

## Molekulare Chiralität

**Isotopeneffekte durch Paritätsverletzung in  
chiralen Molekülen\*\***

*Robert Berger, Guido Laubender, Martin Quack,\*  
Achim Sieben, Jürgen Stohner und Martin Willeke*

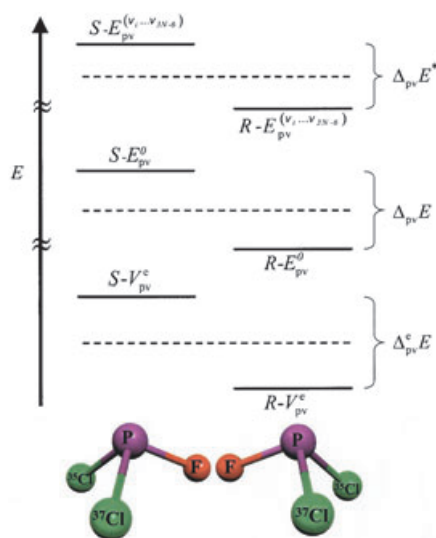
*Richard N. Zare zum 65. Geburtstag gewidmet*

Isotopeneffekte sind die Quelle wichtiger Erkenntnisse für die Molekülspektroskopie und Reaktionsdynamik.<sup>[1,2]</sup> Ihre theoretische Beschreibung beruht normalerweise auf der paritätserhaltenden elektromagnetischen Wechselwirkung, die invariant ist bezüglich einer Spiegelung der Koordinaten am Ursprung.<sup>[3–5]</sup> Oft beruhen Isotopeneffekte auf Massenunterschieden. Es gibt weiterhin Effekte, die auf den unterschiedlichen Kernspin der Isotope<sup>[6]</sup> zurückzuführen sind. Grundsätzlich können Isotopeneffekte aber auch unabhängig von Masse oder Spin nur durch Symmetriebedingungen für die molekulare Wellenfunktion auftreten, die zu unterschiedlichen Symmetrierauswahlregeln für unterschiedliche Isotopomere führen.<sup>[7]</sup> Wir berichten hier über die ersten quantitativen Berechnungen eines neuen Isotopeneffektes, der für Enantiomere von Molekülen, die nur aufgrund von Isotopensubstitution chiral sind („Isotopenantiomere“), zu einer Energiedifferenz  $\Delta_{\text{pv}}E \approx \Delta_{\text{pv}}H_0^0/N_{\text{A}}$  im Grundzustand führt

[\*] Prof. Dr. M. Quack, A. Sieben, Dr. M. Willeke  
Laboratorium für Physikalische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1021  
E-mail: martin@quack.ch  
Dr. R. Berger, G. Laubender  
Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Dr. J. Stohner  
Zürcher Hochschule  
Winterthur (ICB-ZHW)  
8401 Winterthur (Schweiz)

[\*\*] Wir danken Sieghard Albert und Michael Gottselig für Hilfe und fruchtbare Diskussionen. Unsere Arbeiten werden finanziell von der ETH Zürich (einschließlich C4 und CSCS) und dem Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. R.B. bedankt sich für die finanzielle Unterstützung bei der Volkswagen-Stiftung und für Rechenzeit beim HLRN. G.L. dankt dem Graduiertenkolleg 352 für ein Stipendium.

