

Struktur und Dynamik chiraler Moleküle**

Von Martin Quack*

Könnte es chirales Methan geben? Was ist das charakteristische Strukturmerkmal (im physikalisch-chemischen Sinn) eines chiralen Moleküls? Diese Frage geht auf *Louis Pasteur*, den Entdecker der molekularen Chiralität, zurück und gilt bei Chemikern in der Regel seit den Arbeiten von *van't Hoff* und *Le Bel* als gelöst. In diesem Beitrag wird gezeigt, daß es in Wahrheit grundlegend verschiedene Theorien über den physikalischen Ursprung der molekularen Chiralität gibt. Diese Theorien zur Struktur und Dynamik chiraler Moleküle führen zu unterschiedlichen Vorhersagen über den Ausgang gewisser Experimente. Bisher wurden jedoch noch keine schlüssigen Experimente durchgeführt. Wir stellen hier mehrere mögliche Experimente vor, die zu einer Entscheidung zwischen den unterschiedlichen Hypothesen führen würden. Die paritätsverletzende schwache Wechselwirkung ergibt einen sehr kleinen Energieunterschied ΔE_{PV} in Enantiomeren, dessen experimentell bisher noch unbekannter Wert von großer Bedeutung sowohl für die Struktur und die Spektren als auch für die Racemisierungskinetik chiraler Moleküle ist. Das wird anhand der Berechnung der chemischen Relaxationszeiten für die Racemisierung mit einem neuen, statistisch mechanischen Modell gezeigt, das ΔE_{PV} explizit berücksichtigt und sich von den üblichen Theorien der unimolekularen Racemisierung wesentlich unterscheidet.

*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.[***]
Louis Pasteur^{119]}*

1. Einleitung

Vor gut 140 Jahren trennte *Pasteur* erstmals kristalline organische Racemate (wie etwa das Natrium-Ammonium-Salz der Weinsäure) in chirale („händige“), optisch aktive Verbindungen^[1]. Seither wurden zwei Grundfragen der molekularen Chiralität wiederholt untersucht:

1. Was ist der Ursprung der Chiralität im Sinne der *Molekülphysik*? (also die „Natur“ oder das wesentliche physikalisch-chemische Strukturmerkmal eines chiralen Moleküls oder eines chiralen Stoffes)
2. Was ist der Ursprung der Chiralität in der *Molekularbiologie*? (also die chirale Auslese, die bestimmte Enantiomere bevorzugt)

Dies sind zwei recht verschiedene und doch zusammenhängende Fragen. Die zweite betrifft eines der großen, offensichtlich noch ungelösten Probleme der biochemischen und

Evolutionsforschung^[2-17]. Wir wollen uns hier vor allem mit der ersten Frage beschäftigen, die von vielen für definitiv und korrekt beantwortet gehalten wird. Wir werden zeigen, daß dem nicht so ist. Vielleicht hilft eine korrekte Behandlung des molekülphysikalischen Problems auch bei der Beantwortung der biologischen Fragestellung.

Auch heute noch wird die „Struktur“ chiraler Moleküle von Chemikern in der Regel anhand dreidimensionaler, makroskopischer Modelle im Rahmen der konventionellen Stereochemie diskutiert^[1c, 3, 18-23]. *Friedrich Hund* bemerkte^[24], daß quantenmechanisches Tunneln chirale Strukturen verbindet, was zu Problemen mit der klassischen Stereochemie führt. Es wären etwa der Grundzustand und überhaupt alle Energie-Eigenzustände von üblicherweise als chiral betrachteten Molekülen achiral und nicht optisch aktiv. Durch eine Untersuchung nichtstationärer Zustände und der Zeitskalen für die Racemisierung durch Tunneln löste *Hund* das Problem der molekularen Chiralität zumindest scheinbar (siehe Abschnitt 2.2).

Später hat *Primas* darauf hingewiesen^[25], daß die Hund-sche Deutung unerklärt läßt, warum man zwar die Enantiomere, nicht aber deren kohärente Superposition in Flaschen abfüllen und kaufen kann. Der Grund hierfür könnte trivial sein, nämlich daß die Superpositionszustände chemisch instabil sind. Man kann ja auch Radikale wie CH_3 nicht leicht in Flaschen abfüllen, obwohl wir gute Beweise für ihre Existenz haben. Eine nichttriviale mögliche Lösung des „Primassen Paradoxons“ wäre das prinzipielle Fehlen solcher achiraler Zustände chiraler Moleküle^[26-32]. Solche Vermutungen erklären die Chiralität durch essentielle Wech-

[*] Prof. Dr. M. Quack
Laboratorium für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 22, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Schlußteil der Hund/Klemm-Vorlesung („Wie bewegen sich Moleküle?“, 27. Oktober 1986) am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. – Der Hauptteil der Vorlesung wird separat veröffentlicht. Die 1. Hund/Klemm-Vorlesung war Basis der Übersicht von *H. Bock* und *R. Dammel* in *Angew. Chem.* 99 (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* 26 (1987) 504.

[***] 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.

selwirkungen entweder mit dem Strahlungsfeld oder mit anderen externen Agentien.

Nach der Entdeckung^[33-41] der chiralen, die räumliche Spiegelsymmetrie und Paritätserhaltung verletzenden schwachen Kernkraft erscheint heute die Annahme natürlich, daß diese Wechselwirkung auch für die Physik chiraler Moleküle bedeutsam ist^[10, 11, 17, 42-54]. Im Gegensatz zu den drei anderen fundamentalen Wechselwirkungen der Physik (starke Wechselwirkung, elektromagnetische Wechselwirkung und Gravitation) ist die schwache Wechselwirkung prinzipiell chiral. Sie ist die Ursache für den β -Zerfall des Neutrons. Sowohl bei Kernzerfallsprozessen^[34] als auch in der Atomspektroskopie^[40] ist schon experimentell gezeigt worden, daß die schwache Wechselwirkung den sonst gültigen Erhaltungssatz für die Quantenzahl „Parität“ verletzt. In der Chemie führt das zu einer überraschenden, bisher noch hypothetischen Konsequenz: Unter geeigneten Bedingungen sollte ein „paritätsverletzender“ Energieunterschied ΔE_{pV} zwischen zwei Enantiomeren **R** und **L** bestehen, d. h. es gibt eine von Null verschiedene thermodynamische Reaktionsenergie $\Delta_R U_0^0$ für die Racemisierung (a) (zunächst ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, siehe auch Anhang), die betragsgleich zu ΔE_{pV} ist: $|\Delta_R U_0^0| = |\Delta E_{pV}|$.



Die erwähnten Deutungen der molekularen Chiralität ergeben unterschiedliche Theorien über die „Struktur“ chiraler Moleküle im allgemeinen physikalisch-chemischen Sinn. Diese unterschiedlichen Betrachtungsweisen sollten nicht einfach auf schlechten Sprachgebrauch oder gar schlechte Philosophie zurückgeführt werden. Vielmehr gibt es ernstzunehmende Unterschiede in den Theorien, die widersprüchliche Vorhersagen über das Ergebnis gewisser Experimente zur Folge haben. Für eine eindeutige Zurückweisung der falschen Theorien müssen solche Experimente ausgeführt werden. Bisher gibt es aber praktisch noch keine experimentellen Ergebnisse zu den zentralen Fragen der Chiralität, und in theoretischen Diskussionen wurde dieser Aspekt weitgehend übersehen. Die vorliegende Untersuchung soll diese Lücke schließen und einige mögliche Experimente^[50] vorstellen.

2. Kritische Untersuchung der theoretischen Deutungen molekularer Chiralität

Wir wollen hier zunächst einen Überblick über die allgemeinen Aussagen der verschiedenen Chiralitätstheorien geben. Vorhersagen über die Ergebnisse bestimmter Experimente folgen in Abschnitt 3.

2.1. Makroskopische Molekülmodelle und klassische Mechanik: „Die klassische Hypothese“

Die ursprüngliche Beschreibung chiraler Moleküle beruht auf dreidimensionalen Molekülmodellen, die den Gesetzen der klassischen Mechanik unseres täglichen Lebens gehorchen^[1, 18-21]. Das ist auch der Ausgangspunkt des Organischen Stereochemikers^[22, 23]. Mit unserem heutigen Wissen kann man diesen Ansatz so beschreiben: Die Dynamik der schweren Atomkerne wird im effektiven Potential der Born-Oppenheimer-Hyperflächen (näherungsweise) klassisch me-

chanisch behandelt. Solche effektiven Potentiale können entweder symmetrisch bezüglich der Inversion im Raum sein oder eine schwache Asymmetrie zeigen, wenn ein paritätsverletzender Beitrag berücksichtigt wird. Im ersten Fall beruht die Existenz von Enantiomeren auf den experimentellen Anfangsbedingungen. Eine solche Möglichkeit ist durchaus natürlich und *nicht* schwer verständlich. Historisch war diese Deutung vorherrschend^[18-21], da die Isomerisierungsenergie für Enantiomere im Rahmen der (recht großen!) experimentellen Unsicherheit zu Null bestimmt worden war. *Pasteur* scheint auch ernsthaft die Möglichkeit einer kleinen energetischen Asymmetrie in Betracht gezogen zu haben. In diesem Fall wären Enantiomere nicht verschieden von anderen Isomeren mit einer kleinen Reaktionsenergie $\Delta_R U_0^0$.

Da wir heute wissen, daß die Quantenmechanik auch die Dynamik der Kernbewegung, Schwingung, Rotation und Reaktion beherrscht, könnte man die klassische Deutung der Chiralität als überholt betrachten^[24]. Man könnte aber zumindest für den Fall der Chiralität auch einen typischen „Außenstandpunkt“ vertreten: Die Umwandlung der Enantiomere komplizierter organischer Moleküle entspricht einer Bewegung sehr großer Amplitude und sehr kleiner Frequenz. Es könnte sein, daß die Quantenmechanik für solche Bewegungen nicht gilt und die klassische Mechanik oder eine verwandte Theorie wirkliche Gültigkeit erlangen (nicht nur als Näherung an die Quantenmechanik). Es gibt keine quantenmechanische Rechnung genügender Genauigkeit, die eine solche Hypothese widerlegen könnte. Offensichtlich gibt es auch keine direkte experimentelle Prüfung dieser Frage. Man könnte aber nach einer Verletzung des quantenmechanischen Superpositionsprinzips suchen, das für die klassische Hypothese irrelevant ist. Im symmetrischen Fall ($\Delta E_{pV} = 0$) könnte man auch nach dem Tunnelprozeß suchen, der in der klassischen Theorie fehlt.

Vor einer Diskussion von Experimenten sollte man allerdings hier feststellen, daß die „klassische Hypothese“ wohl eher theoretisch weit hergeholt und mit einigen inneren Inkonsistenzen behaftet ist. Es gibt keine guten theoretischen Gründe für eine völlig unterschiedliche Behandlung von Elektronen und Atomkernen, wie sie durch die Einführung von wahren effektiven Potentialen (nicht nur als Born-Oppenheimer-Näherung) impliziert wird. In Wahrheit gibt es solche Potentiale wohl kaum, und in einer exakten Behandlung sollten Elektronen und Atomkerne im Rahmen der gleichen Mechanik behandelt werden. Für Elektronen wissen wir mit Sicherheit, daß dies die Quantenmechanik ist. So ist man wohl versucht, die klassische Hypothese zurückzuweisen, könnte allerdings ohne direkten experimentellen Beweis dieser Versuchung auch widerstehen.

