sup> J mol <sup>-1</sup> ]
$\text{H}_2\text{O}_2$	SDE-RHF 6-31G	[36]	-0.0036
	CIS-RHF 6-31G	[2, 42, 43]	-0.60
	TDA 6-31G	[52]	-0.84
	DHF	[54]	-0.44
	CASSF-LR/cc-pVTZ	[44]	-0.41
$\text{H}_2\text{S}_2$	SDE-RHF 6-31G	[36]	0.24
	TDA 4.31G	[52] (auf 75 % skaliert <sup>[43]</sup> )	14.4
	CIS-RHF 6-31G**	[2, 43]	22.5
	MC-LR RPA/aug cc-pVTZ	[48]	22.4
	DHF	[54]	33.5
$\text{Cl}_2\text{S}_2$	MC-LR RPA/cc-pVTZ-A	[47]	-15.4

Ergebnisse mit unseren Methoden zugänglich sein. In neuerster Zeit wurde auch ein dichtefunktionaltheoretischer Ansatz zur molekularen Behandlung der Paritätsverletzung veröffentlicht.<sup>[57]</sup>

Eine vollständigere kritische Beantwortung der Frage, welcher der theoretischen Ansätze am besten für die Berechnung der molekularen Paritätsverletzung in einem gegebenen Fall geeignet ist, sollte separat erfolgen.<sup>[18]</sup> Vom formalen Standpunkt aus ist die relativistische Theorie der molekularen Paritätsverletzung der logische Ausgangspunkt (siehe Lit. [2, 41, 54]). Dennoch bedeutet dies nicht, dass direkte relativistische Ansätze bei gegebenem Rechenaufwand (z.B. beim maximal möglichen Aufwand mit den gegenwärtigen Ressourcen) auch die genaueste Beschreibung der molekularen Paritätsverletzung liefern. Tatsächlich ist die Ursache für die molekulare Paritätsverletzung physikalisch gesehen eine Art Kontaktwechselwirkung zwischen Elektron und Nucleonen (in der Praxis dem Atomkern) als Folge der kurzen Reichweite der schwachen Kernkraft, die durch das massive Z-Boson als Feldteilchen vermittelt wird. Diese kann in Beziehung zum Gradienten der Elektronenwellenfunktion am Kernort gesetzt werden,<sup>[46]</sup> etwas vergleichbar (aber nicht identisch!) mit der Fermi-Kontaktwechselwirkung, welche für die Hyperfeinstruktur in ESR-Spektren oder die *J*-Kopplungskonstanten in NMR-Spektren verantwortlich ist. Es ist daher wesentlich, dass die Theorie eine genaue elektronische Wellenfunktion am Kernort liefert. Für sehr genaue Berechnungen von kleinen Molekülen mit leichten Kernen kann es deshalb die beste Strategie sein, als Ausgangspunkt nichtrelativistische quantenchemische Ansätze auf sehr hohem Niveau zu verwenden und bei Bedarf relativistische Korrekturen störungstheoretisch einzuführen.<sup>[2]</sup> Wegen des sehr hohen Rechenaufwands werden nämlich direkte relativistische Ansätze (Dirac-Fock-Typ)<sup>[54]</sup> beim gleichen (maximalen) Rechenaufwand eine Behandlung auf hinreichend hohem Niveau nicht erlauben. Für große, vielatomige Moleküle wiederum könnte der effizienteste und damit verhältnismäßig genaueste Ansatz die Dichtefunktionaltheorie sein,<sup>[57]</sup> obwohl hier bekanntlich eine systematische Verbesserung und Konvergenz auf den richtigen Wert nicht möglich ist. Für Moleküle, die schwere, hoch geladene Kerne (mit hohem *Z*) enthalten, werden schließlich direkte relativistische Ansätze den effizientesten Ausgangspunkt liefern. Dennoch wäre es irreführend zu behaupten, dass die direkten relativistischen Ansätze immer die numerisch genauesten sind.<sup>[53]</sup> Bei Durchführung auf einem angemessenen Niveau sollten alle Ansätze ähnliche und näherungsweise korrekte Ergebnisse liefern. Ausgeschlossen bleibt hier die prinzipiell stets vorhandene Möglichkeit eines fundamentalen Mangels, der allen gegenwärtigen Theorien gemeinsam sein könnte. Diese Möglichkeit könnte experimentell überprüft werden.<sup>[33]</sup>

## 5. Experimentelle Ansätze zur Ermittlung der molekularen Paritätsverletzung

Obwohl schon mehrere experimentelle Ansätze vorgeschlagen wurden, um die molekulare Paritätsverletzung nachzuweisen, gelang ein solcher Nachweis bis heute nicht.

Die beiden Gruppen von Experimenten sind spektroskopische Messungen an isolierten Molekülen in der Gasphase sowie an makroskopischen Proben in der kondensierten Phase. Letztere haben wiederholt zu Behauptungen geführt, dass erfolgreiche Experimente durchgeführt worden seien, jedoch fehlt nach unserer Meinung der angemessene Beweis. Hier seien von mehreren Beispielen die jüngsten Kristallisationsexperimente erwähnt.<sup>[58]</sup> Das Hauptproblem aller makroskopischen Ansätze lässt sich folgendermaßen formulieren: Wie kann man selbst bei experimentell reproduzierbaren Effekten sicherstellen, dass der Ursprung in der Paritätsverletzung liegt und nicht durch irgendeinen parasitären Effekt aus der intermolekularen Wechselwirkung im makroskopischen Experiment entsteht? Geringe Verunreinigungen könnten eine größere Rolle spielen als die Paritätsverletzung, da wir über energetische Effekte im Bereich von 1 zu  $10^{12}$  bis 1 zu  $10^{15}$  (bei gewöhnlichen Temperaturen) reden und somit Wechselwirkungen mit Verunreinigungen (und Unterschiede in den Verunreinigungen) in dieser Größenordnung wichtig werden könnten. Wie kann man die Abwesenheit von Effekten dieses Typs oder von anderen parasitären Effekten in einem makroskopischen Experiment sicherstellen? Die andere Schwierigkeit besteht darin, die makroskopischen Beobachtungen mit der Theorie der Paritätsverletzung quantitativ zu beschreiben. Das erscheint gegenwärtig äußerst schwierig.

Nach unserer Einschätzung können definitive und nützliche Experimente zurzeit nur aus der Spektroskopie isolierter Moleküle in der Gasphase kommen. In Abbildung 3 sind diejenigen spektroskopischen Experimente zusammenge-

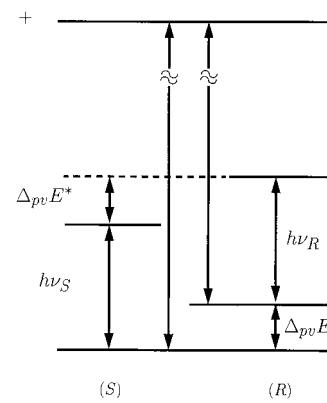


Abb. 3. Energieniveauschema der *R*- und *S*-Enantiomere eines chiralen Moleküls (nach Lit. [46]). Effekte aus der Paritätsverletzung sollten sich als Unterschiede in den spektralen Übergängen  $h\nu_S$  und  $h\nu_R$  der getrennten Enantiomere bemerkbar machen. Man erhält dabei Unterschiede  $|\Delta_{pv}E^* - \Delta_{pv}E|$  in den paritätsverletzenden Energiedifferenzen ( $\nu_S$  und  $\nu_R$  können NMR-, Mikrowellen-, IR-, UV/Vis- oder  $\gamma$ -Strahlen-Frequenzen sein). Alternativ kann man Übergänge zu einem achiralen (schwingungsmäßig oder elektronisch) angeregten Zustand mit wohldefinierter Parität (hier positiv, +) beobachten. Aus einem solchen Zustand sind zu beiden Enantiomeren erlaubte Übergänge möglich, sodass die Differenzen der zugehörigen Spektrallinien direkt  $\Delta_{pv}E = \Delta_{pv}H_0^2/N_A$  liefern. Dieser Versuchsansatz kann mit zeitunabhängigen und zeitabhängigen spektroskopischen Experimenten realisiert werden.<sup>[1, 33]</sup> Vertikale Linien zwischen durchgezogenen horizontalen Linien entsprechen erlaubten spektroskopischen Übergängen, während die zu gestrichelten horizontalen Linien oder die mit  $\Delta_{pv}E$  markierten Linien verbotenen Übergängen entsprechen und nur Energiedifferenzen veranschaulichen.

fasst, die bisher vorgeschlagen wurden und an denen in unserer Gruppe und in wenigen anderen Gruppen weltweit gearbeitet wird.<sup>[1, 20, 31–33, 46, 59–67]</sup> In dem für die Enantiomere eines chiralen Moleküls schematisch gezeigten Energieniveauschema ist das paritätsverletzende  $\Delta_{\text{pv}}E$  übertrieben groß dargestellt (um den Faktor 10 oder mehr zu groß). Die Konzepte für spektroskopische Experimente zur Ermittlung der Paritätsverletzung können anhand der in diesem Schema angegebenen Übergänge unterschieden werden (siehe auch die Zusammenfassung in Lit. [59]).