(Abbildung 1). Dieser paritätsverletzende Isotopeneffekt hat seinen Ursprung in der durch das Z-Boson vermittelten elektroschwachen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Nukleonen und ist daher abhängig von der Zusammensetzung



**Abbildung 1.** Schema für die im Text erläuterten Größen am Beispiel von  $P^{35}Cl^{37}ClF$ . Die relative Größe der  $\Delta_{pv}E$ -Werte ist maßstabsgetreu, der Vergleich mit der viel größeren Nullpunktsenergie und der Energie des angeregten Schwingungszustandes aber natürlich nicht. Für  $\Delta_{pv}E^*$  wurde hier  $v_i=1$  für alle  $i$  gewählt. Der Betrag der Reaktionsenthalpie für die Stereomutationsreaktion  $S=R$  ist  $|\Delta_{pv}H_0^0| \approx N_A |\Delta_{pv}E| = 3.3 \times 10^{-13} \text{ J mol}^{-1}$  (bei 0 K).

zung der Kerne. Unsere Rechnungen sind zum einen interessant für Projekte zur Messung von  $\Delta_{pv}E$  in Enantiomeren<sup>[5,8]</sup> und zum anderen von allgemeiner Bedeutung für ein grundsätzliches Verständnis von Isotopeneffekten und molekularer Chiralität. Mit der vorliegenden Arbeit öffnet sich ein neuer Zugang zu diesem Gebiet in Form quantitativer Berechnungen für solche chiralen Isotopomere im Rahmen der elektroschwachen Quantenchemie<sup>[9–13]</sup> unter Einschluss der schwachen Wechselwirkung. Seit neuere theoretische Beschreibungen Werte für  $|\Delta_{pv}E|$  vorhersagen, die um Größenordnungen höher<sup>[9–12]</sup> sein können als aus früheren Rechnungen<sup>[14,15]</sup> vermutet, gibt es neue Hoffnung, dass sehr genaue Messungen und Rechnungen, besonders für Moleküle aus leichten Atomen, einen weiteren Zugang zum Standardmodell der Hochenergiephysik<sup>[5,16]</sup> ermöglichen könnten. Wir verweisen hier auf einige aktuelle Arbeiten mit ausführlichen Literaturangaben.<sup>[4,5,10,12]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchung stellen und beantworten wir folgende Fragen:

1. Wie groß ist  $\Delta_{pv}E$  für Isotopenantimere verglichen mit „gewöhnlichen“ Enantiomeren?
2. Ist für  $\Delta_{pv}E$  das paritätsverletzende Potential in der Gleichgewichtsgeometrie oder eine Schwingungsmittlung über das paritätsverletzende Potential entscheidend?
3. Wie verändert eine Schwingungsanregung  $\Delta_{pv}E$  (d.h.  $\Delta_{pv}E^*$ ) in solchen Verbindungen verglichen mit „gewöhnlichen“ Enantiomeren, für welche dies schon früher untersucht wurde?<sup>[17]</sup>

Die Beantwortung dieser Fragen wird bei der Planung zukünftiger Experimente, eventuell unter Einbeziehung von Isotopenantimere, hilfreich sein. Wir betrachten mit dieser Zielsetzung die Phosphanderivate PHDX ( $X=F, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br, ^{81}Br$ ) und  $P^{35}Cl^{37}ClY$  ( $Y=F, H, D$ ). Isotopenantimere, die von der Verschiedenartigkeit der Isotope und ihrer Massen herrühren, sind zwar schon seit einiger Zeit bekannt und mehrfach diskutiert worden,<sup>[3,18–20]</sup> hier werden aber die ersten quantitativen Vorhersagen für die Größe  $\Delta_{pv}E$  vorgestellt, die ein quantitatives Maß für den paritätsverletzenden Isotopeneffekt.