2.2. Quantenmechanik von Molekülen mit einem spiegelsymmetrischen Hamilton-Operator: „Hunds Hypothese“

Nach *Hund*^[24] gibt es bei potentiell chiralen Molekülen eine kleine Energieaufspaltung ΔE_{\pm} zwischen Paaren von Eigenzuständen positiver und negativer Parität. ΔE_{\pm} kommt durch den quantenmechanischen Tunneleffekt zustande, wenn der Hamilton-Operator **H** Rauminversions-symmetrie (Spiegelsymmetrie) zeigt. Die Eigenfunktionen von **H** sind dann achiral. Superposition der Eigenfunktionen beschreibt dann chirale Enantiomere, die als *zeitabhängige*

Molekülzustände zu interpretieren sind. *Hunds* Abschätzungen der Tunnelzeiten typischer Enantiomere deuteten auf extrem große Werte und damit praktisch kinetische Stabilität hin.

Um bisweilen verbreitete Fehlschlüsse zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, daß ein Molekül oder eine Verbindung in der Regel nicht Eigenzuständen von *H* zu entsprechen braucht. Viele Moleküle existieren als kinetisch stabile Einheiten oder auch als Streuresonanzen im Kontinuum, oft hoch über dem Grundzustand von *H*. Formaldehyd H_2CO ist ein Beispiel, da es instabil bezüglich des Zerfalls in H_2 und CO ist ($\Delta_{\text{r}}H_0^\circ = -1.7 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Noch deutlicher ist dies bei Hydrazin N_2H_4 , das mit $\Delta_{\text{r}}H_0^\circ = -109 \text{ kJ mol}^{-1}$ spontan in N_2 und 2 H_2 zerfällt. Diese Moleküle sind kinetisch durchaus stabil.

Eine Größenordnungsangabe für die *Hundschen* Überlegungen ist auch nützlich. Die Racemisierung von Asparaginsäure gehört zu den schnellsten bei Aminosäuren und gilt unter gewissen Bedingungen als unimolekular^[56, 60]. Bei 310 K ist die Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung $k_{\text{rac}} \approx 2.7 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, was einer chemischen Relaxationszeit von etwa 1200 Jahren entspricht. Der Hauptteil der Reaktion verläuft durch thermische Anregung über eine Barriere von etwa 125 kJ mol^{-1} .

Hunds Hypothese ist mit den Ergebnissen aller bekannten Experimente zur molekularen Chiralität vereinbar. Einwände sind gegenwärtig rein theoretischer Natur. Der schwerwiegendste Einwand beruht auf dem mit Sicherheit anzunehmenden Einfluß der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung. Da diese erst 1956 entdeckt wurde^[33–35], konnte *Hund* nicht davon wissen. 1927 waren wohl auch Hypothesen hierüber zu unwahrscheinlich, als daß *Hund* sie auch nur andeutungsweise hätte formulieren können (von *Pauli* wird berichtet, daß er aufgrund theoretischer Überlegungen noch in den fünfziger Jahren bereit war, sehr hohe Wetten gegen die Paritätsverletzung abzuschließen). Heute müssen wir die schwache Wechselwirkung auch in der Molekülphysik berücksichtigen^[6, 10, 11, 42–55]. Dennoch braucht die *Hundsche* Hypothese über Struktur und Dynamik von Enantiomeren nicht automatisch falsch zu sein. Vielmehr kommt es entscheidend auf das Verhältnis der Tunnelaufspaltung ΔE_{\pm} zur paritätsverletzenden Energieaufspaltung an (siehe auch Anhang). Nur wenn die Ungleichung (1) gilt, ist *Hunds* Hypothese korrekt. Dies scheint aber nach neueren Berechnungen bei einer Reihe von typischen Beispielen nicht der Fall zu sein^[10, 11]. Vom experimentellen Standpunkt aus ist die Frage jedoch offen^[50].

$$\Delta E_{\pm} \gg \Delta E_{\text{PV}} \quad (1)$$

Der zweite Einwand gegen die *Hundsche* Hypothese wurde von *Pfeifer* erhoben^[26]. *Hunds* Behandlung des Problems vernachlässigt Wechselwirkungen mit dem Strahlungsfeld. In einer theoretischen Untersuchung hat *Pfeifer* solche Wechselwirkungen einbezogen und gefunden, daß die achiralen Zustände durch eine Superauswahlregel verschwinden, während chirale Zustände stabil sind. Experimentell ist auch dieser Einwand noch nicht bestätigt und damit offen^[50].

Ein dritter, vielleicht weniger grundlegender Einwand kommt von *Harris* und *Stodolsky*, die Effekte von Stößen untersuchten^[30]. Wenn man bei geringen Gasdichten das isolierte, stoßfreie Molekül als brauchbaren idealisierten

Grenzfall betrachten darf, dann haben *Harris* und *Stodolsky* *Hunds* Überlegungen *ergänzt*, nicht aber seine Hypothese zurückgewiesen (der Fall dichter kristalliner Phasen wird in [57] diskutiert).

2.3. Der Einfluß des Strahlungsfeldes: „*Pfeifers* Hypothese der Superauswahlregel“

Pfeifer wies auf zwei Schwächen der *Hundschen* Untersuchungen hin^[26, 58, 59]. Zunächst einmal erklärt *Hund* nicht das (scheinbare) Fehlen von „Isomeren wohldefinierter Parität“^[50]. Diese scheinen entweder unmöglich oder sehr instabil zu sein, ganz im Gegensatz zu den sehr stabilen Enantiomeren. Diesen Einwurf kann man mehr oder weniger ernst nehmen. Sicherlich muß die wiederholte Behauptung, daß „gemäß experimentellen Untersuchungen rauminversions-symmetrische reine Zustände (d. h. hier Zustände mit wohldefinierter Parität) für enantiomere Moleküle nicht existieren“^[27, 58], mit großer Zurückhaltung aufgenommen werden. Soweit bekannt, wurden bisher keinerlei experimentelle Beweise für das *Fehlen* von Zuständen wohldefinierter Parität erbracht. Allerdings gibt es auch keine Beweise für ihre *Existenz*, da bisher keine ernsthaften Versuche in dieser Richtung unternommen wurden (siehe Abschnitt 3.1). Demnach erscheinen *Hunds* Überlegungen etwas unvollständig, aber nicht unbedingt falsch.

Nun bemerkt *Pfeifer* aber als zweites, daß *Hund* die Wechselwirkungen mit dem Strahlungsfeld vernachlässigt. Wenn diese im Rahmen der algebraischen Quantenmechanik berücksichtigt werden, so findet man nach *Pfeifer*^[58] eine Superauswahlregel, die tatsächlich aus theoretischen Gründen die Existenz von Zuständen wohldefinierter Parität unter gewissen Bedingungen für potentiell chirale Moleküle ausschließt. Demnach wäre der quantenmechanische Grundzustand kein Zustand wohldefinierter Parität, sondern er würde einem der beiden Enantiomere, auch ohne paritätsverletzende Anteile des Hamilton-Operators, entsprechen.

Pfeifers Superauswahlregel ist zweifellos eine interessante theoretische Beobachtung. Er macht auch einige theoretische Abschätzungen für Moleküle^[26, 58]. Bisher gibt es jedoch noch keine experimentelle Überprüfung seiner Hypothese^[26, 50]. Einige seiner theoretischen Überlegungen wurden später ergänzt oder revidiert^[27]. Gegen *Pfeifers* Untersuchungen sind wenigstens zwei allgemeine Einwände vorstellbar:

1. Die Maxwell-Gleichungen und die Grundgleichungen der Quantenfeldtheorie sind invariant unter einer Spiegelung im Raum. Dasselbe gilt für den molekularen Hamilton-Operator in der von *Pfeifer* verwendeten Näherung. Aus allgemeinen Symmetrieüberlegungen erscheint dann *Pfeifers* Ergebnis unerwünscht, wenn auch nicht unmöglich.

2. Es ist nicht klar, ob die Randbedingungen, die *Pfeifer* für das Strahlungsfeld verwendet (unendlich und ohne Berücksichtigung der Gravitation) irgendeiner realen physikalischen Situation oder wenigstens einer sinnvollen Idealisierung entsprechen.

Diese beiden Einwände hängen zusammen, und es ist klar, daß die Symmetriebrechung für *Pfeifers* Theorie *essentiell* ist. Da die theoretische Lage nicht völlig transparent ist, beschränken wir uns hier auf die Feststellung, daß die Frage vom experimentellen Standpunkt aus offen ist.

2.4. Die Stabilisierung von Enantiomeren durch Stoß: „Die Stoßhypothese“

Es wurde vorgeschlagen, daß die Wechselwirkung mit der Umgebung, insbesondere Stöße in der Gasphase, die Enantiomere (**R** und **L**) stabilisiert und die Paritätsisomere (+ und -) destabilisiert^[30-32, 59]. Harris und Stodolsky haben in diesem Zusammenhang eine Relaxationsgleichung für die Dichtematrix **P** eines Zweiniveau-Systems in der Basis $|L\rangle$ und $|R\rangle$ verwendet, analog zu den Bloch-Gleichungen. Sie finden für den Besetzungsunterschied Δp von **L** und **R** (mit den Gleichgewichtsbesetzungen $p_L^e - p_R^e$) den Ausdruck (2).

$$\Delta p(t) = P_{LL} - P_{RR} = p(0) \exp[-(\bar{\delta}^2/\bar{\lambda})t] \quad (2)$$

Hierbei gilt $\bar{\lambda}^{-1} \approx T_2$, wobei diese Phasenrelaxationszeit umgekehrt proportional zur Stoßzahl im Gas ist. Weiterhin besteht ein Zusammenhang mit ΔE_{\pm} , der Tunnelaufspaltung der Paritätszustände: $\Delta E_{\pm} = 2\bar{\delta}$. Diese Größe ist mit der Racemisierungsgeschwindigkeit im stoßfreien Fall verknüpft (Abschnitt 4). Gleichung 2 gilt im Fall starker Dämpfung, d. h. $(\bar{\lambda}/\bar{\delta}) \gg 1$. Man erhält also als scheinbar paradoxes Ergebnis für die Besetzungsrelaxationszeit $T_1 \approx \bar{\lambda}/\bar{\delta}^2$. Denn damit wäre die Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung k_{rac} umgekehrt proportional zur Stoßhäufigkeit. Normalerweise kennen wir vom Niederdruckbereich unimolekularer Reaktionen (Racemisierung ist hiervon ein Sonderfall) genau das entgegengesetzte Verhalten, nämlich daß k proportional zur Stoßzahl im Gas ist. Das gewöhnliche Resultat rührt von der Stoßaktivierung als Teil thermischer unimolekularer Reaktionen mit hochangeregten, reaktiven Zuständen her^[60, 70]. Demgegenüber bezieht sich das Modell für Gleichung (2) auf den Tieftemperaturgrenzfall der Racemisierung in einem reinen Zweiniveau-System.