Das historisch erste Konzept beruht auf der getrennten Messung von spektroskopischen Übergängen in *R*- und *S*-Enantiomeren (ursprünglich für den IR-Bereich).<sup>[20, 31, 32]</sup> Wegen der Paritätsverletzung werden die entsprechenden Übergangsenergien  $h\nu_s$  und  $h\nu_r$  als geringfügig verschieden erwartet. Für die Verwirklichung solcher Experimente im Radiofrequenzbereich wurde die NMR-Spektroskopie diskutiert,<sup>[60, 61]</sup> und im Mikrowellenbereich wurden Überschallstrahlen von CHFCIBr bei niedriger effektiver Temperatur  $T$  untersucht, wobei eine bescheidene Doppler-begrenzte Schranke von  $\Delta\nu_{\text{D}}/v \simeq 7 \times 10^{-7} \sqrt{(T/\text{K})/(m/\text{u})}$  für die Abwesenheit paritätsverletzender Aufspaltungen ermittelt wurde.<sup>[62]</sup>

Des Weiteren wurde für eine IR-Bande von CHFCIBr, die Koinzidenzen mit CO<sub>2</sub>-Laserlinien zeigt, eine erste vollständige Rotationsanalyse gegeben, weshalb die ultrahochauflösende Sub-Doppler-Spektroskopie an diesem System vorgeschlagen wurde.<sup>[62, 63]</sup> Solche Experimente wurden in der Folge von der Pariser Arbeitsgruppe um Bordé und Chardonnat beschrieben. Sie ermittelten einen Nulleffekt mit einer geschätzten, sehr kleinen relativen experimentellen Unsicherheit von  $\Delta\nu/v \simeq 4 \times 10^{-13}$ .<sup>[64, 65]</sup> Berechnungen in unserer Gruppe, sowohl vor als auch nach diesen Experimenten, sagten voraus, dass der wirkliche Effekt für diese Spektren etwa drei bis vier Größenordnungen kleiner sein sollte,<sup>[45, 46]</sup> was auch in weiteren Berechnungen bestätigt wurde<sup>[55]</sup> (für einen vollständigeren geschichtlichen Abriss der CHFCIBr-Experimente und der Theorie siehe Lit. [59]). Dagegen könnte für chirale Moleküle mit zwei oder mehr schweren Atomen die paritätsverletzende Frequenzverschiebung in IR-Spektren in relativ naher Zukunft beobachtbar werden; die quantitative theoretische Analyse dieses Effekts ist allerdings für solche Moleküle schwierig.

Der höchste Frequenzbereich, der für dieses experimentelle Konzept betrachtet wurde, ist der der Mößbauer-Spektroskopie ( $\gamma$ -Strahlen).<sup>[66]</sup> Die Interpretation von NMR- und Mößbauer-Spektren kondensierter Phasen birgt in diesem Zusammenhang allerdings zusätzliche Probleme wegen zwischenmolekularer Wechselwirkungen, selbst wenn man davon ausgeht, dass der Atomkern als Ursprung der Spektren relativ gut abgeschirmt ist. In jedem Fall ist dieses gesamte experimentelle Konzept nicht in der Lage, die paritätsverletzende Energiedifferenz  $\Delta_{\text{pv}}E = \Delta_{\text{pv}}H_0^*/N_A$  direkt zu messen, wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist. Vielmehr werden *Differenzen*  $|\Delta_{\text{pv}}E^* - \Delta_{\text{pv}}E|$  von paritätsverletzenden Energieunterschieden gemessen (dieser Aspekt wurde in mehreren der relevanten Publikationen falsch dargestellt).

Der historisch gesehen zweite Vorschlag für Experimente zur Ermittlung der Paritätsverletzung in Molekülen betraf die Messung der zeitabhängigen optischen Aktivität in chiralen

Molekülen, in welchen die paritätsverletzenden Potentiale und die Stereomutations-Tunnelaufspaltungen etwa gleich groß sind.<sup>[22]</sup> Dieses Experiment kann im Rahmen von Abbildung 3 diskutiert werden, wenn wir einige der Größen des Niveauschemas neu interpretieren und umbenennen. Im Fall von Tunneln ohne Paritätsverletzung wird die Aufspaltung zwischen den zwei niedrigsten Niveaus durch reines Tunneln verursacht und entspricht zwei delokalisierten Energiezuständen [mit der Energiedifferenz  $\Delta E_{\pm}$  in Gl. (7)]. Sie steht in keinem Zusammenhang mit der Paritätsverletzung, und man kann daher keinerlei Information zur Paritätsverletzung aus der Beobachtung der zeitabhängigen Oszillation nach Gleichung (7), z. B. als zeitabhängige optische Aktivität der Periode  $2\tau_{\text{RS}}$ , gewinnen. Tatsächlich wäre diese Beobachtung einer zeitabhängigen optischen Aktivität die Tunnelvariante des ersten, durch Wilhelmy im Jahr 1850 durchgeführten quantitativen kinetischen Experiments zur „Inversion“ von Rohrzucker, die jedoch keine Elementarreaktion ist (siehe Lit. [71] für eine Diskussion und für Verweise auf die Originalliteratur).

Wenn Paritätsverletzung relativ zur hypothetischen Tunnelaufspaltung  $\Delta E_{\pm}$  im symmetrischen Fall wichtig wird, nimmt die Amplitude der Oszillation der optischen Aktivität ab, und man kann, wie von Harris und Stodolsky gezeigt wurde,<sup>[22]</sup> aus dieser Abnahme die paritätsverletzende Kopplung  $V_{\text{pv}}$  im Vergleich zur Tunnelaufspaltung ermitteln. Ein signifikantes Resultat im Grundzustand ist nur für eine sehr spezielle Klasse von Molekülen möglich, bei denen die Tunnelaufspaltung  $\Delta E_{\pm}$  und  $V_{\text{pv}}$  ziemlich ähnlich sind – eine seltene Ausnahme. Eine Diskussion, wie dieses Konzept auf angelegte Zustände verallgemeinert werden kann, findet sich in Lit. [1]. Im Grenzfall dominierender Paritätsverletzung und der Aufspaltung zwischen den niedrigsten Niveaus als paritätsverletzender Energiedifferenz  $\Delta_{\text{pv}}E$  (siehe Abbildung 3) verschwindet die Zeitabhängigkeit der optischen Aktivität;  $\Delta_{\text{pv}}E$  kann daher mit dieser Technik nicht direkt gemessen werden. In der Tat ist dieser experimentelle Ansatz eher für eine direkte Messung des Stereomutationstunnelns  $\tau_{\text{RS}}$  ohne Paritätsverletzung geeignet, wobei Paritätsverletzung als Störung eingeführt wird, sobald sie wichtig wird. Zum Abschluss der Diskussion dieses experimentellen Konzepts sei angemerkt, dass mit der Identifikation eines Moleküls mit „mittlerem Tunneln“<sup>[48]</sup> der Vorschlag zur Messung der Periode und Amplitude der zeitabhängigen optischen Aktivität<sup>[22–24]</sup> für solch einen ziemlich speziellen Fall auch eine gewisse experimentelle Glaubwürdigkeit gewonnen hat, obwohl derartige Experimente sicherlich sehr schwierig sein werden. Es wurde auch vorgeschlagen, schwingungs- oder elektronisch angeregte Zustände mit geeigneten Tunnelaufspaltungen im Rahmen dieses Konzepts zu nutzen.<sup>[1]</sup> Dieses Vorgehen würde auch das Problem der in Lit. [22] nicht behandelten Frage der Zustandspräparation (durch optische Anregung aus einem chiralen Grundzustand) lösen, könnte jedoch dafür zu anderen Problemen führen.