Abbildung 1 illustriert alle relevanten Größen.  $R-V_{pv}^e$  und  $S-V_{pv}^e$  beziehen sich auf die paritätsverletzenden Potentiale der Born-Oppenheimer(BO)-Gleichgewichtsgeometrien der  $R$ - und  $S$ -Enantiomere. Wegen der Antisymmetrie des paritätsverletzenden Potentials bei Spiegelung am Ursprung<sup>[5]</sup> ist der Absolutbetrag  $|\Delta_{pv}^e E|$  gerade  $2 |R-V_{pv}^e|$  oder  $2 |S-V_{pv}^e|$ . Addiert man die Nullpunktsschwingungsenergien und die über den Schwingungsgrundzustand gemittelten paritätsverletzenden Potentiale zu den paritätserhaltenden BO-Potentiale, so erhält man die Grundzustandsenergieniveaus beider Enantiomere ( $R-E_{pv}^0, S-E_{pv}^0$ ) unter Berücksichtigung der Paritätsverletzung. Die entsprechende Grundzustandsenergie-differenz (falls Tunneleffekte vernachlässigbar sind) oder die Reaktionsenthalpie bei 0 K,  $|R-E_{pv}^0 - S-E_{pv}^0| = |\Delta_{pv}E| \approx |\Delta H_0^0/N_A|$ , ist prinzipiell messbar (das Vorzeichen hängt von der Konvention für die gerichtete Stereomutationsreaktion von  $R$  und  $S$  ab).<sup>[8]</sup> Schließlich kann man eine ähnliche Definition auf die angeregten Schwingungszustände ( $v_1 \dots v_{3N-6}$ ) des chiralen Moleküls anwenden. Diese erscheinen als ein fast entartetes Dublett von Quantenzuständen der beiden Enantiomere mit der paritätsverletzenden Aufspaltung  $|\Delta_{pv}E^*(v_1 \dots v_{3N-6})| = |R-E_{pv}^{v_1 \dots v_{3N-6}} - S-E_{pv}^{v_1 \dots v_{3N-6}}|$ , sofern diese Aufspaltung sehr viel größer ist als die hypothetische Tunnelaufspaltung für den paritätserhaltenden Fall, aber viel kleiner als der Abstand der Schwingungsniveaus.<sup>[3,8]</sup>

Die paritätsverletzenden Potentiale wurden im Rahmen unseres MC-LR („multiconfiguration linear response“-Ansatzes für die elektroschwache Quantenchemie,<sup>[11]</sup> hier in der RPA („random phase approximation“-Näherung, berechnet. Der approximative Hamilton-Operator lautet in SI-Einheiten [Gl. (1)]:<sup>[10,11,17]</sup>

$$\hat{H}_{pv} = \frac{\pi G_F}{h m_e c \sqrt{2}} \sum_{A=1}^N Q_w(A) \sum_{i=1}^n [\hat{\vec{p}}_i \cdot \hat{\vec{s}}_i \delta^3(\vec{r}_i - \vec{r}_A)]_+ \quad (1)$$

$G_F = 2.222527 \times 10^{-14} E_h a_0^3 = 1.43586 \times 10^{-62} \text{ J m}^3$  (Hartree-Energie  $E_h$  und Bohr-Radius  $a_0$ ) ist die Fermi-Konstante,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.  $\hat{\vec{p}}_i$  ist der Impuls- und  $\hat{\vec{s}}_i$  der Spinoperator des Elektrons  $i$ ,  $\vec{r}_i$  bezeichnet dessen Ortsvektor.  $\vec{r}_A$  ist der Ortsvektor des Kerns  $A$ .  $\delta^3$  steht für die dreidimensionale Diracsche Deltadistribution und  $[\dots]_+$  für den Antikommutator. Der paritätsverletzende Effekt korreliert mit der Zahl der Protonen  $Z_A$  und Neutronen  $N_A$  im Kern  $A$  mit der elektroschwachen Ladung  $Q_w(A)$  [Gl. (2)].

$$Q_w(A) = Z_A (1 - 4 \sin^2 \theta_w) - N_A \quad (2)$$

$\theta_w$  ist der Weinberg-Winkel ( $\sin^2 \theta_w = 0.2319$ ).  $Q_w$  ist verschieden für unterschiedliche Isotope, was zum hier diskutierten, paritätsverletzenden Isotopeneffekt führt. Zunächst geben wir in Tabelle 1 die paritätsverletzende poten-

dass in der symmetrischen Gleichgewichtsgeometrie die atomaren Beiträge der beiden  $^{35}\text{Cl}$ -Kerne zu  $V_{\text{pv}}^e$  im symmetrischen Isotopomer von exakt gleicher („normaler“) Größe sind, aber sich durch das entgegengesetzte Vorzeichen kom-