Die Kritik an der „Stoßhypothese“ setzt bei den grundlegenden Modellannahmen an. In der Praxis kann ein Zweiniveau-Modell nur bei extrem tiefen Temperaturen $T \ll 1$ K verwendet werden, da nur dann alle Moleküle im Rotations-schwingungsgrundzustand sind. Das ist ein schwierig zu erreichender Grenzfall. Der zweite Einwand richtet sich gegen die Vernachlässigung des Strahlungsfeldes in diesem Modell. Für Molekülstrahlen im Hochvakuum kann man abschätzen, daß Strahlungsübergänge unter Einbeziehung schwingungsangeregter Zustände wichtiger werden als Stoßübergänge^[50]. Schließlich gibt es auch Fälle mit geringer Stoßzahl und relativ hoher Inversionsfrequenz durch Tunneln, in denen die Hundsche Beschreibung gelten sollte. Es ist dann sinnvoll, nach der „Struktur“ des isolierten Moleküls zu fragen.

Ob das Modell von Harris und Stodolsky für die Stabilität langlebiger Enantiomere in Gasen bei gewöhnlichen Temperaturen relevant ist, kann nur durch Messung der molekularen Relaxationsparameter entschieden werden. Soweit bekannt, gibt es bisher aber keine Experimente, deren Ausgang für oder gegen diese Hypothese spricht. Solche Experimente sollten also unternommen werden, wie in Abschnitt 3 besprochen wird.

2.5. Schwache Wechselwirkung und Paritätsverletzung in Molekülen

Seit der Entwicklung der Quantenmechanik und Hunds Behandlung der Chiralität ist eine grundsätzlich neue Ent-

wicklung in der Physik des Problems hinzugekommen: Die Entdeckung der Paritätsverletzung durch die schwache Wechselwirkung^[33-35]. Die Paritätsverletzung in der Physik (und erst recht ihre Bedeutung für die molekulare Chiralität in der Chemie) war zweifellos nicht durch theoretische Überlegungen vorhergesagt worden. Wird sie berücksichtigt, so erwartet man einen kleinen Energieunterschied ΔE_{PV} für die Isomere **L** und **R**.

Neuere Abschätzungen auf der Grundlage recht genauer quantenchemischer Rechnungen ergeben Werte für ΔE_{PV} von etwa 10^{-14} J mol⁻¹ oder etwa 10^{-4} bis 10^{-5} Hz in Frequenzeinheiten^[10, 11]. Trifft das zu, wird die „Struktur“ von Enantiomeren durch diese Energiedifferenz bestimmt. Tunneln von **L** nach **R** wäre für typische Moleküle bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar. Die Wahrscheinlichkeitsdichte molekularer Eigenzustände könnte jeweils ganz einem Enantiomer zugeordnet werden (z. B. **L**), da Beiträge vom anderen Teil des Konfigurationsraumes (dann **R**) vernachlässigbar klein wären. Enantiomere würden dann weitgehend gewöhnlichen Isomeren **A** und **B** entsprechen, z. B. *cis/trans*-Isomeren, die durch eine Energiedifferenz ΔE_{AB} des Nullpunktsniveaus unterschieden sind. In all diesen Fällen sind die Eigenzustände des molekularen Hamilton-Operators bei tiefen Energien hinreichend gut lokalisiert, um ganz einem Isomer zugeordnet werden zu können.

Theoretisch ist die Sachlage gut verstanden, es gibt aber noch keine experimentelle Prüfung. Eine Messung von ΔE_{PV} ist offensichtlich notwendig^[50]. Wenn das Experiment wesentlich kleinere Werte für ΔE_{PV} ergäbe als theoretisch vorhergesagt, dann könnte es viele optisch aktive Moleküle geben, für die eine Paritätsverletzung dynamisch unwesentlich wäre. Grundsätzlich ist die Strukturhypothese von Enantiomeren auf der Grundlage der Paritätsverletzung besonders interessant, da sie auf Symmetrieargumenten beruht^[61], eng verknüpft mit allgemeinen Erhaltungssätzen^[71], nach auf A. E. Noether zurückgehenden Überlegungen. Quantitative Messungen und ein quantitatives Verständnis von ΔE_{PV} in Enantiomeren könnten weit über die physikalische Stereochemie hinaus im Bereich fundamentaler Symmetrien in der Physik Bedeutung haben^[50, 62].

2.6. Symmetriebrechung *de facto* und *de lege*

An dieser Stelle sollte der prinzipielle Unterschied der Symmetriebrechung durch die Anfangsbedingungen in der klassischen (Abschnitt 2.1) oder Quantenmechanik (Abschnitt 2.2) und der Symmetriebrechung durch Verletzung des Gesetzes der Paritätserhaltung (Abschnitt 2.5) erläutert werden.

Wenn die Anfangsbedingungen in einem physikalischen System bezüglich der Symmetrie verschieden, aber symmetrisch äquivalent gewählt werden können, dann wird die Symmetrie der beobachtbaren Phänomene oder des Bewegungszustandes nicht der zugrundeliegenden höheren Symmetrie entsprechen. Ein Massenpunkt, der sich nach der klassischen Mechanik in einem symmetrischen Doppelmimumpotential bewegt, wird mit einer Energie unterhalb der Potentialbarriere auf einer Seite des Maximums lokalisiert sein. Die Bewegungsrichtung der Planeten um die Sonne ist einseitig wohldefiniert und zeigt nicht die Symmetrie der Newtonschen Gesetze und des Raumes. Dasselbe gilt für die Enantiomere „**L**“ und „**R**“ nach der klassischen Theorie und

in der Quantentheorie nach *Hund*. Ebenso wird man ja auch eine symmetrische Zigarette ohne Filter an einem Ende anzünden und nicht etwa in der Mitte oder an beiden Enden.

Die Symmetrie der zugrundeliegenden Struktur oder des Naturgesetzes wird also durch die gewählten Anfangsbedingungen *de facto* gebrochen. Die zugrundeliegende höhere Symmetrie macht jedoch auch die entgegengesetzte, symmetrisch äquivalente Lösung möglich. Nach der Quantenmechanik hat man durch das Superpositionsprinzip auch die Möglichkeit eines symmetrischen Bewegungszustandes, der allerdings gegenüber den asymmetrischen Zuständen nicht bevorzugt ist. In der klassischen Mechanik fehlt das Superpositionsprinzip und ebenso die Möglichkeit des symmetrischen Bewegungszustandes.

Wenn aber die Symmetrie schon in der grundlegenden Struktur gebrochen ist (asymmetrisches Doppelminimumpotential für die klassische oder die Quantendynamik, Paritätsverletzung für **L** und **R**, Zigarette mit Filter), dann sind die beiden möglichen dynamischen Zustände nicht mehr symmetrisch äquivalent, und wir sprechen von Symmetriebrechung *de lege*. Wenn diese Symmetriebrechung klein ist, kann im Rahmen der Quantenmechanik durch lineare Superposition ein nahezu symmetrischer Zustand präpariert werden, dessen Symmetrieeigenschaften sich langsam ändern (zeitabhängige Symmetriebrechung).

Die Symmetriebrechungen *de facto* und *de lege* sind offensichtlich sehr verschieden und sollten durch entsprechende Termini wie vorgeschlagen unterschieden werden. Ein dritter Typ der Symmetriebrechung wird gewöhnlich als „spontan“^[63] bezeichnet. Hier entsteht die Symmetriebrechung aus einer ursprünglich symmetrischen Struktur. Pfeifers Superauswahlregel ist ein Beispiel hierfür.

Eine Betrachtungsweise der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung führt eine spontane Symmetriebrechung in der kosmischen Entwicklung ein. Demnach würde sich ein paritätsverletzender molekularer Hamilton-Operator unserer Welt als spezielle Lösung aus einer symmetrischen Struktur zu Beginn unseres Universums entwickeln. Dann wäre auch eine Welt denkbar, in der die energetischen Verhältnisse für die Enantiomere **L** und **R** gegenüber denen in unserer Welt vertauscht wären. Diese Betrachtungsweise ändert aber nichts daran, daß in unserer heutigen Welt mit den jetzt bestehenden dynamischen Gesetzen die Rechts-Links-Symmetrie *de lege* gebrochen ist.

2.7. „Totaliter aliter“

Vor einer Diskussion möglicher experimenteller Prüfungen der unterschiedlichen Hypothesen zur Struktur chiraler Moleküle sollte man auch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß die Ergebnisse der Experimente *allen* erwähnten Hypothesen widersprechen. Dann wäre die Realität „ganz anders“ („totaliter aliter“^[64]). Eine solche Möglichkeit beruht notwendig auf Spekulation, da wir ja sonst noch eine weitere präzise Hypothese hätten formulieren können.

Zwei Effekte, die wir bisher übergangen haben, die aber einen Einfluß auf die Struktur chiraler Moleküle haben könnten, sind die Verletzung der Zeitumkehrsymmetrie und die Gravitationswechselwirkung. Beides ist für Moleküle sehr geringfügig, aber wir behandeln hier ohnehin sehr kleine Effekte.

Auch Konfigurationswechselwirkung der molekularen Zustände geringer Energie mit achiralen angeregten Elektronenzuständen und Zuständen im Dissoziationskontinuum muß man berücksichtigen. Solche Wechselwirkungen könnten ΔE_{\pm} in schwer vorhersagbarer Weise beeinflussen, da diese Aufspaltung normalerweise als Tunneleffekt im Potential des elektronischen Grundzustandes berechnet wird. Bei noch höheren Energien kommt man zu Zuständen, bei denen das Teilchenkonzept für die Molekülstruktur (mit Elektronen und Atomkernen als Bausteinen) seine Nützlichkeit verliert. Die Konfigurationswechselwirkungen mit solchen Hochenergiezuständen einer wachsenden Zahl von Positronen, Antiprotonen etc. sind klein, könnten aber überraschende Auswirkungen auf die Chiralität unter dem Einfluß geringfügiger Wechselwirkungen haben. Schließlich sind auch Einflüsse einer bisher noch unbekanntem Kraft möglich.

Diese Aufzählung möglicher exotischer Einflüsse ist nicht vollständig. Sie soll nur gemeinsam mit den in den Abschnitten 2.1–2.5 vorgestellten Alternativen den Leser davon überzeugen, daß für definitive Aussagen zur Chiralität noch entscheidende Experimente nötig sind. Das gilt auch dann, wenn wir *einige* der theoretischen Vorschläge als unwahrscheinlich und möglicherweise im Widerspruch zu bekannten Tatsachen stehend ausschließen.