Es wurde auch diskutiert,<sup>[1]</sup> dass man für Moleküle mit mittlerem Tunneln und für gewöhnliche achirale Moleküle wie „achirales“ Methan oder „achirale“ Methanderivate ebenso die zeitunabhängige optische Aktivität messen könn-

te, da bei Berücksichtigung der Paritätsverletzung selbst „achirale“ Moleküle chiral und optisch aktiv werden. Dies könnte analog zur Messung der optischen Aktivität von Atomen als separates experimentelles Konzept aufgefasst werden.<sup>[1, 25]</sup>

Das erste experimentelle Konzept, das eine direkte Messung von  $\Delta_{\text{pv}}E$  erlaubt, ohne dass Tunneln auftreten muss, beruht auf der Schlüsselidee der Verwendung intermediärer spektroskopischer Zustände wohldefinierter Parität (bezeichnet mit „+“ für das Beispiel positiver Parität in Abbildung 3).<sup>[33]</sup> Solche intermediären Zustände können in angeregten elektronischen Zuständen mit achiraler Gleichgewichtsgeometrie entstehen, wie schematisch in Abbildung 2 für angeregte elektronische Zustände gezeigt ist (z. B. vorhergesagt für Amine,<sup>[27]</sup> Methanderivate<sup>[67]</sup> und Allene<sup>[1, 33, 119]</sup>), oder sie können aus angeregten Schwingungszuständen mit großer Tunnelaufspaltung hervorgehen. Von diesen intermediären Niveaus aus sind erlaubte spektroskopische Übergänge zu beiden Enantiomeren möglich. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, würde die Messung der Differenz der beiden Frequenzen  $\nu_R$  und  $\nu_S$  entweder direkt oder über eine Schwebungsfrequenz von zwei auf diesen Frequenzen stabilisierten Lasern<sup>[1]</sup> direkt das erwünschte  $\Delta_{\text{pv}}E$  liefern. Das theoretisch berechnete  $\Delta_{\text{pv}}E$  in Abbildung 3 und  $\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ$  enthalten wichtige Nullpunktsenergiebeiträge anharmonischer Schwingungen.<sup>[59, 121]</sup>

Eine besonders interessante Variante dieses Ansatzes nutzt die „Synthese“ der seltsamen, instabilen achiralen „Paritätsisomere“, die Superpositionen der normalen, stabilen *R*- und *S*-Enantiomere sind. Diese seltsamen achiralen Isomere haben bei Rotationsauflösung verschiedene Linienspektren, welche miteinander kombiniert das gewöhnliche Rotationschwingungsspektrum der Enantiomere oder der Racemate ergeben. Diese Situation hat etwas Ähnlichkeit mit der von Kernspinosomeren wie bei ortho- und para-Wasserstoff oder beim interessanteren Fall von  $\text{H}_3^+$ ,<sup>[68, 69]</sup> bei denen die Kernspinosomere auch komplementäre Spektren zeigen, obwohl die Analogie nicht überbetont werden sollte. Tatsächlich wurden bisher noch keine instabilen Paritätsisomere erzeugt, aber falls dies, zum Beispiel mit der Methode von Lit. [33] gelingt, werden sie bezüglich Stößen und Paritätsverletzung instabil sein. Ohne Stöße und andere externe Störungen wächst die Konzentration des zweiten „verbotenen“ seltsamen Paritätsisomers anfangs quadratisch mit der Zeit. Wenn zum Zeitpunkt  $t=0$  das  $\pi$ -Isomer (das mit positiver Parität) besetzt ist, finden wir nach Lit. [33] die Zusammenhänge (9) und (10), wobei  $c_\mu$  die Konzentration des

$$\pi \rightarrow \mu \quad (9)$$

$$c_\mu \propto (\pi \Delta_{\text{pv}}E t / \hbar)^2 \quad (\text{für } c_\mu \ll c_\pi) \quad (10)$$

Isomers mit negativer Parität ( $\mu$ ) ist. Entgegen unserem früheren Vorschlag, diese *P*- (Plus) und *M*-Isomere (Minus) zu nennen, ziehen wir heute wegen der sehr unterschiedlichen Verwendung der *P*- und *M*-Nomenklatur für axiale (helicale) chirale Moleküle die griechischen Buchstaben  $\pi$  und  $\mu$  vor. Bei solchen exotischen Isomeren schadet eine exotische (d. h. griechische) Nomenklatur<sup>[70]</sup> wohl kaum.

Die Erzeugung derartiger exotischer Isomere gemäß Lit. [33] könnte eine neue Art von Chemie in die molekulare Chiralität einführen, wobei eine wichtige Anwendung die Messung von  $\Delta_{\text{pv}}E$  über  $c_\mu$  gemäß Gleichung (10) wäre. Jedoch ist, wie in Lit. [1] besprochen, das Experiment aus Lit. [33] auch in der Lage, andere Hypothesen zur molekularen Chiralität zu überprüfen, wie die Hypothese der Superauswahlregel von Pfeiffer und Primas<sup>[72]</sup> oder die Stoßhypothese von Harris und Stodolsky<sup>[24]</sup> sowie weitere fundamentale Konzepte.

Das gleiche grundlegende Schema wie in Lit. [33] beschrieben kann auch genutzt werden, um Paritätsverletzung in angeregten Zuständen zu messen, indem die Rolle der unteren und oberen Zustände ausgetauscht wird (etwa in den Abbildungen 2 und 3). Darauf haben wir schon früh hingewiesen, und diese Idee wurde kürzlich wieder aufgegriffen.<sup>[73]</sup> Es hat auch Vorschläge zu vielen weiteren Varianten der drei prinzipiellen Ansätze zur Messung der Paritätsverletzung gegeben, z. B. Niveaukreuzungsexperimente;<sup>[67]</sup> doch unser Ziel ist hier nicht, eine vollständige Auflistung zu geben.

Die hier vorgestellten wichtigsten experimentellen (spektroskopischen) Konzepte können zu drei grundlegend unterschiedlichen Ansätzen zusammengefasst werden:

1. Messung von kleinen Unterschieden zwischen den Frequenzen von Spektrallinien der Enantiomere von gewöhnlichen, stabilen chiralen Molekülen (in Spektren, die vom Radiofrequenz- über den IR- zum  $\gamma$ -Bereich reichen).<sup>[20, 31, 32]</sup>
2. Messung der zeitabhängigen optischen Aktivität an einer sehr speziellen Klasse von Molekülen, bei denen Tunnelaufspaltungen und paritätsverletzende Potentiale von ähnlicher Größe sind.<sup>[22–24]</sup>
3. Direkte spektroskopische Bestimmung der paritätsverletzenden Energiedifferenz  $\Delta_{\text{pv}}E$  zwischen Enantiomeren als spektroskopische Kombinationsdifferenz oder mittels der Zeitabhängigkeit der Quantenzahl Parität, welche einer Isomerisierung zwischen ungewöhnlichen Paritätsisomeren chiraler Moleküle entspricht.<sup>[33]</sup>

Nur der dritte Ansatz ist in der Lage, direkt die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_0^\circ(1) = \Delta_{\text{pv}}H_0^\circ = N_A \Delta_{\text{pv}}E$  zu liefern. Eine von null verschiedene Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_0^\circ(1)$  führt auch zu einer neuen Betrachtungsweise für diese Isomerisierung: Sie ist einer gewöhnlichen Isomerisierung zum Beispiel von *cis*- und *trans*-Isomeren in achiralen Molekülen vergleichbar, sobald die exakte Symmetriebeziehung zwischen *R*- und *S*-Isomer aufgehoben wird. Für diese *R*- und *S*-Isomere wird heute vorhergesagt, dass sie sich in ihren skalaren Eigenschaften, z. B. in den Grundzustandsenergien, NMR-, Mikrowellen- oder IR-Spektren und Strukturen, geringfügig unterscheiden. Des Weiteren wurde ein Konzept eingeführt, das die Existenz instabiler „achiraler“ Paritätsisomere<sup>[33]</sup> mit Lebensdauern von Sekunden zusätzlich zu den gewöhnlichen, stabilen „chiralen“ Enantiomeren vorhersagt. Soweit bekannt existieren gegenwärtig weltweit nur sehr wenige experimentelle Projekte, die ausschließlich den Konzepten 1<sup>[62, 64–66]</sup> und 3<sup>[33, 47, 49, 59]</sup> folgen.