**Tabelle 1:** Gleichgewichtsbeitrag und schwingungsgemittelter Beitrag der paritätsverletzenden Energie für verschiedene gewöhnliche *R*-Enantiomere und einige *R*-Isotopenantimere.<sup>[a]</sup>

Verbindungen in <i>R</i> -Konfiguration	$V_{\text{pv}}^e$ [ $hc\text{ cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{pv}}^0$ [ $hc\text{ cm}^{-1}$ ]	Basissatz für Geometrieoptimierung und 1-d-Potentialschnitte	Basissatz für paritätsverletzende Energerechnungen
PHDF (1)	$-4.64 \times 10^{-17}$ $-5.73 \times 10^{-17}$	$-1.40 \times 10^{-15}$ $-1.11 \times 10^{-15}$	6-311G(d,p) 6-311G(d,p)	6-311G(d,p) aug-cc-pVDZ
PHD <sup>35</sup> Cl (2)	$-2.14 \times 10^{-17}$	$-1.70 \times 10^{-15}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	6-311G(d,p)
PHD <sup>37</sup> Cl (3)	$-2.14 \times 10^{-17}$	$-1.66 \times 10^{-15}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	6-311G(d,p)
PHD <sup>79</sup> Br (4)	$-4.09 \times 10^{-17}$	$-1.60 \times 10^{-14}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	6-311G(d,p)
PHD <sup>81</sup> Br (5)	$-4.09 \times 10^{-17}$	$-1.63 \times 10^{-14}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	6-311G(d,p)
PH <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl (6)	$8.44 \times 10^{-15}$	$7.50 \times 10^{-15}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	aug-cc-pVDZ
PD <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl (7)	$8.44 \times 10^{-15}$	$8.97 \times 10^{-15}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	aug-cc-pVDZ
P <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> ClF (8)	$-1.53 \times 10^{-14}$	$-1.38 \times 10^{-14}$	6-311 <sup>++</sup> G(d,p)	aug-cc-pVDZ
PH <sup>35</sup> ClF (9)	$2.83 \times 10^{-13}$	$2.88 \times 10^{-13}$	6-311G(d,p)	aug-cc-pVDZ
P <sup>79</sup> Br <sup>35</sup> ClF (10)	$-1.09 \times 10^{-12}$	$-1.06 \times 10^{-12}$	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)

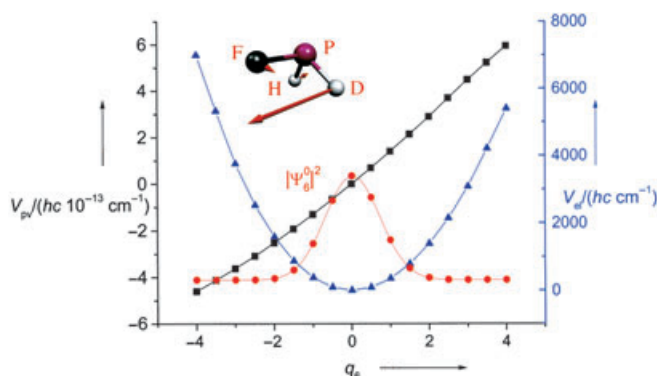
[a]  $V_{\text{pv}}^e/(hc)$  ist das paritätsverletzende Potential, berechnet für die Gleichgewichtsgeometrie des paritätserhaltenden Born-Oppenheimer-Potentials. Alle Geometrieoptimierungen und 1-d-Schnitte durch die paritätserhaltende Potentialhyperfläche wurden im Rahmen der Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) in der „Frozen-Core“-Näherung mit Gaussian 98<sup>[26]</sup> ausgeführt.  $E_{\text{pv}}^0/(hc)$  ist das über den Schwingungsgrundzustand gemittelte paritätsverletzende Potential (siehe Haupttext). Mit den gegebenen Größen ist es möglich, die paritätsverletzenden Energiedifferenzen  $|\Delta_{\text{pv}}^e E| = |2 V_{\text{pv}}^e|$  und  $|\Delta_{\text{pv}} E| = |2 E_{\text{pv}}^0|$  zu berechnen (siehe Text und Lit. [11, 17] zu Methoden und Basissätzen). Paritätsverletzende Potentiale sind mit der von uns modifizierten Version<sup>[11]</sup> des Dalton-Programmpaketes<sup>[27]</sup> berechnet worden.