3. Mögliche Experimente

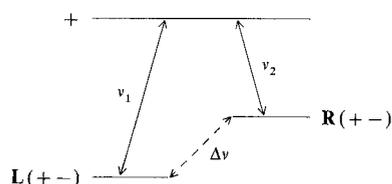
Im folgenden werden mögliche Experimente zur Überprüfung der Hypothesen diskutiert, die entsprechend ihrer Reihenfolge im Abschnitt 2 mit **1–5** bezeichnet werden. Es sollen jeweils die grundlegende Idee des Experimentes und seine Eignung, zwischen verschiedenen Hypothesen zu entscheiden, erörtert werden, nicht jedoch die komplexen Details seiner mitunter keineswegs offensichtlichen Verwirklichung.

3.1. Die Grundideen der experimentellen Überprüfung von Hypothesen zur Chiralität von Molekülen

1. Die erste Klasse von Experimenten betrifft die Spektroskopie von getrennten Enantiomeren. Es ist schon über Vorschläge zu und auch über die Durchführung von sehr genauen Experimenten im Radiofrequenz- und Infrarotbereich berichtet worden. Ein genügend großer Einfluß der schwachen Wechselwirkung würde zu leicht unterschiedlichen Absorptionsfrequenzen der Isomere **R** und **L** führen. Bei Messungen mit CO_2 -Lasern an CHFCIBr wurde von *Kompanets et al.*^[43] kein Unterschied gefunden. Auch Experimente von *Arimondo et al.*^[52] an Campher ergaben eine Übereinstimmung der Absorptionsfrequenzen von D- und L-Form bis auf eine Genauigkeit $\Delta\nu/\nu$ von 10^{-8} , was allerdings weit vom erwarteten Effekt entfernt ist, für den jedoch noch keine genauen Berechnungen vorliegen. Für NMR-Spektren wurden Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von 1 mHz berechnet, die zwar meßbar sein sollten, bisher aber noch nicht experimentell nachgewiesen sind^[47–49]. Diese Experimente sind – Erfolg vorausgesetzt – geeignet, zwischen den Hypothesen mit Inversionssymmetrie (**1–4**) einerseits und der ohne Inversionssymmetrie (**5**) andererseits zu unterscheiden. Sie liefern jedoch kein direktes

Maß für die Energieunterschiede von Enantiomeren aufgrund der Paritätsverletzung. Es sei angemerkt, daß die Suche nach Effekten der schwachen Wechselwirkung in der Atomspektroskopie erfolgreich war^[39-41]. Des weiteren liegen für zweiatomige Moleküle negative Ergebnisse bei der Suche sowohl nach Paritäts- als auch nach Zeitumkehrsymmetrieverletzung vor^[51, 53, 54].

2. Die zweite Klasse von Experimenten betrifft spektroskopische Übergänge zwischen den Isomeren **R** und **L**. Wenn ΔE_{pV} wesentlich größer als die Tunnelaufspaltung ist, sind Einphotonenübergänge (mHz-Frequenzen) streng verboten. Ein Zweiphotonenübergang wird jedoch über einen Zwischenzustand wohldefinierter Parität gemäß Schema (1) er-



Schema 1. Zweiphotonenübergang zwischen den Enantiomeren **R** und **L**.

laubt sein. Mögliche Übergänge könnten in diesem Fall über einen achiralen, elektronisch angeregten Zustand mit rovinbrischen Niveaus wohldefinierter Parität verlaufen. Die entsprechenden Übergänge würden im sichtbaren oder ultravioletten Bereich des Spektrums erfolgen.

Stabilisiert man zwei Laser auf die Übergangsfrequenzen ν_1 und ν_2 von **L** bzw. **R**, so läßt sich möglicherweise auf einer Zeitskala von Stunden die entsprechende Schwebung beobachten. Die erforderliche Langzeitstabilisierung der Laserfrequenzen bis auf $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-19}$ macht das Experiment sehr schwierig, von anderen Problemen ganz abgesehen. Eine etwas günstigere Situation ergäbe sich bei kleineren Molekülen, die im elektronischen Grundzustand eine kleine Tunnelaufspaltung ($\Delta E_{\pm} \ll \Delta E_{pV}$) im Schwingungsgrundzustand und zugleich eine große ($\Delta E_{\pm} \geq \Delta E_{pV}$) in einem angeregten Schwingungszustand aufweisen. Für eine Messung nach Schema 1 genügt dann eine etwa um einen Faktor 10 geringere Genauigkeit. In speziellen Fällen könnte sogar eine direkte Messung des stark verbotenen Einphotonenüberganges bei der Frequenz $\Delta\nu$ möglich sein, und zwar dann, wenn der Tunneleffekt gerade hinreicht, die **L**- und **R**-Wellenfunktionen leicht zu mischen, die Asymmetrie aber vorherrschend bleibt. Der **L**-**R**-Übergang nähme dann ein wenig den Charakter eines Inversionsüberganges an und würde somit schwach erlaubt. Natürlich sind derartige optische Isomere ziemlich kurzlebig und stellen keine besonders typischen Fälle dar.

Die zweite Klasse von Experimenten ermöglicht also die Messung von ΔE_{pV} und somit die Entscheidung, ob und in welchem Ausmaß die Inversionssymmetrie (entsprechend Hypothese 5) verletzt wird.

3. Eine dritte Klasse von Experimenten ist gegenwärtig eher noch spekulativ. Sie beruhen auf der kinetischen Auslese der Isomere **L** und **R** aufgrund der im Fall eines nennenswerten ΔE_{pV} gegebenen Asymmetrie (3) der Geschwindigkeitsgesetze für die Isomerisierung (b) mit $\bar{\lambda}$ von der Größenordnung 10^{-18} . Zwar ist eine solche kinetische Auslese viel zu langsam, um direkt meßbar zu sein, doch sind für Kinetiken fern vom Gleichgewicht im Zusammenhang mit

der biologischen Evolution Zeitskalen diskutiert worden, die zu einer meßbaren Bevorzugung der **L**- oder **R**-Form führen würden^[7-9, 12].

$$\mathbf{L} \xrightleftharpoons[k_{LR}]{k_{RL}} \mathbf{R} \quad (b)$$

$$\frac{k_{RL}}{k_{LR}} = 1 \pm \bar{\lambda} \quad (3)$$

Wenn ein solcher Mechanismus für eine quantitativ gut verstandene Laborreaktion gefunden würde, so wäre über den gemessenen Überschuß an **L** oder **R** $\bar{\lambda}$ und schließlich ΔE_{pV} zugänglich. Ein derartiges Experiment wäre ein bedeutender Erfolg in der chemischen Kinetik, jedoch bestehen zur Zeit keinerlei Vorstellungen zu einer Verwirklichung. Die entscheidenden Parameter wären möglicherweise auch über eine Entschlüsselung der natürlichen Selektion von optischen Isomeren in präbiotischen Zeiten anhand fossiler Dokumente erhältlich. Auch das liegt jedoch gegenwärtig noch in weiter Ferne. Sollten jemals solche Untersuchungen möglich werden, würden sie zwischen Hypothese 5 und den übrigen entscheiden und vielleicht auch ΔE_{pV} -Werte für gewisse Moleküle liefern.

4. Ein weiteres Experiment ist vorgeschlagen worden, das auf der Präparation von Zuständen wohldefinierter Parität und der Beobachtung ihrer Zeitabhängigkeit beruht^[50]. Es besteht aus drei Schritten: a) Präparation eines Zustandes wohldefinierter Parität (z. B. +) ausgehend von optisch aktiven Molekülen (**R** oder **L**) mit schlecht bestimmter Parität im elektronischen Grundzustand. b) Freie Entwicklung des isolierten Moleküls mit anfangs wohldefinierter Parität (+). Unter diesen Bedingungen wird die Wahrscheinlichkeit negativer Parität quadratisch mit der Zeit zunehmen, für kurze Zeiten gilt (4)^[50]; für längere Zeiten ergeben sich Oszillationen mit der Periode τ [Gl. (5)]. c) Spektroskopische Beob-

$$p_{-} = (\pi \Delta E_{pV} t / h)^2 \quad (4)$$

$$\tau_{\pm} = h / \Delta E_{pV} \quad (5)$$

achtung der Besetzung von Zuständen verbotener Parität (z. B. p_{-}) als Funktion der Zeit. Gemäß Gleichung (4) oder (5) kann man ΔE_{pV} erhalten und wiederum zwischen Hypothese 5 und den anderen entscheiden. Darüber hinaus ermöglicht dieses Experiment jedoch auch die Entscheidung zwischen Hypothese 2 einerseits und 1 oder 3 andererseits. Im Präparationsschritt wird ein Superpositionszustand χ_{+} erzeugt [Gl. (6)], wobei λ und ϱ die Eigenfunktionen von **L**

$$\chi_{+} = (\lambda + \varrho) / \sqrt{2} \quad (6)$$

bzw. **R** sind (vgl. Anhang). Das ist gemäß dem quantenmechanischen Superpositionsprinzip immer möglich, insbesondere unabhängig vom Wert von ΔE_{pV} (Hypothese 2 und 5).

Nach der klassischen Hypothese 1 oder der Hypothese der Superauswahlregeln 3^[26] wird der Präparationsschritt nur Zustände von **R** oder **L** oder eine Mischung von **R**- und **L**-Zuständen liefern, die experimentell anhand ihres Dipolabsorptionsspektrums vom χ_{+} -Zustand unterschieden werden können. χ_{+} hat starke elektrische Dipolübergänge lediglich zu Zuständen negativer Parität, während die anderen

Zustände starke elektrische Dipolübergänge sowohl zu positiven als auch zu negativen rovibronischen Zuständen aufweisen. Beispielsweise sagen die Hypothesen **1** und **3** für einen geeigneten elektronischen Übergang ein Spektrum mit doppelt so vielen Linien vorher wie die Hypothesen **2** und **5**. Das Experiment ermöglicht eine direkte Überprüfung des Superpositionsprinzips für Enantiomere. Es kann jedoch nicht zwischen den Hypothesen **1** und **3** entscheiden, die beide das quantenmechanische Superpositionsprinzip verletzen. Hypothese **1** ist in gewisser Weise sehr allgemein und Hypothese **3** könnte als spezielle, genaue Formulierung betrachtet werden. In dieser Hinsicht würde eine Unterscheidung der Hypothesen **1** und **3** erst durch die Formulierung präziser Alternativen sinnvoll.

Dieses Experiment wäre ein Test für alle möglichen Hypothesen außer **4** und somit sehr leistungsfähig. Obwohl zahlreiche Schwierigkeiten offensichtlich sind, legen doch die Diskussionen in^[50] und weitere Untersuchungen^[65] nahe, daß solche Experimente durchführbar sein sollten, wobei das Ergebnis, welches auch immer es sei, eindeutig sein wird. Komplikationen könnten sich ergeben, falls ΔE_{pv} sehr klein oder viel größer als vorhergesagt sein sollte. Für den Fall eines sehr kleinen ΔE_{pv} ließe sich aus dem Fehlen einer zeitlichen Veränderung der Paritätsquantenzahl lediglich eine obere Grenze für ΔE_{pv} ableiten. Ein sehr großer Wert dagegen könnte leicht mit einem Experiment der Klasse 2 bestimmt werden, so daß angemessene Vorkehrungen getroffen werden könnten. Es wäre noch anzumerken, daß die Technik von *Kukolich et al.*^[68] für die Verwirklichung unseres Experimentes von Nutzen sein könnte (siehe bei 5.). Eine weitere Variante über elektronisch angeregte Zustände ist in Abbildung 1 skizziert^[50].