Der Vorteil der spektroskopischen Experimente an isolierten Molekülen liegt in der Möglichkeit einer quantitativen

theoretischen Analyse durch die elektroschwache Quantenchemie.<sup>[42–49]</sup> In den abschließenden Bemerkungen wird auf diese Analyse nochmals eingegangen werden.

## 6. Paritätsverletzung und biomolekulare Homochiralität

Der Ursprung der biomolekularen Homochiralität ist sicherlich das am häufigsten und oft kontrovers diskutierte Thema im Zusammenhang mit der molekularen Paritätsverletzung. Es betrifft die fast ausschließliche Selektion von L-Aminosäuren und D-Monosacchariden in den terrestrischen Biopolymeren und zeigt die zentrale Rolle der Chiralität für das Leben, wie wir es kennen. Im Gegensatz zu anderen in dieser Übersicht diskutierten Themen hat dieses spezielle Thema reichliche, vielleicht sogar übertriebene Aufmerksamkeit in zahlreichen Veröffentlichungen erhalten. Mit der Bitte um Entschuldigung an viele hier nicht zitierte Autoren seien beispielhaft die Arbeiten in Lit. [1, 12, 16, 38, 42, 50, 51, 56, 58, 74–90] genannt. Das Thema war kürzlich auch Gegenstand eines Übersichtsartikels<sup>[91]</sup> und zweier „Highlights“.<sup>[92]</sup> Daher werde ich mich hier kurz fassen und im Wesentlichen der in Lit. [93] dargelegten Gedankenführung folgen. Das gesamte Gebiet ist eher charakterisiert durch die Existenz von „Glaubensgemeinschaften“ zur Frage der Entstehung der biomolekularen Homochiralität auf der Erde als durch sicheres empirisches oder theoretisches Wissen. Die Glaubensrichtungen können weitgehend gemäß den alten Formulierungen der Selektion durch „Zufall“ oder „Notwendigkeit“<sup>[16, 17]</sup> klassifiziert werden, oder mit einem terminus technicus als De-facto- oder De-lege-Symmetriebrechung<sup>[1]</sup> im Selektionsprozess. Jede dieser beiden grundlegenden Hypothesen kann in weitere Abschnitte unterteilt werden:

1. Man kann eine stochastische „Alles-oder-Nichts“-Selektion in einem biochemischen Selektionsmechanismus<sup>[74–76]</sup> oder in einem abiotischen Mechanismus, z.B. durch Kristallisation,<sup>[77, 78]</sup> haben. Gemäß dieser Hypothese wird jede Selektion ausschließlich entweder zu einer „D“- oder zu einer „L“-Lebensevolution führen, jedoch im Mittel bei vielen unabhängigen Evolutionsprozessen zu gleich viel D und L (z.B. bezogen auf Aminosäuren).
2. Man kann einen zufälligen externen chiralen Einfluss in der Evolution postulieren, z.B. einen lokal vorkommenden chiralen Quarzkristall,<sup>[79, 80]</sup> einen lokalen Überschuss an rechts oder links zirkular polarisiertem Licht<sup>[81]</sup> oder auch den lokalen Einfluss externer Magnetfelder.<sup>[83–85]</sup> Da dieser lokale Einfluss in einer anderen Umgebung mit gleicher Wahrscheinlichkeit umgekehrt sein wird, ist auch dies ein Zufalls(De-facto)-Mechanismus. Der Einfluss von zirkular polarisierten  $\gamma$ -Strahlen oder polarisierter  $\beta$ -Strahlenradioaktivität kann dem De-facto- oder – im Hinblick auf Paritätsverletzung – dem De-lege-Mechanismus zugeordnet werden.<sup>[82]</sup>
3. Es wurde vorgeschlagen, dass ein Phasenübergang bei niedriger Temperatur unter dem Einfluss der Paritätsverletzung einen präbiotischen Mechanismus für die Enantiomerenreicherung ergeben könnte.<sup>[86–88]</sup> Wenn dem so wäre, wäre dies eine Notwendigkeits(De-lege)-Selektion.

4. Schließlich kann bei Vorliegen einer nichtlinearen Kinetik selbst der sehr kleine Selektionsvorteil aufgrund der Paritätsverletzung genügen, um stets die Selektion (de lege) eines ganz bestimmten Enantiomers, zum Beispiel der L-Aminosäuren, zu garantieren.<sup>[38, 89, 90]</sup>

Diese vier grundlegenden Hypothesen können in zahlreichen Varianten erscheinen. Tatsächlich wird, wann immer irgendein neuer Effekt für irgendeinen möglichen Mechanismus in der chiralen Selektion in der Literatur auftaucht, dieser oft schnell als die „Lösung des Problems“ in der mehr publizitätsorientierten wissenschaftlichen Presse gelobt (manchmal mit einschränkenden Bemerkungen im Kleingedruckten). Besonders im Zusammenhang mit den frühen Ergebnissen zur angeblichen Stabilisierung von L-Aminosäuren und D-Zuckern durch Paritätsverletzung<sup>[36–40]</sup> gab es zahlreiche Spekulationen. Diese Ergebnisse wurden jedoch durch neuere theoretische Arbeiten widerlegt,<sup>[2, 42, 50, 51, 56]</sup> und es wurde argumentiert, dass die Berechnung von Übergangszuständen oder Vor- und Zwischenstufen in biochemischen Mechanismen ohnehin relevanter wäre.<sup>[50, 51, 120]</sup> Nach unserer Auffassung gibt es gegenwärtig keine klare Antwort auf die Frage nach dem eigentlichen Ursprung der biochemischen Homochiralität und sie ist für die nahe Zukunft auch nicht zu erwarten.<sup>[93]</sup> Minimalbedingungen für eine solche Antwort wären, dass 1) in jedem möglichen Mechanismus für eine gewünschte Selektion alle möglichen Kontrollexperimente mit dem Ziel des Gegenbeweises ebenfalls ausgeführt werden und 2) der genaue Mechanismus, durch den der Effekt zur Selektion der Homochiralität führt, theoretisch verstanden ist. Keiner der heute bestehenden zahlreichen Vorschläge genügt auch nur annähernd diesen Minimalbedingungen. Selbst die experimentellen Daten sind häufig zweifelhaft, wie im Fall der behaupteten extraterrestrischen Enantiomerenreicherungen.<sup>[94, 95]</sup> Der angebliche Überschuss an L-Aminosäuren in Meteoriten ist ein ziemlich typischer Fall mit mehr als einer Wiederholung von „Beweis“ und „Widerlegung“.