tielle Energie für die Gleichgewichtsgeometrien der elektronischen Grundzustände  $V_{\text{pv}}^e$  entsprechend den *R*-Konfigurationen der Moleküle **1–10** (und  $|\Delta_{\text{pv}}^e E| = |2 V_{\text{pv}}^e|$ ). Ein negativer Wert von  $V_{\text{pv}}^e$  bedeutet eine Stabilisierung für die gegebene Struktur, während das Enantiomere um den gleichen Betrag destabilisiert wird. Der Absolutbetrag von  $V_{\text{pv}}^e$  für Systeme, die durch Substitution mit verschiedenen Chlorisotopen chiral sind (**6–8**), ist bemerkenswert groß, der auf eine Deuterierung zurückzuführende Effekt (**1–5**) ist um zwei bis drei Größenordnungen kleiner. Dies kann aus dem in Gleichung (1) gegebenen paritätsverletzenden Operator  $\hat{H}_{\text{pv}}$  verstanden werden, der effektiv eine Kontaktwechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen und den Atomkernen mit der elektroschwachen Ladung  $Q_w(A)$  [Gl. (2)] beschreibt. Das paritätsverletzende Potential ist die Summe aus den verschiedenen Beiträgen der Kerne, wobei in der Regel die Beiträge der schwereren Kerne dominieren.<sup>[10]</sup> Deswegen führt eine einfache Deuterierung zu einem Betrag  $|V_{\text{pv}}^e|$ , der kleiner ist als bei Molekülen, die aufgrund verschiedener Chlorisotope chiral sind. Wir geben in Tabelle 1 auch  $V_{\text{pv}}^e$  für die „gewöhnlichen“ chiralen Verbindungen P<sup>79</sup>Br<sup>35</sup>ClF (**10**) und PH<sup>35</sup>ClF (**9**) an. Für die Isotopenantimere PH<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl und P<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>ClF ist der Betrag des paritätsverletzenden Potentials ungefähr eine Größenordnung kleiner als für PHClF. Zieht man die um etwa 10 % verschiedenen großen elektroschwachen Ladungen von <sup>35</sup>Cl ( $Q_w = -16.8$ ) und <sup>37</sup>Cl ( $Q_w = -18.8$ ) in Betracht, würde man eine Abnahme von  $V_{\text{pv}}^e$  um etwa eine Größenordnung erwarten. Man bemerkt nämlich,

während im unsymmetrischen <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl-Isotopomer eine Differenz von ca. 10 % nach teilweiser Kompensation verbleibt. In einem völlig asymmetrischen Molekül wie PHClF ist eine solche teilweise Kompensation wenigstens nicht systematisch zu erwarten, sodass  $V_{\text{pv}}^e$  etwa eine Größenordnung größer wird. H-D-Substitution führt zwar zu einer großen relativen Änderung der elektroschwachen Ladung, aber nur zu einer kleinen Änderung im paritätsverletzenden Potential, da weder H noch D einen großen Beitrag zu  $V_{\text{pv}}^e$  leisten. Dies erklärt die kleinen paritätsverletzenden Potentiale der H/D-Verbindungen in Tabelle 1. Für Isotopenantimere von CHD<sup>18</sup>O<sup>[20]</sup> haben wir schon früher bemerkt, dass diejenigen Kerne, die in der *C<sub>s</sub>*-Symmetrieebene des entsprechenden achiralen Isotopomers liegen, nicht zum paritätsverletzenden Potential  $V_{\text{pv}}^e$  beitragen. Daher sind die  $V_{\text{pv}}^e$ -