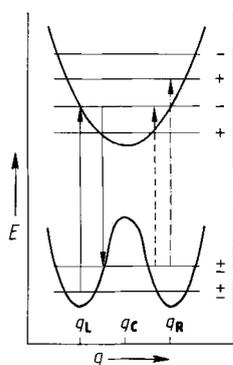
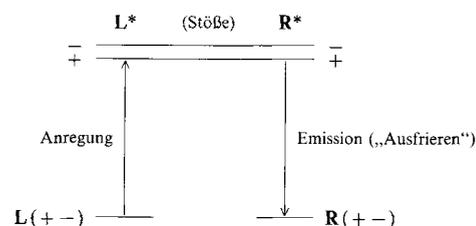


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Experiments zur Erzeugung von Zuständen wohldefinierter Parität (sofern vorhanden) in einem Molekül, das im elektronischen Grundzustand chiral ist. Das Grundzustandspotential hat eine hohe Barriere für die Racemisierung, der angeregte Zustand eine geringe oder keine, wie gezeigt. q = Inversionskoordinate. In einem ersten optischen Übergang (\uparrow) werden elektronisch angeregte Zustände wohldefinierter Parität (-) erzeugt. In einem zweiten Übergang (\downarrow) werden dann wegen der optischen Auswahlregeln nur Zustände der Parität (+) im (elektronischen) Grundzustand besetzt (Superpositionszustände). Die unterbrochenen Linien symbolisieren die anschließende Beobachtung der zeitabhängigen Besetzung von Zuständen der Parität + oder - (nach [50]). C = Zentrum.

5. Die letzte Klasse von Experimenten würde die Stoßhypothese **4** etwa durch Beobachtung der Zeitabhängigkeit der optischen Aktivität überprüfen^[30]. Eine nichttriviale Zeitabhängigkeit wird nur bei einer ziemlich raschen Umwandlung der Enantiomere zu beobachten sein, wenn gegenwärtige Schätzungen für ΔE_{pv} richtig sind. Schema 2 veranschaulicht eine mögliche Vorgehensweise.

In einem Molekülstrahl aus stabilen Isomeren **L** und **R** würde mit einem Pump Laser ein Schwingungszustand beispielsweise von **L** angeregt, dessen Tunnelaufspaltung für eine beobachtbare Umwandlungsrate ausreichen muß und im Idealfall zu einer vollständigen Inversion zu **R** innerhalb der freien Flugzeit im Strahl führt. Durch Messung der opti-



Schema 2. Experiment zur Überprüfung der Stoßhypothese **4** über die Zeitabhängigkeit der optischen Aktivität.

sehen Aktivität ließe sich diese Umwandlung als Funktion der Flugzeit entlang des Strahls verfolgen, und zwar durch Raman-Streuung^[66], womöglich mit CARS- (kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie) oder Fourier-Transform-Methoden^[67] für eine größere Empfindlichkeit (ein großes Problem bei der Messung der optischen Aktivität). Man könnte die Empfindlichkeit auch durch stimulierte Emission („Ausfrieren“) der umgewandelten Moleküle erhöhen. Dadurch würde stabiles „Produkt“ **R** so lange gesammelt, bis die Menge für die experimentelle Empfindlichkeit ausreichte.

Während der freien Zeitentwicklung bleiben p_+ und p_- konstant, während p_R und p_L nach *Harris* und *Stodolsky* oszillieren. Gemäß ihrer Vorhersage müßten Stöße mit einem Stoßpartner diese Oszillation verlangsamen. Man müßte lediglich die **L-R**-Umwandlung als Funktion des Gasdruckes des Stoßpartners untersuchen, um nach Gleichung (2) die relevanten Parameter zu ermitteln. Sollte der von *Harris* und *Stodolsky* vorhergesagte Effekt beobachtet werden, so würde das ihre Hypothese **4** für das fragliche Molekül bestätigen. Durch systematische Untersuchungen ließe sich dann womöglich verstehen, unter welchen Bedingungen Stoßstabilisierung von Enantiomeren eine Rolle spielt (vgl. Abschnitt 4). Alle diese Experimente werden durch den Umstand kompliziert, daß reale Moleküle keine Zweiniveausysteme sind. Selbst wenn zu Anfang eine kohärente Überlagerung von nur zwei Zuständen vorliegt, werden Stöße die Anregung auch auf andere Zustände übertragen.

Es könnte nützlich sein, die **L-R**-Oszillationen auch durch die Beobachtung anderer Größen als der optischen Aktivität zu verfolgen. Eine vielversprechende Methode könnte auf dem Experiment von *Kukolich et al.*^[68] aufbauen, die Stoßquerschnitte von Paritätszuständen (-) und Überlagerungszuständen (+ -) in Ammoniak untersucht haben. Sie haben die Polarisierung in einem Hohlraumresonator gemessen (ihr Fall 2), was möglicherweise eine empfindlichere Methode ist als die Messung der optischen Aktivität. Tatsächlich ließe sich dieses Experiment an räumlich nahezu ausgerichteten *fast* symmetrischen Kreiseln in Zuständen hoher *J*- und *K*-Quantenzahlen ausführen. Wie in Gleichung (c) durch die senkrechten Pfeile angedeutet, würde die **L-R**-Umwandlung



in einem ausgerichteten Molekülstrahl die Orientierung des makroskopischen Dipolmomentes ändern, was beobachtet werden könnte. Die dynamische Situation kann auch hier durch Stöße sehr kompliziert werden^[69].

Wir haben in diesem Abschnitt gezeigt, daß sich die verschiedenen Hypothesen zur Struktur von Enantiomeren in *wirklichen* Experimenten (im Gegensatz zu Gedankenexperimenten) überprüfen lassen, da sie deutlich verschiedene Vorhersagen über deren Ausgang machen. Durch eine geeignete Kombination der diskutierten Experimente könnte man alle Hypothesen bis auf eine ausschließen. Wir wissen aber nicht, welche das sein wird, auch wenn unsere Intuition eine von ihnen nahelegt. Wie in Abschnitt 2.7 erläutert, könnte sich auch zeigen, daß keine der Hypothesen aufrechtzuerhalten wäre, was allerdings wenig plausibel erscheint. Zur Zeit sind unseres Wissens noch keine experimentell fundierten Aussagen möglich. Selbstverständlich wird der Ausgang der Experimente im allgemeinen auch von den molekularen Parametern abhängen, so daß sich für verschiedene Moleküle jeweils eine andere Hypothese als gültig erweisen könnte. Es soll daher nun erörtert werden, ob diese Hypothesen Vorhersagen über den Einfluß der molekularen Parameter ermöglichen.

3.2. Der Einfluß von Moleküleigenschaften

Moleküleigenschaften können die Natur der Chiralität eines gegebenen Moleküls entscheidend beeinflussen. Besonders offensichtlich ist das für die Hundsche Hypothese und im Fall der Paritätsverletzung. Hier entscheidet Ungleichung (1), welche von beiden Hypothesen gültig ist. Für eine Abschätzung von ΔE_{\pm} stehen brauchbare Verfahren zur Verfügung, wenn es auch gelegentlich schwierig sein mag, den Reaktionsweg und die Höhe der Barriere für die Racemisierung mit genauen ab-initio-Methoden zu ermitteln. Die ab-initio-Berechnung von ΔE_{pv} wird erst seit kurzem versucht. Es ist (nach Ansicht des Autors) allerdings noch nicht geklärt, inwieweit hier die vollständige Berücksichtigung aller wichtigen Effekte sichergestellt ist. Auch in dieser Hinsicht wäre eine experimentelle Überprüfung von Bedeutung. Akzeptiert man die derzeitigen theoretischen Ergebnisse, so ließen sich die entscheidenden Parameter in Ungleichung (1) für einfache Moleküle berechnen. Weitere Untersuchungen über ΔE_{pv} sind erforderlich.

Die klassische Hypothese **1** ist vorläufig rein qualitativ. Pfeifer hat versucht abzuschätzen, für welche molekularen Parameter seine Superauswahlregel gültig sein sollte^[26, 58]. Diese Frage verdient weitere quantitative Untersuchungen^[27]. Der interessierte Experimentator möchte vom Theoretiker wissen, für welche Moleküle und bei welchen Energien, wenn überhaupt, der symmetriebrechende Phasenübergang stattfindet. Die Näherung des isolierten Zweiniveausystems muß für realistische Schätzungen vermutlich aufgegeben werden.

Harris und Stodolsky haben ihrer Hypothese eine stoßtheoretische Formulierung gegeben. Bisher liegen allerdings keine Berechnungen von Streuquerschnitten vor, die für die Planung von Experimenten sehr hilfreich wären. Die größten Probleme ergeben sich hier aus der Vielzahl von Zuständen, die bei realen Molekülen eine Rolle spielen; auch wenn viele Kanäle geschlossen sind, ist eine Vielkanalstreurechnung erforderlich.

Um den Einfluß von Stößen auf die verschiedenen Zustandspaare von Enantiomeren abzuschätzen, bietet sich eine Betrachtung der Ergebnisse bei den Inversionsuntersuchen von Ammoniak an^[68]. Für T_1 - und T_2 -Prozesse findet man hier in der Basis von Paritätszuständen effektive Stoßquerschnitte, die etwas über den gaskinetischen Werten liegen. Für Inertgase als Stoßpartner sind T_1 und T_2 etwa gleich, für dipolare Stoßpartner dagegen ist T_1 kleiner als T_2 . Eine Erklärung wäre ein dipolarer Relaxationsmechanismus, der Unterniveaus verschiedener Parität, nicht aber **R-L**-Unterniveaus verbindet. Für ein entartetes Zweiniveau-Problem läßt sich zeigen, daß T_1 in der Paritätsbasis T_2 in der $\varrho-\lambda$ -Basis entspricht (vgl. Anhang). Diese Ergebnisse lassen eine schnelle, etwa gaskinetische Phasenrelaxation (T_2) für die Dichtematrix in der $\varrho-\lambda$ -Basis erwarten und eine schnelle Relaxation der Besetzung (T_1) in der $\chi_+-\chi_-$ -Basis. Verwendet man das gleiche Argument wie für andere Isomerisierungen über hohe Barrieren, folgt eine langsame Besetzungsrelaxation T_1 in der $\varrho-\lambda$ -Basis. Das erklärt ohne weiteres, warum Isomere wohldefinierter Parität in der Natur für gewöhnlich nicht vorkommen (das Paradoxon von Primas): Sie sind in Stößen instabil, und die Umwandlung erfolgt etwa mit der gaskinetischen Stoßfrequenz.