Die Wahrheit scheint in diesen und ähnlichen Fällen nicht endgültig ermittelt zu sein. Mit dieser skeptischen Bemerkung sei aber nicht zum Ausdruck gebracht, dass diese fundamentale Frage nur „philosophischer Natur“ oder reine Spekulation ist. Vielmehr ist das Problem von entweder De-lege- oder De-facto-Selektion der Homochiralität eine klare wissenschaftliche Frage mit einer im Prinzip klaren Antwort. Wenn wir zum Beispiel eines Tages die Evolution des Lebens im Reagenzglas wiederholen könnten, würde bei einem De-lege-Mechanismus in wiederholten Experimenten immer (oder vorherrschend) eine Form (z.B. das L-Aminosäureleben) begünstigt, während die De-facto-Hypothese gleiche Wahrscheinlichkeit für beide Formen vorhersagt (gemittelt über viele getrennte Experimente, selbst wenn jedes einzelne Experiment nur eine Form ergäbe). Auch könnte es Beweise durch Beobachtung der Natur geben. Wenn wir eines Tages Überreste eines D-Aminosäurelebens (oder gar D-Aminosäureleben) auf dem Mars fänden, würde dies klar der starken Form der De-lege-Hypothese widersprechen (das Gegenteil gilt allerdings nicht). Es gibt sogar schon jetzt einige sehr begrenzte Beobachtungshinweise. Bereits die Tatsache, dass wir heute L-Aminosäureleben auf der Erde feststellen, schließt zumindest die starke Form der De-lege-Hypothese

zugunsten eines D-Aminosäurelebens aus. Mittels einer Spiel-analogie (das „Weltspiel“<sup>[96]</sup>) lässt sich argumentieren, dass beim Nachweis einer geeigneten prinzipiellen Bevorzugung durch Paritätsverletzung unsere beste Vermutung (in statistischem Sinne) zugunsten der De-lege-Hypothese sein könnte. Dies wäre jedoch eine sehr schwache Vermutung, die durch entgegengesetzte Beobachtungshinweise leicht revidiert werden könnte. Die neue Vorhersage wesentlich höherer energetischer Effekte aufgrund von Paritätsverletzung in Molekülen führt immerhin zu dem Schluss, dass die Wahrscheinlichkeit für die Korrektheit der De-lege-Hypothese gewachsen ist, sie bleibt aber weiter sehr nahe bei 50 Prozent.

Eine Anmerkung zu häufigen Missverständnissen, die in beiden Lagern („Zufall“ oder „Notwendigkeit“) zu finden sind, mag hier angebracht sein. Die De-lege-Gemeinde äußert häufig den Glauben, dass es „irgendwie“ eine Verbindung zur Evolution der biomolekularen Homochiralität auf der nächst höheren Stufe der Organisation geben muss, da wir sicher wissen, dass es irgendeine Bevorzugung auf molekularer Ebene durch Paritätsverletzung gibt. Ein solches Argument kann leicht widerlegt werden: Schließlich können auf einer noch höheren Ebene der Organisation menschliche Biosysteme links- und rechtshändige Verkehrsregeln und Schrauben, ebenso wie Links- und Rechts-Scheitel im Haar wählen. Beide Wahlmöglichkeiten sind realisiert, offensichtlich unabhängig davon, dass alle Menschen vorzugsweise aus L-Aminosäuren bestehen. Allerdings – und dies steht im Gegensatz zum allgemeinen Glauben des De-facto-Lagers – schließt diese Art von Argument nicht aus, dass auf einer niedrigeren Stufe der molekularen oder biomolekularen Organisation eine fundamentale Verbindung zur Paritätsverletzung existieren könnte. Gegenwärtig wissen wir einfach nicht, was zutrifft.

## 7. Schlussbemerkungen

Zum Schluss kehren wir zu den drei anfangs gestellten Fragen zurück. Diese Fragen stehen schon länger im Raum, jedoch hat die jüngste Entdeckung eines Größenordnungszuwachses bei den paritätsverletzenden Energien in chiralen Molekülen<sup>[42]</sup> eine beträchtliche Zahl neuer theoretischer und experimenteller Arbeiten ausgelöst, die den Nachweis der Bedeutung der Paritätsverletzung in Molekülen verfolgen. Somit hat von den fünf in Lit. [1] identifizierten (siehe auch Lit. [93]) grundlegenden Hypothesen zur molekularen Chiralität<sup>[97]</sup> die fünfte durch die jüngsten theoretischen Ergebnisse einen speziellen Status erhalten. Schließen wir einen noch möglichen (aber weniger wahrscheinlichen) fundamentalen theoretischen Fehler aus, so zeigt die quantitative Theorie, dass die Paritätsverletzung in der Regel für chirale Moleküle wichtig ist, sogar wesentlich für die Beantwortung der ersten Frage zur physikalisch-chemischen Natur der Chiralität, zumindest im Vergleich zu den traditionellen Hypothesen (Nummer 1 und 2<sup>[1, 97]</sup>). Dieses Ergebnis wurde zwar qualitativ schon 1966 durch theoretische Spekulation vorweggenommen,<sup>[16]</sup> doch die heutigen theoretischen Ergebnisse sind quantitativer Natur. Eine experimentelle Bestätigung (oder Zurückweisung) dieser quantitativen Theorie

kann für die nächste Zukunft erwartet werden. Es sei im Übrigen darauf hingewiesen, dass eines der vorgeschlagenen experimentellen Prinzipien<sup>[33]</sup> auch die Überprüfung der verbleibenden Superauswahlregelhypothese<sup>[72]</sup> (Nr. 3<sup>[97]</sup>) sowie der Stoß- und verwandter „Umwelt“hypotesen (Nr. 4<sup>[97]</sup>)<sup>[98]</sup> erlauben würde.

Die zweite Frage, zum Ursprung biomolekularer Homochiralität in der Evolution, ist sehr subtil und komplex; eine endgültige Antwort steht kaum unmittelbar bevor.<sup>[93]</sup> Gegenwärtige quantitative Theorien der molekularen Paritätsverletzung<sup>[42–56]</sup> können mit kinetischen Modellen der Evolution<sup>[12, 74, 75, 89]</sup> kombiniert werden, um einen *Ausgangspunkt* für ein theoretisches Verständnis der möglichen Rolle der De-lege-Symmetriebrechung in der Evolution zu erhalten. Eine endgültige *Antwort*, welche den Ausschluss (oder die Bestätigung) alternativer Erklärungen durch Experiment und Theorie impliziert, ist wohl erst in der ferneren Zukunft zu erwarten, weshalb von den nur allzu reichlich vorhandenen voreiligen Behauptungen Abstand genommen werden sollte. Eine erhebliche Forschungsanstrengung ist hier noch nötig. Systematische biochemische Untersuchungen zu enantioselektiven Enzymen<sup>[99]</sup> und zu anderen Typen chiraler Verstärkung in Polymeren<sup>[115]</sup> in Verbindung mit theoretischen Berechnungen zur Paritätsverletzung und später – warum nicht? – Untersuchung durch Neu-Synthese einer Spiegelbildkopie von Bakterien mit vollständig umgekehrter molekularer Chiralität könnten experimentelle Zugänge eröffnen.<sup>[100]</sup>

Die dritte Frage, zur Bedeutung der molekularen Paritätsverletzung für die Grundlagen der Physik, führt uns zu einer weiteren Motivation für dauerhafte experimentelle und theoretische Forschungsanstrengungen. Eine Kombination von genauen Experimenten mit genauen Berechnungen der erwarteten Effekte kann als Prüfstein für das „Standardmodell“ verwendet werden,<sup>[102]</sup> das tatsächlich eine umfassende Theorie ist, die unser gegenwärtiges Verständnis der grundlegenden mikroskopischen Physik der gesamten bekannten Materie einschließt. Darauf ist in Darstellungen der Experimente und der Theorie atomarer<sup>[25, 101, 116]</sup> wie molekulare Paritätsverletzung<sup>[2, 42, 43]</sup> hingewiesen worden. Es ist ein besonderes Merkmal des Standardmodells, dass es zwar einen vollständigen theoretischen Rahmen liefert, jedoch auch freie Parameter enthält, die bisher nur experimentell bestimmt werden können. Jedesmal, wenn solche Parameter neu mit hoher Genauigkeit bestimmt werden (oder der Parameterbereich neu eng eingegrenzt wird), erhalten wir grundlegende neue Einsichten. Die Bestimmung von Masse und Lebensdauer ( $2.6 \times 10^{-25}$  s) des Z-Bosons (die im Jahr 1983 zur Bestimmung der Zahl erlaubter grundlegender Teilchenfamilien führte) ist ein „historisches“ Beispiel.<sup>[103]</sup> Die gegenwärtige Suche nach dem Higgs-Teilchen und seiner Masse in Milliarden-Dollar- oder -Euro-Projekten an riesigen Beschleunigern ist ein weiteres Beispiel.