Werte für PHD<sup>35</sup>Cl und PHD<sup>37</sup>Cl identisch (ebenso für die Paare PH<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl(**6**)/PD<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl(**7**) und PHD<sup>79</sup>Br(**4**)/PHD<sup>81</sup>Br(**5**)).

Isotopensubstitution hat jedoch nicht nur einen Einfluss auf das paritätsverletzende Potential in der Gleichgewichtsgeometrie, sondern auch auf die Moleküldynamik und die gemittelte Grundzustandsgeometrie.<sup>[17]</sup> Es ist beispielsweise wohl bekannt, dass gemittelte X-D-Bindungslängen kürzer sind als gemittelte X-H-Bindungslängen (siehe Lit. [3, 21] zu einer Diskussion von CH<sub>4</sub> und seinen potentiell chiralen Isotopomeren). Um diesen Effekt bei der Berechnung von  $\Delta_{\text{pv}} E$  zu berücksichtigen, haben wir das Schwingungsproblem in der separablen anharmonischen adiabatischen Näherung (SAAA)<sup>[17]</sup> behandelt. Die detaillierte Vorgehensweise bei den Berechnungen ist in Lit. [11, 17] beschrieben. In Testrechnungen wurde überprüft, dass die nicht separablen Kopplungen für  $V_{\text{pv}}(q_i)$  als Funktion der reduzierten Normalkoordinaten  $q_i$  keine große Rolle spielen. Man kann hier tatsächlich von einem messbaren  $\Delta_{\text{pv}} E$  sprechen,<sup>[5, 8]</sup> da  $\Delta_{\text{pv}} E$  größer als die Tunnelaufspaltung ist. Die Tunnelaufspaltung für **2** wurde mit einer einfachen WKB-Methode grob auf  $10^{-23}$  bis  $10^{-20} \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. Für die weiteren Verbindungen<sup>[22]</sup> sollte die Tunnelaufspaltung noch kleiner sein, da entweder die Inversionsbarriere höher oder die Tunnelmasse größer ist (siehe Lit. [23]). Mit dem paritätsverletzenden Potential  $V_{\text{pv}}(q_i)$  und der Schwingungswellenfunktion  $\Psi_{v_i}^{v_i}$  berechnen wir den Erwartungswert  $\langle E_{\text{pv}} \rangle_{v_i}^{v_i}$  der paritätsverletzenden Energie, wobei die *i*-te Normalschwingung mit  $v_i$  Quanten



**Abbildung 2.** 1-d-Schnitt durch die paritätserhaltende Potentialhyperfläche (MP2/6-311G(d,p)) für (R)-PHDF entlang der reduzierten Normal-Koordinate  $q_6$  (Dreiecke, rechte Ordinaten-Skala). Die Verschiebungsvektoren für  $q_6$  sind abgebildet. Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_6^0|^2$  ist unskaliert (Punkte). Der Maßstab ergibt sich aus dem Maximalwert (0.28) von  $|\Psi_6^0|^2$  in der Abbildung. Die Quadrate zeigen das paritätsverletzende Potential (RPA/6-311G(d,p)) entlang  $q_6$  (linke Ordinaten-Skala).

angeregt ist [Gl. (3)].<sup>[17]</sup> Abbildung 2 zeigt eine graphische Auftragung für (R)-PHDF.

$$\langle E_{pv} \rangle_i^{v_i} = \langle \Psi_i^{v_i} | V_{pv}(q_i) | \Psi_i^{v_i} \rangle \quad (3)$$