Diese hier für Stöße diskutierten Argumente gelten auch für die thermische Hintergrundstrahlung, die über angeregte Schwingungszustände (+)- und (-)-Isomere vermutlich schnell ineinander umwandelt, nicht aber **L** und **R**^[50]. Quantitative experimentelle Resultate fehlen bisher, wären jedoch durch eine Kombination von Experimenten des Typs 4 oder 5 zu erhalten. Einige der in Abschnitt 3.1 diskutierten Experimente liefern also Informationen über stationäre Molekülzustände sowie über strahlungskinetische und Stoßeigenschaften. Es ist nun nützlich, eine Liste von Molekülen zusammenzustellen, die sich für spektroskopische Experimente zur Untersuchung der molekularen Chiralität besonders gut eignen. Sie müssen folgende Kriterien erfüllen: 1. Einfachheit (wenige Atome); 2. hohe Flüchtigkeit; 3. schwere Kerne (für große ΔE_{pv}); 4. wenige Kerne mit Spin (womöglich ein „spinfreies“ Molekül – außer für NMR-Experimente), um Häufungen und Entartungen in den Spektren zu vermeiden; 5. für gewisse Untersuchungen niedrige Energiebarrieren für die Racemisierung.

In Tabelle 1 finden sich einige in Frage kommende Moleküle einschließlich einiger Beispiele, für die ΔE_{pv} berechnet worden ist. Enantiomere ohne Spin scheinen bisher nicht synthetisiert zu sein. Einige Anregungen hierfür sind in der Tabelle gegeben.

4. Die Kinetik der Racemisierung

Molekülstrukturen sind in der Regel zeitabhängig, so daß die strukturellen Eigenschaften chiraler Moleküle nur über ein Verständnis der dynamischen Moleküleigenschaften und der Racemisierungskinetik verstehbar sind. Als Isomerisierungsreaktionen sollten sich Racemisierungen prinzipiell im Rahmen der Theorie unimolekularer Reaktionen behandeln lassen^[70]. Unter den gewöhnlichen „Hochtemperatur“-Bedingungen läßt sich die Überwindung der Barriere näherungsweise quasiklassisch in der Theorie reversibler unimolekularer Reaktionen beschreiben^[72] oder – noch einfacher – im Sinne der Gleichungen (b) und (3) durch eine

Tabelle 1. Einige für Theorie oder Experiment besonders wichtige chirale Moleküle.

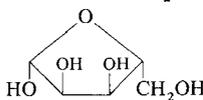
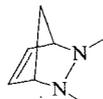
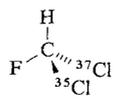
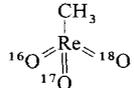
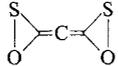
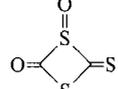
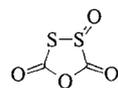
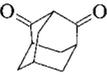
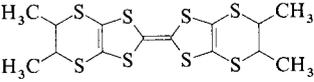
Molekül	Name	Bemerkungen (Literatur)
		flüchtig, Spektroskopie in der Gasphase [43] möglich: IR-Laser-Chemie
	Campher	flüchtig, Spektroskopie in der Gasphase [52]
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$	Alanin	Theorie: $\Delta E_{\text{pv}}^{\text{max}} \approx 10^{-13} \text{ J mol}^{-1}$ (L stabiler [10, 11])
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{H}$	Asparaginsäure	Theorie: $\Delta E_{\text{pv}}^{\text{max}} \approx 8 \times 10^{-14} \text{ J mol}^{-1}$ (L stabiler [11]), gut untersuchte Racemisierungsgeschwindigkeit [56]
	Ribose	Theorie: $\Delta E_{\text{pv}} \approx 2 \times 10^{-14} \text{ J mol}^{-1}$ (D stabiler [11])
H–Te–Te–H (hypothetische Struktur, verdrillt 90°)		relativistische Theorie: $\Delta E_{\text{pv}} \approx 10^{-8} \text{ J mol}^{-1}$ [49]
Pt(C ₂ H ₂) ₂ (hypothetische Struktur)		relativistische Theorie: $\Delta E_{\text{pv}} \approx 10^{-7} \text{ J mol}^{-1}$ [49]
[CHCl ₂ CH ₂ TiH] [⊖] (hypothetische Struktur)		berechneter Unterschied in der NMR-chemischen Verschiebung der Enantiomere $\approx 1 \text{ mHz}$ [47, 48]
		für Spektroskopie geeignet
	N,N'-Dimethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-5-en	niedrige Barriere, NMR-Spektroskopie [91]
	1,2,2-Trimethylaziridin (auch 1 <i>H</i> -Aziridin und Oxaziridine)	niedrige Barriere [90], man erwartet eine sehr niedrige Barriere in elektronisch angeregten Zuständen, Schwingungs- und elektronische Spektroskopie, hohe Barrieren mit NCl [92]
	(allgemein Sulfoxide)	niedrige Barriere, Laser-Chemie und Spektroskopie
	(allgemein Phosphane)	mittlere Barriere, Spektroskopie und IR-Laser-Chemie (ähnlich auch PX ₃)
CHD=C=CHD	Dideuterioallen	isotope Chiralität, vermutlich kleines ΔE_{pv}
		isotope Chiralität, geeignet für Spektroskopie (Überschallstrahlen und Obertöne) [93], kleines ΔE_{pv}
		isotope Chiralität mit Schweratomen, flüchtige Verbindung für Spektroskopie [94] und Laser-Chemie
		hypothetisches Molekül ohne Spin
		hypothetisches, chirales Molekül ohne Spin (auch ähnliche Derivate)
		hypothetisches, chirales Molekül ohne Spin [96]
	Allen (schwingungsverdrillt)	dynamische Chiralität [88]
DFC=C=CH*H		lokal angeregtes CH*, dynamische Chiralität (Abschnitt 4)

Tabelle 1. Fortsetzung.

Molekül	Name	Bemerkungen (Literatur)
	Adamantandion	vermutete dynamische, elektronische Chiralität [86]
		dynamische Chiralität gewisser Zustände (Abschnitt 4)
		Grundstruktur für chirale Leiter [95], makroskopische elektronische Effekte auf ΔE_{pv} ?

Kinetik mit sehr kleinem $\bar{\Delta}$. Die Geschwindigkeitskonstanten gehorchen dann dem Arrhenius-Gesetz (7).

$$k_{\mathbf{RL}} \approx k_{\mathbf{LR}} \approx A \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (7)$$

Ein anderer Grenzfall ist das symmetrische Zweiniveau-Tunnelmodell, das für die Racemisierung keine Kinetik erster Ordnung, sondern ein oszillatorisches Verhalten liefert^[24]. Die Periode der Oszillation ist (für $\Delta E_{pv} \approx 0$) durch Gleichung (8) gegeben. Diese Darstellungen finden sich in

$$\tau = h/\Delta E_{\pm} \quad (8)$$

Lehrbüchern der Kinetik^[60] oder der Spektroskopie („Ammoniak-Inversion“)^[73]. Die Behandlung durch *Harris* und *Stodolsky*^[30] erweitert das „Tiefemperatur“-Zweiniveau-Tunnelmodell für Paritätsverletzung und Stöße. Anstelle einer weiteren Diskussion dieser vereinfachten Modelle sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen.

Bei genauerer Betrachtung der Racemisierungsdynamik zeigen sich jedoch gewisse Besonderheiten, die auf die ungefähre räumliche Inversionssymmetrie des nichtstarrten Moleküls und die energetische Gleichwertigkeit von **L**- und **R**-Isomer zurückzuführen sind^[71, 74–76]. Diese besonderen kinetischen Eigenschaften wurden bisher noch nicht für reale chirale Moleküle bei endlichen Energien diskutiert, bei denen eine für gewöhnlich sehr große Anzahl von Quantenzuständen statistische Näherungen sinnvoll macht^[77]. Wir werden den Fall von Energien unterhalb der klassischen Energiebarriere diskutieren. Hier dominieren Tunnelprozesse, so daß eine quasiklassische Beschreibung nicht brauchbar ist. Als Folge des Zusammenspiels von ΔE_{pv} , ΔE_{\pm} und δ , dem mittleren Abstand von Molekülzuständen, zeigt das Spektrum in einem solchen Fall Beinahe-Entartungen ($\delta = \rho^{-1}, \rho$: symmetrisierte rovibronische oder nuvibronische Zustandsdichte^[76]). In Abhängigkeit von diesen drei Parametern ergeben sich bemerkenswerte kinetische Eigenschaften. Auch bei anderen Isomerisierungen mit sehr kleinen energetischen Unterschieden zwischen Reaktant und Produkt ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten, bei chiralen Molekülen jedoch ist es aus Symmetriegründen notwendig und enthüllt daher einige fundamentale Eigenschaften solcher Moleküle. Wir werden der Reihe nach einige Grenzfälle für die Racemisierungskinetik diskutieren. Stoß- und Strahlungsübergänge sollen zunächst unberücksichtigt bleiben. Eine phänomenologische Diskussion ihres Einflusses wird am Schluß gegeben.

Als experimentelle Ausgangssituation für unsere Diskussion stelle man sich einen kalten Molekülstrahl im Hochvakuum vor, z. B. einen Überschallstrahl. Dieser bilde eine statistische Gesamtheit isolierter Moleküle, die, etwa mit einem Laser, auf eine Energie $E \pm \Delta E$ angeregt werden, wobei $\Delta E \gg \delta$, aber zugleich $\Delta E \ll E \ll E_0$ sein soll (E_0 : klassische Barriere für die Racemisierung). Unter diesen Bedingungen berechnen wir die statistische mikrokanonische Racemisierungsgeschwindigkeit, aus der sich thermische Geschwindigkeitskonstanten erhalten lassen. Wenn diese Racemisierungen ein gewöhnliches, mikrokanonisches Gleichgewicht ergäben, so wäre es durch die Zustandsdichten ϱ von **L** und **R** bestimmt. Zur Abschätzung kann eine semiklassische Näherung für die harmonischen Zustandsdichten dienen [Gl. (9) und (10)]^[70].

$$\varrho_{\mathbf{L}} \approx \frac{(E + a E_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{L}})^{s-1}}{\prod_i h \nu_i^{\mathbf{L}}} \quad (9)$$

$$\varrho_{\mathbf{R}} \approx \frac{(E + a E_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{R}} + \Delta E_{pv})^{s-1}}{\prod_i h \nu_i^{\mathbf{R}}} \quad (10)$$

s steht für die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade, $\nu_i^{\mathbf{L}}$ und $\nu_i^{\mathbf{R}}$ für die Schwingungsfrequenzen der Isomere mit den zugehörigen Nullpunktsenergien $E_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{L}}$ bzw. $E_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{R}}$, und a ist eine energieabhängige „Konstante“ ($0 \leq a \leq 1$). In erster Näherung wollen wir Unterschiede in den Frequenzen $\nu_i^{\mathbf{L}}$ und $\nu_i^{\mathbf{R}}$ vernachlässigen (nicht aber ΔE_{pv}). Mit $E_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{L}} \approx E_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{R}}$, $\nu_i^{\mathbf{L}} \approx \nu_i^{\mathbf{R}}$ und $E' \equiv E + a E_{\mathbf{Z}}$ folgen die Gleichungen (11) und (12).

$$K_{\text{micro}} = \frac{k_{\mathbf{RL}}^{\text{micro}}}{k_{\mathbf{LR}}^{\text{micro}}} \approx \left(\frac{E' + \Delta E_{pv}}{E'} \right)^{s-1} \quad (11)$$

$$\ln(K_{\text{micro}}) = (s-1) \ln \left(1 + \frac{\Delta E_{pv}}{E'} \right) \approx (s-1) \frac{\Delta E_{pv}}{E'} \quad (12)$$

Für $\Delta E_{pv} \ll E'$ wird K_{micro} also sehr wenig von 1 abweichen (typischerweise vielleicht um 10^{-18}). Die tatsächliche Situation ist allerdings komplizierter.