Es kann sein, dass die viel weniger teuren Untersuchungen der molekularen Paritätsverletzung in der Zukunft entscheidende Informationen liefern werden.<sup>[33, 42, 43]</sup> Damit dies geschieht, ist erstens eine genaue Theorie und zweitens eine genaue Messung, z.B. von  $\Delta_{\text{pv}}H_0^\circ$ , notwendig. Die jüngsten theoretischen Vorstöße aus unserer Gruppe sollten im

Wesentlichen den einen Teil, die notwendigen theoretischen Grundlagen, geliefert oder zumindest den Weg zu ihnen geebnet haben. Mit den ersten Analysen rotationsschwungsaufgelöster Spektren chiraler Moleküle<sup>[49, 62–65]</sup> rückt auch der Abschluss des zweiten, experimentellen Teils näher. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass für *chirale Moleküle*, die nur leichte Elemente enthalten, Experimente durchführbar sein sollten. Damit könnten Unsicherheiten ausgeschlossen werden, die bei der Beteiligung schwerer Elemente am Molekülaufbau aus der relativistischen Theorie und der weniger gut bekannten Kernstruktur entstehen. Schwere Elemente sind leider eine Voraussetzung in allen gegenwärtig durchführbaren Experimenten zur *atomaren Paritätsverletzung*.<sup>[25, 101, 117]</sup> Während die statistischen Unsicherheiten in solchen atomaren Experimenten manchmal mit kleiner 1% angegeben werden, sind die systematischen experimentellen und theoretischen Unsicherheiten wahrscheinlich größer. Eine hohe Präzision in atomaren Experimenten und Berechnungen impliziert nicht notwendigerweise eine hohe Sicherheit der Werte.

Schließlich könnten chirale Moleküle sogar für noch grundlegendere Prüfungen der Symmetrien der Physik wichtig sein. Wenn man Paare chiraler Moleküle und ihre aus Antimaterie bestehenden Gegenstücke betrachtet,<sup>[104–108]</sup> kann ein Experiment ähnlich dem in Lit. [33] vorgeschlagenen formuliert werden,<sup>[109, 110]</sup> welches zu einem fundamentalen Test der CPT-Symmetrie<sup>[118]</sup> mit einer relativen Auflösung  $\Delta m/m$  oder  $\Delta E/E$  von etwa  $10^{-30}$  führen würde, die damit etwa 20 Größenordnungen besser wäre als die heute in Proton-Antiproton-Experimenten erreichbare und etwa 10 Größenordnungen besser als die in gegenwärtig vorhandenen anderen Experimenten (K-Meson, Elektron-Positron-Paare) oder selbst in noch hypothetischen vorgeschlagenen Experimenten an Antiwasserstoff.<sup>[111]</sup> Dies würde nicht nur die Händigkeit des Raumes beobachtbar machen, sondern auch die absolute Zeitrichtung und in Kombination damit die Definition dessen, was Materie und was Antimaterie ist (siehe Lit. [93] für eine Übersicht). Es sollte jedoch klar sein, dass ein solches Experiment gegenwärtig vollständig hypothetisch ist, obwohl es in der ferneren Zukunft Wirklichkeit werden könnte. Es würde fundamentale Aspekte unseres Verständnisses der Welt, über die Elementarteilchenphysik, Molekülephysik und Biologie hinaus, berühren.<sup>[93, 112–114]</sup>

*Ich bin meinen Studenten und Mitarbeitern für ihre ausdauernde Hilfe, viele Einsichten und Anregungen sehr dankbar. Obwohl ihre wichtigen Beiträge dem Literaturverzeichnis entnommen werden können, möchte ich besonders die theoretischen Beiträge von Ayaz Bakasov, Robert Berger, Tae-Kyu Ha und Jürgen Stohner, die spektroskopischen Arbeiten von Andreas Beil, Benjamin Fehrensen, Heike Gross, Michael Hippler, Hans Hollenstein, David Luckhaus, Roberto Marquardt, Jörg Pochert und Georg Seyfang sowie die wichtigen, teilweise noch unveröffentlichten Fortschritte von Sieghard Albert, Michael Gottselig, Achim Sieben und Martin Willeke explizit erwähnen. Technische Unterstützung bei den Experimenten leisteten Guido Grassi, Eduard Peyer und Hansjörg Schmutz; entscheidende Unterstützung erfuhren wir auch durch unsere Sekretärin Ruth Schüpbach. Karen Kepler-Albert*

*las und kritisierte das englische Manuskript. Auch habe ich zahlreiche Diskussionen und Korrespondenzen mit Kollegen weltweit über die hier behandelten Themen geschätzt. Unsere Arbeit wird durch die ETH Zürich (einschließlich CSCS und C4) und den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.*

Eingegangen am 31. Januar 2002 [A517]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Michael Gottselig, Zürich

- [1] M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571–586. Zitat 42 in diesem Aufsatz sollte durch Lit. [16] ergänzt werden, und der Name des letzten Autors in Zitat 45 ist korrekt Sandars.
- [2] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7263–7285; A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6081.
- [3] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096–2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998–2007; R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022; K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126–2135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024–2032.
- [4] K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, Benjamin, New York, **1965**; V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567–583, zit. Lit.
- [5] K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 723–726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 701–704.
- [6] A. Togni, *Chimia* **2001**, *55*, 752–852, wobei die Beiträge der Gruppen Baiker, Togni, Pregosin, Grützmacher, Carreira, Diederich, Seebach, Vasella, Meier, Jaun, Hilvert und Morbidelli eine wesentliche „Chiralitätskomponente“ enthalten (und einige andere Beiträge in einem gewissen Maße).
- [7] L. Pasteur, *Leçons de chimie professées en 1860 par MM. Pasteur, Cahours, Wurtz, Berthelot, Sainte-Claire Deville, Barral et Dumas*, Hachette, Paris, **1861**; Nachdruck in *Sur la dissymétrie moléculaire* (Hrsg.: C. Bourgeois), Collection Epistème, Paris, **1986** (siehe auch L. Pasteur, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1884**, *42*, 215). Pasteur schrieb: „*Si les principes immédiats de la vie immédiate sont dissymétriques, c'est que, à leur élaboration, président des forces cosmiques dissymétriques, c'est là, suivant moi, un des liens entre la vie à la surface de la terre et le cosmos, c'est-à-dire l'ensemble des forces répandues dans l'univers.*“ (Deutsche Übersetzung: Wenn die unmittelbaren Grundlagen des unmittelbaren Lebens dissymmetrisch sind, dann weil bei ihrer Entwicklung dissymmetrische kosmische Kräfte wirken; das ist meiner Meinung nach eines der Bande zwischen dem Leben auf der Erde und dem Kosmos, das heißt der Gesamtheit der im Universum vorhandenen Kräfte.) Dies war das Motto in Lit. [1].
- [8] J. H. van't Hoff, *La chimie dans l'espace*, Rotterdam, **1887**; Nachdruck in *Sur la dissymétrie moléculaire* (Hrsg.: C. Bourgeois), Collection Epistème, Paris, **1986**.
- [9] A. Einstein, *Grundzüge der Relativitätstheorie*, Vieweg, Wiesbaden, **1922** (Nachdruck 1984).
- [10] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *43*, 788–804; F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *43*, 805–826.
- [11] G. Gamow, *Z. Phys.* **1928**, *51*, 204.
- [12] R. Janoschek, *Chirality*, Springer, Berlin, **1991**, S. 18.
- [13] P. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714–733.
- [14] T. Lee, C. Yang, *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 254–258.
- [15] C. Wu, E. Ambler, R. Hayward, D. Hoppes, R. Hudson, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1413–1415.
- [16] Y. Yamagata, *J. Theor. Biol.* **1966**, 495–498.
- [17] J. Monod, *Le Hasard et la Nécessité – Essai sur la philosophie naturelle de la biologie moderne*, Editions du Seuil, Paris, **1970**.
- [18] M. Quack, noch unveröffentlicht (siehe auch Prüfungsaufgabe im ETH-Vordiplom 2000).
- [19] D. Rein, *J. Mol. Evol.* **1974**, *4*, 15–22.
- [20] V. Letokhov, *Phys. Lett. A* **1975**, *53*, 275–276.
- [21] B. Y. Zel'dovich, D. Saakyan, I. Sobelman, *JETP Lett.* **1977**, *25*, 94.