Im Rahmen der SAAA<sup>[17]</sup> ergibt sich die paritätsverletzende Energie  $E_{pv}^{(v_1, \dots, v_{3N-6})}$  für einen Schwingungszustand mit den Schwingungsquantenzahlen  $v_i$  nach Gleichung 4:

$$\begin{aligned} E_{pv}^{(v_1, \dots, v_{3N-6})} &= \left\langle \prod_i \Psi_i^{v_i} \left| V_{pv}^e + \sum_{i=1}^{3N-6} \Delta V_{pv}(q_i) \right| \prod_i \Psi_i^{v_i} \right\rangle \\ &= \sum_i \langle E_{pv} \rangle_i^{v_i} - (3N-7) V_{pv}^e \end{aligned} \quad (4)$$

$E_{pv}^0$  ist der Wert im Grundzustand mit  $v_i = 0$  für alle  $i$ . Die paritätsverletzende Energiedifferenz für den Grundzustand kann zu  $|\Delta_{pv}E| = |2E_{pv}^0|$  oder für angeregte Zustände zu  $|\Delta_{pv}E^*| = |2E_{pv}^{(v_1, \dots, v_{3N-6})}|$  berechnet werden. Die für (R)-PHDF beispielhaft in Abbildung 2 gezeigte Methode wurde auf alle Verbindungen 1–10 angewendet. Die Ergebnisse für  $E_{pv}^0$  sind in der dritten Spalte von Tabelle 1 angegeben. Für die Verbindungen 6–10 ist  $E_{pv}^0$  von ähnlicher Größe wie  $V_{pv}^e$ , während für 1–5, die nur aufgrund einer einfachen Deuterierung chiral sind,  $E_{pv}^0$  bis zu drei Größenordnungen größer als  $V_{pv}^e$  ist. Die starke Abhängigkeit von der Schwingungsanregung bei 1–5 ermöglicht es, die paritätsverletzende Energie zu vergrößern oder zu verringern, indem man gezielt Schwingungen anregt.<sup>[17]</sup> Bei (R)-PHDF führt beispielsweise eine Anregung mit einem Quant in  $\nu_6$  zu  $E_{pv}^{(0,0,0,0,0,1)} = 9.90 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$  (positiv), während eine Anregung von  $\nu_4$  mit einem Quant zu  $E_{pv}^{(0,0,0,1,0,0)} = -1.22 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$  (negativ) führt. Bei gleichzeitiger Anregung beider Schwingungen kompensieren sich diese Effekte nahezu ( $E_{pv}^{(0,0,0,1,0,1)} = -8.57 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1}$ ). Für (R)-P<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>ClF hängt jedoch die paritätsverletzende Energie weniger von der Schwingungsanregung ab. Nicht separable, anharmonische Effekte werden

ab einer gewissen Anregung wichtig und können berücksichtigt werden.<sup>[17]</sup>