4.1. Schnelles Tunneln bei vernachlässigbarer Paritätsverletzung und geringer Zustandsdichte

Die Zeitentwicklung des isolierten (chiralen) Moleküls ist durch die Differentialgleichung (13) für den Zeitentwicklungsoperator U gegeben^[78], der gemäß (14)–(16) die zeit-

abhängige Schrödinger-Gleichung für Ψ und die Liouville-von-Neumann-Gleichung für \mathbf{P} löst.

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = \mathbf{H} \mathbf{U} \quad (13)$$

$$\mathbf{U}(t) = \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar) \quad (14)$$

$$\Psi(t) = \mathbf{U}(t) \Psi(0) \quad (15)$$

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{P}(0) \mathbf{U}^\dagger(t) \quad (16)$$

$\Psi(t)$ ist die Wellenfunktion eines Moleküls und $\mathbf{P}(t)$ der Dichteoperator einer statistischen Gesamtheit. Um die Zeitabhängigkeit der optischen Aktivität zu beschreiben, könnten wir diese Gleichungen in Matrixform in der Basis der Molekülzustände wohldefinierter „Händigkeit“ (q_i und λ_i) schreiben. Diese sind im allgemeinen keine Eigenzustände von \mathbf{H} , dessen Matrixdarstellung in der λ - q -Basis folglich Außerdiagonalbeiträge enthält. Diese Außerdiagonalbeiträge lassen sich in der Born-Oppenheimer-Näherung im Sinne eines Tunnelns durch die Potentialbarriere berechnen. Das ist keineswegs eine notwendige oder exakte Beschreibung des Problems und soll hier nur der Veranschaulichung dienen. Ist die rovibronische Zustandsdichte des Moleküls klein [Ungleichung (17)], so wird die Hamilton-Matrix näherungsweise blockdiagonal mit zweidimensionalen Blöcken der Form (18). $\langle E_k \rangle$ ist das mittlere Diagonalelement des

$$\delta = \varrho^{-1} \gg \Delta E_{\pm}, \Delta E_{pV} \quad (17)$$

$\mathbf{H}^{(2)}$ =
$$\begin{pmatrix} \langle E_k \rangle - \Delta E_{pV}^{(k)}/2 & \Delta E_{\pm}^{(k)}/2 \\ \Delta E_{\pm}^{(k)}/2 & \langle E_k \rangle + \Delta E_{pV}^{(k)}/2 \end{pmatrix} \quad (18)$$

k -ten zweidimensionalen Blockes. Anstelle von Energien werden wir im weiteren Kreisfrequenzen verwenden [Gl. (19) und (20)].

$D_k \equiv 2\pi \Delta E_{\pm}^{(k)}/\hbar$ (19)
 $A_k \equiv 2\pi \Delta E_{pV}^{(k)}/\hbar$ (20)

Zu Beginn verteile sich die Besetzung gleichmäßig auf N Quantenzustände des \mathbf{L} -Isomers [Gl. (21)].

$$p_{\mathbf{L}}(0) = \sum_{j=1}^N P_{jj(\mathbf{L})}(0) = 1 \quad (21)$$

Die Zeitentwicklung der Besetzung des \mathbf{R} -Isomers ist dann durch (22) gegeben (vgl.^[77] und Anhang). Nun wollen wir

$$p_{\mathbf{R}}(t) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \frac{D_i^2}{D_i^2 + A_i^2} \left[\sin\left(\frac{t}{2} \sqrt{D_i^2 + A_i^2}\right) \right]^2 \quad (22)$$

den Spezialfall $D_k \gg A_k \approx 0$ betrachten, der bei hohen Energien und großen Tunnelfrequenzen (etwa oberhalb 10^6 s^{-1}) praktisch immer vorliegt. Man erhält dann (23).

$$p_{\mathbf{R}}(t) \approx N^{-1} \sum_{i=1}^N \left[\sin\left(\frac{tD_i}{2}\right) \right]^2 \quad (23)$$

Die Werte für D_i können bei der Energie $E \pm \Delta E$ in weiten Grenzen variieren. Zustände, in denen die mit der Tunnelbe-

wegung verknüpfte Schwingung hoch angeregt ist, werden ein großes D_i , andere ein kleines aufweisen. Ein derartiges Verhalten ist bei Ammoniak wohlbekannt, bei dem die Anregung von N-H-Streckschwingungsmoden nur eine geringe Erhöhung der Inversionsaufspaltung verursacht^[73]. Selbst im Fall stark gekoppelter Schwingungsmoden ist es bei hohen Energien am vernünftigsten anzunehmen, die D_i seien gemäß einer Funktion $G(D)$ mit einem Mittelwert $\langle D_i^2(E) \rangle$ zufällig verteilt. $\langle D_i^2(E) \rangle$ nimmt mit steigender Molekülenergie zu. Ist N sehr groß, so läßt sich die Summe in Gleichung (23) unter Vernachlässigung von Termen der Größenordnung $1/N$ durch ein Integral ersetzen [Gl. (24)].

$$p_{\mathbf{R}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dD G(D) [\sin(tD/2)]^2 / \int_{-\infty}^{+\infty} dD G(D) \quad (24)$$

Bei dieser Betrachtung sind die Details der molekularen Rotationsschwingungsdynamik in der spektralen Funktion $G(D)$ enthalten. Deren Struktur ist unbekannt, wir wollen aber zwei mögliche Annahmen betrachten: (25) und die Lorentz-Funktion (27). Aus (25) folgt (26), aus (27) ergibt sich (28).

$$G(D) = \begin{cases} \text{konstant,} & -D_{\max} \leq D \leq D_{\max} \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases} \quad (25)$$

$$p_{\mathbf{R}}(t) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\sin(D_{\max} t)}{D_{\max} t} \right] \quad (26)$$

$$G(D) = D_{\mathbf{L}} / [\pi(D^2 + D_{\mathbf{L}}^2)] \quad (27)$$

$$p_{\mathbf{R}}(t) = \frac{1}{2} [1 - \exp(-D_{\mathbf{L}} t)] \quad (28)$$

Beide Ansätze ergeben eine Relaxation in Richtung auf das erwartete mikrokanonische Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) $p_{\mathbf{L}} \approx p_{\mathbf{R}} \approx 1/2$ (für $\Delta E_{pV} \rightarrow 0$). Nur im zweiten Fall ist diese Relaxation wirklich exponentiell mit einer chemischen Relaxationszeit $\tau_{\mathbf{R}} = 1/D_{\mathbf{L}}$. In Wahrheit wird es wohl immer einen Maximalwert D_{\max} für die Verteilung geben (bei einer Energie E). Das entspräche einem eindimensionalen Modell mit einer Tunnelaufspaltung D_{\max} , die mit der Annahme, daß sich die *gesamte* Energie in der Racemisierungscoordinate befindet, berechnet wird. Es lassen sich auch detailliertere Modelle für $G(D)$ entwickeln. Als Hauptresultat halten wir fest, daß man in realen angeregten Molekülen unter den erwähnten Voraussetzungen *auch ohne Stöße eine Relaxation zu verschwindender optischer Aktivität* beobachten wird. Das steht im Gegensatz zur Zweiniveau-Vorhersage einer oszillierenden optischen Aktivität.

Bevor wir weitere Grenzfälle diskutieren, wollen wir noch typische experimentelle Bedingungen angeben, unter denen der oben beschriebene Fall auftritt. So werden etwa SOFCl nach IR-Vielphotonenanregung oder ein Molekül wie $\text{CF}_2\text{NClCH}_2$ nach Anregung der Obertöne der C-H-Schwingungen mit Laserlicht ein derartiges Verhalten zeigen. Die Zustandsdichte ist noch ziemlich klein, und man kann durch entsprechende Anregung immer eine genügend große Tunnelaufspaltung ($D \gg A$) erhalten. Die Racemisierung kann dann hinreichend schnell sein (ns bis ms), damit sowohl Stöße als auch Strahlungsübergänge, ob spontan oder ther-

misch induziert, vernachlässigt werden können: Wir sprechen über Bedingungen, wie sie in einem realen Experiment vorherrschen. Grundsätzlich läßt sich auch ein Paar von Tunnelzuständen selektiv anregen und so ein oszillatorisches Verhalten beobachten, doch ist das in der Praxis von geringerer Bedeutung.

4.2. Große Energieaufspaltung ΔE_{PV} durch Paritätsverletzung und langsames Tunneln bei geringer Zustandsdichte

Neue Berechnungen lassen vermuten, daß bei niedrigen Energien der Wert von ΔE_{PV} für chirale Moleküle größer sein wird als der von ΔE_{\pm} . Solange Gleichung (17) erfüllt ist, wird auch hier die durch Gleichung (18) gegebene blockdiagonale Struktur von \mathbf{H} erhalten bleiben. Analog der Argumentation in Abschnitt 4.1 erhält man aus Gleichung (22) mit den normierten Funktionen $F(D)$ und $G(D)$ Gleichung (29).

$$p_{\mathbf{R}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta F(\Delta) \int_{-\infty}^{+\infty} dD G(D) \frac{D^2}{D^2 + \Delta^2} \left[\sin\left(\frac{t}{2}\sqrt{D^2 + \Delta^2}\right) \right]^2 \quad (29)$$

ΔE_{PV} ist im wesentlichen eine elektronische Eigenschaft, die von der elektronischen Wellenfunktion am Ort der Atomkerne abhängt^[6, 10, 11, 45, 49]. Trotz einer sicherlich vorhandenen geringen Abhängigkeit vom Rotationsschwingungszustand ist es sinnvoll, ΔE_{PV} konstant zu setzen, insbesondere bei starren Molekülen ohne Bewegungen mit großer Amplitude (abgesehen von der Racemisierung). Die Funktion $F(\Delta)$ ist dann näherungsweise eine Diracsche Deltadistribution $\delta(\Delta - \Delta_c)$. Andererseits wird D , wie erwähnt, in einem weiten, von D_a und D_b begrenzten Bereich variieren. Zur Vereinfachung nehmen wir (30) an mit N_0 als Normierungskonstante [Gl. (31)], so daß $\int_{-\infty}^{+\infty} G(D) dD = 1$ gilt.