- [22] R. Harris, L. Stodolsky, *Phys. Lett.* **1978**, *78B*, 313–317.
- [23] R. Harris, L. Stodolsky, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3862.
- [24] R. Harris, L. Stodolsky, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2145.
- [25] M. A. Bouchiat, C. Bouchiat, *J. Phys.* **1974**, *35*, 899–927; M. A. Bouchiat, C. Bouchiat, *Rep. Prog. Phys.* **1997**, *60*, 1351–1396.
- [26] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II*, Van Nostrand, Princeton, NJ, **1945**.
- [27] M. Quack, M. Stockburger, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *43*, 87–116.
- [28] B. Fehrensen, M. Hippler, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 320–328.
- [29] B. Fehrensen, D. Luckhaus, M. Quack, *Z. Phys. Chem.* **1999**, *209*, 1–19.
- [30] E. Heilbronner, H. H. Günthard, R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1171–1181; H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 1–9; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 157–164; J. Brickmann, H. Zimmermann, *Z. Naturforsch. A* **1968**, *23*, 11–18; siehe auch als neuere allgemeine Übersicht: V. A. Benderskii, D. E. Makarov, C. A. Wight, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, *87*, 1–385.
- [31] O. Kompanets, A. Kukudzhanov, V. Letokhov, L. Gervits, *Opt. Commun.* **1976**, *19*, 414–416.
- [32] E. Arimondo, S. Glorieux, T. Oka, *Opt. Commun.* **1977**, *23*, 369.
- [33] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 147–153.
- [34] D. Rein, R. Hegström, P. Sandars, *Phys. Lett. A* **1979**, *71*, 499.
- [35] R. Hegström, D. Rein, P. Sandars, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2329–2341.
- [36] S. F. Mason, G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1091–1111, zit. Lit.
- [37] G. Tranter, A. McDermott, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 120, zit. Lit.
- [38] S. F. Mason, *Chemical Evolution: Origins of the Elements, Molecules and Living Systems*, Clarendon, Oxford, **1991**, zit. Lit.
- [39] S. F. Mason, *Nature* **1984**, *311*, 19–23.
- [40] G. Tranter, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 866.
- [41] L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* **1988**, *64*, 739.
- [42] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack in *Proceedings of the 4th Trieste Conference (1995), Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life* (Hrsg.: J. Chela-Flores, F. Raulin), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 287–296.
- [43] A. Bakasov, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 547–557 (siehe auch A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *Chimia* **1997**, *51*, 559).
- [44] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3148–3158.
- [45] M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3807–3810.
- [46] M. Quack, J. Stohner, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 675–703; M. Quack, J. Stohner, unveröffentlicht (1998); J. Stohner, A. Beil, H. Hollenstein, O. Monti, M. Quack, *Proc. 37th IUPAC Congress Berlin*, **1999**, S. 525 (zur Geschichte der Berechnungen siehe auch Lit. [59]).
- [47] R. Berger, M. Gottselig, M. Quack, M. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4342–4345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4195–4198.
- [48] M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1846–1861.
- [49] R. Berger, M. Quack, J. Stohner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1716–1719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1667–1670; H. Hollenstein, D. Luckhaus, J. Pochert, M. Quack, G. Seyfang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 136–140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 140–143.
- [50] R. Berger, M. Quack, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 57–60.
- [51] R. Berger, M. Quack, G. S. Tschumper, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1919–1950.
- [52] P. Lazzaretti, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 349–354; R. Zanasi, P. Lazzaretti, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 240–242.
- [53] F. Faglioni, P. Lazzaretti, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 011904-1–011904-11.
- [54] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 4439–4453.
- [55] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811–3814.
- [56] J. K. Laerdahl, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 60–62.
- [57] A. C. Hennum, T. Helgaker, W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 274–282.
- [58] A. Szabo-Nagy, L. Keszthelyi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 4252–4255; L. Keszthelyi, *J. Biol. Phys.* **1994**, *20*, 241–245.
- [59] M. Quack, J. Stohner, *Chirality* **2001**, *13*, 745–753, zit. Lit.
- [60] A. L. Barra, J. B. Robert, L. Wiesenfeld, *Phys. Lett. A* **1986**, *115*, 443–447.
- [61] J. B. Robert, A. L. Barra, *Chirality* **2001**, *13*, 699–702.
- [62] A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7558–7570.
- [63] A. Beil, D. Luckhaus, R. Marquardt, M. Quack, *Faraday Discuss.* **1994**, *49*–76.
- [64] C. Daussy, Dissertation, Université Paris 13, **1999**.
- [65] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé, C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1554–1557. Dieser Ansatz benötigt Enantiomerentrennung; siehe J. Crassons, A. Collet, *Enantiomer* **2000**, *5*, 429.
- [66] A. S. Lahamer, S. M. Mahurin, R. N. Compton, D. House, J. K. Laerdahl, M. Lein, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4470–4473.
- [67] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 207–225.
- [68] M. Quack, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 477–504; M. Quack, *Faraday Discuss.* **1995**, *102*, 90–93.
- [69] D. Uy, M. Cordonnier, T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3844–3847.
- [70] M. Quack, *Faraday Discuss.* **1994**, *99*, 98–99.
- [71] M. Quack, *Chimia* **2001**, *55*, 753–758.
- [72] P. Pfeiffer in *Proceedings of Two Workshops, Bielefeld, June 1980* (Hrsg.: J. Hinze), Plenum, New York, NY, **1983**, S. 315–326; H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Berlin, **1981**; siehe auch A. Ammann, *J. Math. Chem.* **1991**, *6*, 1–15.
- [73] M. Quack, *Faraday Discuss.* **1994**, 389–395; R. Berger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, im Druck.
- [74] M. Eigen, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 465–523.
- [75] F. C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta* **1953**, *11*, 459–463.
- [76] M. Bolli, R. Micura, A. Eschenmoser, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 309–320.
- [77] M. Calvin, *Chemical Evolution*, Oxford University Press, Oxford, **1969**.
- [78] G. Nicolis, I. Prigogine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 659–663.
- [79] W. A. Bonner, *Origins Life Evol. Biosphere* **1991**, *21*, 59–111; P. R. Kavasmaneck, W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 44–50.
- [80] H. Kuhn, J. Waser in *Biophysics* (Hrsg.: W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler), Springer, Berlin, **1983**.
- [81] W. Bonner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 1–96.
- [82] F. Vester, T. L. V. Ulbricht, H. Krauch, *Naturwissenschaften* **1959**, *46*, 68, siehe auch O. Merwitz, *Radiat. Environ. Biophys.* **1976**, *13*, 63–69.
- [83] P. Kleindienst, G. H. Wagnière, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 89–97.
- [84] G. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, *405*, 932–935; L. D. Barron, *Nature* **2000**, *405*, 895–896.
- [85] V. A. Avetisov, V. I. Goldanskii, V. V. Kuz'min, *Phys. Today* **1991**, *44*, 33–45.
- [86] A. Salam, *J. Mol. Evol.* **1991**, *33*, 105–113.
- [87] A. Salam in *Conceptual Tools for Understanding Nature. Proc. 2nd Intl. Symp. of Science and Epistemology Seminar*, Trieste 1993 (Hrsg.: G. Costa, G. Calucci, M. Giorgi), World Scientific, Singapur, **1995**.
- [88] J. Chela-Flores, *Chirality* **1991**, *3*, 389.
- [89] D. K. Kondepudi, G. W. Nelson, *Phys. Lett. A* **1984**, *106*, 203–206; D. K. Kondepudi, G. W. Nelson, *Phys. A* **1984**, *125*, 465–496; D. K. Kondepudi, G. W. Nelson, *Nature* **1985**, *314*, 438–441.
- [90] A. J. MacDermott, G. E. Tranter, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 1–4.
- [91] R. N. Zare, W. Bonner, P. Frank in *Chemistry for the 21st century* (Hrsg.: E. Keinan, I. Schechter), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 11, S. 175–208.
- [92] H. Buschmann, R. Thede, D. Heller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4197–4200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4033–4036; siehe auch P. Cintas, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1187–1193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1139–1145.
- [93] M. Quack, *Nova Acta Leopold.* **1999**, *81*, 137–173.
- [94] S. F. Mason, *Origins Life Evol. Biosphere* **2000**, *30*, 435–437.
- [95] M. H. Engel, S. A. Macko, *Nature* **1997**, *389*, 265–268.
- [96] M. Quack, *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 245–266. Im „Weltspiel“ zieht ein Spielleiter willkürlich **tetraedrische** Würfel aus zwei Kästen: a) aus dem „De-facto“-Kasten, in dem jeder Würfel vier verschiedene Seiten hat (bezeichnet mit *S*, *R*, *S\**, *R\**), und b) aus dem „De-legie“-Kasten, der vier Sorten von Würfeln enthält, wobei die Würfel einer Sorte jeweils auf allen vier Seiten denselben Buchstaben, z. B. *S*, tragen. Die Spieler machen mit dem ausgewählten tetraedrischen Würfel **einen** Wurf und lesen die Seite des Tetraeders ab, welche zu ihnen zeigt. Danach müssen die Spieler, die auch Wissenschaftler