Wir fassen zusammen: Chiralität bedingt durch Isotope mittlerer Masse kann zu relativ großen Werten der paritätsverletzenden Energiedifferenz  $\Delta_{pv}E$  führen. Bei 1–5, die aufgrund einer Deuterierung chiral sind, ist die Schwingungsmittelung wichtig für  $\Delta_{pv}E$ . Der Absolutbetrag der schwingungsgemittelten paritätsverletzenden Grundzustandsenergiedifferenz bei 4 und 5 ist mehr als zwei Größenordnungen größer als  $\Delta_{pv}^eE$  für die Gleichgewichtsgeometrie. Bei 6–10 unterscheiden sich  $\Delta_{pv}^eE$  und  $\Delta_{pv}E$  um weniger als 15 %, und die Beträge sind nur etwa eine Größenordnung kleiner als jene, die man für „gewöhnliche“ chirale Moleküle mit einer ähnlichen Elementarzusammensetzung erhält. Diese Ergebnisse ermöglichen es, auch Verbindungen, die nur durch Isotopensubstitution chiral sind, als gut geeignete Kandidaten für theoretische und experimentelle Arbeiten zur molekularen Paritätsverletzung vorzuschlagen. Während allerdings eine Messung im Frequenzraum<sup>[24]</sup> für P<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>ClF wohl nicht geeignet wäre für den Nachweis der recht kleinen paritätsverletzenden Effekte, beträgt die aus  $\Delta_{pv}E$  berechnete Zeit  $t = h/(2\Delta_{pv}E)$  für einen Übergang zwischen den Paritätseigenzuständen nur etwa 600 s, wobei die Beobachtung der Anfangszeitentwicklung des Signals auf einer realistischen ms-Zeitskala genügt (siehe Lit. [8] zu solchen Experimenten und Lit. [25] zu spektroskopischen Vorarbeiten zu den Isotopenantimere P<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>ClF).

Eingegangen am 23. September 2004,  
veränderte Fassung am 8. Dezember 2004  
Online veröffentlicht am 6. Mai 2005

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Chiralität · Elektroschwache Quantenchemie · Isotopeneffekte · Paritätsverletzung

- [1] F. Fernández-Alonso, B. D. Bean, J. D. Ayers, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, L. Bañares, J. Aoiz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2860–2864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2748–2752.
- [2] B. D. Bean, F. Fernández-Alonso, R. N. Zare, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2228–2233; J. D. Ayers, A. E. Pomerantz, F. Fernández-Alonso, F. Ausfelder, B. D. Bean, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4662–4670.
- [3] M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571–586.
- [4] M. Quack, *Nova Acta Leopold.* **1999**, *81*, 137–173.
- [5] M. Quack, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4812–4825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4618–4630.
- [6] R. R. Ernst, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 817–835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 805–823.
- [7] M. Quack, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 477–504.
- [8] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 147–153.
- [9] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack in *Proc. 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.
- [10] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7263–7285; Erratum: A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6081.
- [11] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3148–3158.

- [12] R. Berger in *Relativistic Electronic Structure Theory, Part II—Applications* (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 188–288.
- [13] G. Laubender, R. Berger, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 395–399.
- [14] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2329–2341.
- [15] S. F. Mason, G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1091–1111.
- [16] L. Hoddeson, L. Brown, M. Riordan, M. Dresden, *The Rise of the Standard Model*, Cambridge University Press, Cambridge, **1997**.
- [17] M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3807–3810; M. Quack, J. Stohner, *Z. Phys. Chem. (Oldenbourg)* **2000**, *214*, 675–703; M. Quack, J. Stohner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11228–11240; M. Quack, J. Stohner, *Chirality* **2001**, *13*, 745–753.
- [18] J. Lüthy, J. Retey, D. Arigoni, *Nature* **1969**, *221*, 1213–1215.
- [19] R. Harris, L. Stodolsky, *Phys. Lett. B* **1978**, *78*, 313–317.
- [20] R. Berger, M. Quack, A. Sieben, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 4048–4060.
- [21] R. Marquardt, M. Quack, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3166–3181.
- [22] S. Creve, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **1989**, *102*, 6549–6557.
- [23] R. Berger, M. Gottselig, M. Quack, M. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4342–4345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4195–4198, zit. Lit.
- [24] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. Bordé, C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1554–1557.
- [25] A. Sieben, R. Berger, M. Quack, M. Willeke in *18th Colloquium on High Resolution Spectroscopy (2003)*, Dijon, Frankreich, **2003**, S. 161.
- [26] Gaussian98 (Revision A.11.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. Cheeseman, R. V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [27] T. Helgaker, H. Jensen, J. P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, O. Vahtras, *Dalton: An Electronic Structure Program*, Release 1.2.1 ed., **1997**.