- genannt werden können, raten, aus welchem Kasten der Würfel gezogen worden ist, d.h., was die „Regeln des Spiels“ sind (de facto oder de lege); für das richtige Erraten der Regeln wird es eine Belohnung geben, wie sie auch in der Wissenschaft bestehen mag. Wenn nun der De-lege-Kasten die gleiche Zahl an Würfeln der einzelnen Sorten enthält und der Spielleiter statistisch gleich häufig in beide Kästen greift, dann ist die Statistik ziemlich einfach, und kein Spieler hat eine Gewinnstrategie gegenüber den anderen Spielern. Wenn ein Spieler jedoch weiß, dass der De-lege-Kasten eine Sorte von Würfeln bevorzugt enthält (z.B. 40% *S* und je 20% von den anderen), dann wird er mit der Strategie gewinnen, „de lege“ zu raten, wenn er nach dem Wurf ein *S* sieht, und „de facto“, wenn er einen der anderen Buchstaben sieht. In der Tat wird er auf lange Sicht, wie klein auch immer die bekannte Bevorzugung ist, stets gegen die gewinnen, die die Bevorzugung nicht kennen, und deshalb ist es wichtig, diese zu kennen, auch in der analogen physikalischen Situation. In unserer Welt stellen wir fest, dass lebende Materie aus *S*-Aminosäuren und aus gewöhnlicher Materie, nicht aus Antimaterie besteht. In der allgemeinen abstrakten Schreibweise des Weltspiels geben *S* und *R* den Typus des Enantiomers an, und der Stern steht für Antimaterie im Gegensatz zur gewöhnlichen Materie (ohne Stern). Ein offensichtlicher Schluss kann bezüglich der physikalischen Situation in der biochemischen Evolution aus der Einzelbeobachtung einer *S*-Aminosäuren-Welt gezogen werden: Die Bevorzugung kann nicht 100% zugunsten irgendeiner Kombination *R\**, *R*, *S\** sein.
- [97] Diese fünf konkurrierenden Hypothesen sind in Kürze: 1. die klassische Hypothese der makroskopischen molekularen Modelle (im Grunde van't Hoff's Beschreibung als spontane Symmetriebrechung), 2. die quantenmechanische Hypothese einer De-facto-Symmetriebrechung mit Paritätserhaltung, die ursprünglich auf Hund zurückgeht, 3. die Hypothese der Superauswahlregel von Pfeiffer und Primas mit spontaner Symmetriebrechung aufgrund des Einflusses des Strahlungsfeldes, 4. die Umwelt- oder Stoßhypothese von Simonius, Harris und Stodolsky, nach der Wechselwirkungen mit einem externen Medium eine De-facto-Symmetriebrechung in chiralen Molekülen induzieren, 5. die Hypothese der De-lege-Symmetriebrechung in chiralen Molekülen aufgrund der Paritätsverletzung. Eine ausführliche Diskussion dieser Hypothesen kann in den Abschnitten 2.1–2.5 in Lit. [1] gefunden werden, wo auch gezeigt ist, wie man experimentell (in der Tat meist unter Verwendung des Schemas von Lit. [33]) unterscheiden könnte, welche Hypothesen zutreffen.
- [98] M. Simonius, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 980–983.
- [99] M. T. Reetz, K. E. Jaeger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 407–412.
- [100] M. Quack, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1990**, *332*, 203–220.
- [101] S. C. Bennett, C. E. Wieman, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2484–2487.
- [102] L. Hoddeson, L. Brown, M. Riordan, M. Dresden, *The Rise of the Standard Model*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [103] H. Schopper, *Nova Acta Leopold.* **1999**, *81*, 109–134.
- [104] L. D. Barron, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 392–394.
- [105] L. D. Barron in *New Developments in Molecular Chirality* (Hrsg.: P. G. Mezey), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 1.
- [106] P. Jungwirth, L. Skala, R. Zahradník, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 502–506.
- [107] M. Quack, *J. Mol. Struct.* **1993**, *292*, 171–195.
- [108] L. D. Barron, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 311–316.
- [109] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 421–428.
- [110] M. Quack in *Femtosecond chemistry, Proc. Berlin Conf. Femtosecond Chemistry, Berlin (March 1993)* (Hrsg.: J. Manz, L. Woeste), VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 27, S. 781–818.
- [111] C. Zimmermann, T. W. Hänsch, *Phys. Bl.* **1993**, *49*, 193–196.
- [112] Immanuel Kant. *Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik, die als Wissenschaft wird auftreten können* (Hrsg.: K. Pollok), Felix Meiner Verlag, Hamburg, **2001**, S. 44–46.
- [113] E. Noether, Invariante Variationsprobleme, *Nachr. Akad. Wiss. Goettingen Math.-Phys. Kl. 2* **1918**, 235–257.
- [114] K. Mainzer, *Symmetrien der Natur, ein Handbuch zur Natur- und Wissenschaftsphilosophie*, de Gruyter, Berlin, **1988**.
- [115] M. M. Green, J. W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3328–3345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3138–3154.
- [116] J. L. Rosner, *Phys. Rev. D* **2002**, *65*, 073026–1–073026–5.
- [117] M. G. Kozlov, G. S. Porsev, I. I. Tupitsyu, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *86*, 3260–3263.
- [118] Für die Analyse der CPT-Symmetrie werden gleichzeitig „Spiegelung“ oder Vertauschung  $x(-x)y(-y)z(-z)$  (P=parity),  $t_z(-t)$  (T=time) und Austausch von Teilchen und Antiteilchen (C=charge conjugation) vorgenommen. Diese Symmetrie (CPT) wurde vor etwa 50 Jahren von Schwinger, Lüders und Pauli diskutiert und ist seither Grundbestandteil der Theorien der Physik (des Standardmodells, aber auch anderer grundlegender Ansätze). Die Verletzung der CPT-Symmetrie würde grundsätzliche Revisionen im heutigen Gebäude der theoretischen Physik erfordern. Einfache experimentelle Konsequenzen der CPT-Symmetrie sind die genau gleiche Masse von Elektron und Positron oder von Proton und Antiproton oder eben von *S*- und *R\**-Enantiomer (siehe Lit. [93] für eine weitergehende Diskussion).
- [119] M. Gottselig, M. Quack, *Chimia* **2002**, *56*, 378; M. Gottselig, M. Quack, noch unveröffentlicht.
- [120] T. Kitayama, T. Watanabe, O. Takahashi, K. Morihashi, O. Kikuchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *584*, 89–94.
- [121] M. Quack, J. Stohner, *Chimia* **2002**, *56*, 381; M. Quack, J. Stohner, noch unveröffentlicht.