$$G(D) = \frac{\sqrt{D^2 + \Delta_c^2}}{N_0 D} \quad \text{für } D_a < D < D_b \quad (30)$$

$$N_0 = \sqrt{D_b^2 + \Delta_c^2} - \sqrt{D_a^2 + \Delta_c^2} - \Delta \ln \left[\frac{D_a(\Delta + \sqrt{D_b^2 + \Delta_c^2})}{D_b(\Delta + \sqrt{D_a^2 + \Delta_c^2})} \right] \quad (31)$$

Für $\Delta_c \ll D$ erhält man wiederum eine konstante Verteilung und ein zu Gleichung (26) äquivalentes Resultat. Für $\Delta_c \gg D$ wird $G(D)$ proportional zu $1/D$ (unter der Annahme positiver Werte für D_a und D_b). Man erhält Gleichung (32).

$$p_{\mathbf{R}}(t) = \frac{1}{2N_0} \left\{ (\sqrt{\Delta_c^2 + D_b^2} - \sqrt{\Delta_c^2 + D_a^2}) - \frac{1}{t} [\sin(t\sqrt{\Delta_c^2 + D_b^2}) - \sin(t\sqrt{\Delta_c^2 + D_a^2})] \right\} \quad (32)$$

Für $t \rightarrow \infty$ ergibt sich, unter einigen Oszillationen, eine Relaxation zu einem stationären Wert [Gl. (33)].

$$p_{\mathbf{R}}(\infty) = \frac{1}{2N_0} [\sqrt{D_b^2 + \Delta_c^2} - \sqrt{D_a^2 + \Delta_c^2}] \quad (33)$$

Diese Beziehungen sind für alle Verhältnisse von Δ_c , D_a und D_b gültig. Für $\Delta_c \gg D_a, D_b$ findet man das etwas einfachere Ergebnis (34).

$$p_{\mathbf{R}}(\infty) = \left[1 + \frac{4\Delta_c^2}{D_b^2 - D_a^2} \ln\left(\frac{D_b}{D_a}\right) \right]^{-1} \quad (34)$$

Nur in Gleichung (34) haben wir $\Delta_c \gg D_a, D_b$ angenommen, so daß $p_{\mathbf{R}}(\infty)$ klein bleibt. Auch hier treten für $t \rightarrow \infty$ keine Oszillationen in $p_{\mathbf{R}}$ auf (unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung $1/N$). Unter diesen Voraussetzungen wird die anfangs wegen $p_{\mathbf{L}}(0) = 1$ gegebene optische Aktivität zu einem kleineren aber immer noch großen Wert relaxieren. Im Gegensatz zum Ergebnis von Abschnitt 4.1 ist die praktische Anwendbarkeit des Resultates hier wegen der Vernachlässigung von Stoß- und Strahlungseffekten fraglich. Nur ein ziemlich großes ΔE_{PV} wäre auf diese Art aus der Racemisierungskinetik zu erhalten. Grundsätzlich ähnliche Ergebnisse fände man für den physikalisch wenig plausiblen Fall eines stark mit dem Rotationsschwingungszustand variierenden ΔE_{PV} . Nimmt man zum Beispiel an, $F(\Delta)$ und $G(D)$ seien in den Intervallen $-\Delta_{\max} \leq \Delta \leq +\Delta_{\max}$ bzw. $-D_{\max} \leq D \leq +D_{\max}$ konstant und außerhalb davon Null, so ergibt sich für die relaxierte ($t \rightarrow \infty$) Besetzung ($\Delta_{\max} \gg D_{\max}$) Gleichung (35).

$$p_{\mathbf{R}}(\infty) = \frac{\pi D_{\max}}{8\Delta_{\max}} + \frac{1}{4} \left[1 - \left(\frac{D_{\max}^2 + \Delta_{\max}^2}{D_{\max} \Delta_{\max}} \right) \arctan\left(\frac{D_{\max}}{\Delta_{\max}}\right) \right] \quad (35)$$

In keinem dieser Fälle lassen sich getrennte Vorwärts- und Rückwärtsflüsse definieren. Wahrscheinlichkeitsdichte baut sich vielmehr durch Tunneln im Verlauf der Reaktion auf der „Produktseite“ auf. Wenn man dennoch Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb eines genähert möglichen Relaxationsschemas [Gl. (b) in Abschnitt 3.1] definiert, bleiben diese abhängig vom Ausgangszustand und erfüllen nicht die Beziehung der detaillierten Gleichgewichte (3) oder (11). Diese kinetische Situation ist, obwohl ungewöhnlich, schon früher angetroffen worden^[77].

4.3. Sehr große Zustandsdichten: Die Pauli-Gleichung für die Racemisierung

Bei Molekülen mit mehr als 10 bis 20 schweren Atomen läßt sich über Näherungen wie Gleichung (9) oder auch genauere Rechnungen^[76] abschätzen, daß die rovibronische Zustandsdichte schon bei vergleichsweise niedrigen Energien ($\approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) so groß wird, daß (36) gilt.

$$\delta = \varrho^{-1} \ll \Delta E_{\pm}, \Delta E_{PV} \quad (36)$$

Die Hamilton-Matrix kann dann nicht mehr auf blockdiagonale Form wie in Gleichung (18) gebracht werden, vielmehr wird jedes Niveau des \mathbf{R} -Isomers mit vielen Niveaus des \mathbf{L} -Isomers gekoppelt sein, und umgekehrt. Endliche Matrixdarstellungen der Gleichungen (13) bis (16) erfordern dann eine Basis mit der Dimension eines Vielfachen von $\Delta E_{\pm} \varrho$ oder $\Delta E_{PV} \varrho$, was eine sehr große Zahl sein wird. Unter statistischen Annahmen, die an anderer Stelle im Detail diskutiert wurden^[77, 79], lassen sich Pauli-Gleichungen für die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\mathbf{R}}^{\text{micro}}(E)$ und

$k_{\text{LR}}^{\text{micro}}(E)$ als Funktion der Anregungsenergie E herleiten [Gl. (37) und (38)].

$$k_{\text{RL}}^{\text{micro}}(E) = 2\pi \langle D_{\text{RL}}^2 \rangle \varrho_{\text{R}}^{\omega} \quad (37)$$

$$k_{\text{LR}}^{\text{micro}}(E) = 2\pi \langle D_{\text{LR}}^2 \rangle \varrho_{\text{L}}^{\omega} \quad (38)$$

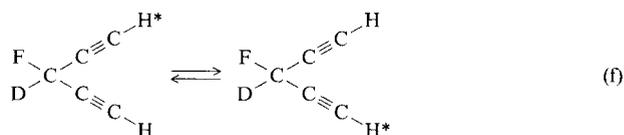
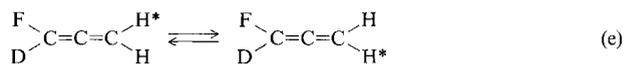
$\langle D_{\text{LR}}^2 \rangle$ ist die mittlere quadratische „Tunnelkopplung“ zwischen allen Quantenzuständen des **R**- und des **L**-Isomers in einem Intervall ΔE um die Energie E , das groß genug ist, um eine Mittelung sinnvoll zu machen (D_{LR} kann nicht direkt über ein Zweiniveau-Tunnelmodell berechnet werden). Die $\varrho^{\omega} = h\omega/2\pi$ sind die Zustandsdichten in Kreisfrequenzeinheiten. Im Unterschied zu den Ergebnissen von Abschnitt 4.2 erfüllen die Gleichungen (37) und (38) die detaillierten Gleichgewichtsbeziehungen in den Gleichungen (11) und (12). Die optische Aktivität wird praktisch zu Null relaxieren, und zwar mit einer Relaxationszeit τ_{R} für die gilt $\tau_{\text{R}} = 1/(k_{\text{RL}} + k_{\text{LR}})$. Sie wird wiederum nicht oszillieren. Die Zustandsdichte ϱ in Ungleichung (36) ist nicht die vollständige Zustandsdichte, sie erfaßt vielmehr nur die nennenswert mit einem Matrixelement der Größenordnung $\sqrt{\langle D_{\text{RL}}^2 \rangle}$ gekoppelten Zustände. Der Übergang zwischen den Situationen von Abschnitt 4.1 und 4.2 („Fälle C“ in^[77]) und der Pauli-Gleichung („Fall B“ in^[77]) wird bei Werten von $\varrho^{-1} \approx \Delta E_{\pm}$ erfolgen. Die experimentelle Untersuchung dieses Überganges liefert also Informationen über die Kopplungsdynamik der Isomere **R** und **L** realer, vielatomiger Moleküle über die Zweizustands-Näherung hinaus. Das Experiment würde lediglich den schnellen Anstieg sowohl von ϱ als auch von ΔE_{\pm} mit der Anregungsenergie nutzen. Die Infrarot-Laserchemie ist jüngst in diesem Zusammenhang diskutiert worden^[77 b].

4.4. Dynamische Chiralität und die mögliche Existenz von chiralem Methan

Die geläufige Beschreibung chiraler Moleküle beruht auf einem Born-Oppenheimer-Potential mit einem Doppelminimum und einer Barriere, die die beiden Enantiomere trennt (vgl. Abb. 1). Die Racemisierung ist in dieser Betrachtungsweise als Tunneln durch die Barriere oder als Überschreiten der Barriere möglich. Wir haben bereits betont, daß eine solche Beschreibung unnötig ist. Das mag offensichtlich erscheinen, da ein beobachtbares Phänomen wie die Chiralität nicht von der für seine Beschreibung gewählten Näherung abhängen kann. Für die ebenfalls existierende atomare Chiralität wäre eine solche Beschreibung ja zum Beispiel ohne jeden Sinn^[41]. Es empfiehlt sich, diese allgemeinen Betrachtungen durch Beispiele für eine *dynamische Chiralität von Molekülen* zu ergänzen, jenseits des Anwendungsbereiches der Born-Oppenheimer-Näherung.

Arbeiten von Mecke^[80] und, in neuerer Zeit, von Child und Lawton^[81] sowie anderen^[82] legen nahe, daß die Anregung höherer Obertöne hochfrequenter Moden in Molekülen mit äquivalenten X-H-Moden zu langlebigen lokalisierten Schwingungszuständen („lokale Moden“, in den Beispielen (d)–(f) mit Sternen markiert) führen kann.

In solcher Weise lokal schwingungsangeregte Moleküle sind chiral. Die Kopplung einschließlich der Racemisierung ist vollständig (rotations)schwingungsbedingt und hat nichts



mit irgendwelchen elektronischen Potentialbarrieren zu tun. Die Lebensdauern lokalisierter Zustände sind in frühen Arbeiten vermutlich überschätzt worden^[81, 83]; neuere Arbeiten lassen vermuten, daß zwar die Racemisierung (d) auf einer Subpikosekundenzeitskala, die Racemisierung (e) aber bereits langsamer verlaufen sollte. Im Fall acetylenischer C–H- oder auch alkoholischer O–H-Streckschwingungsmoden betragen die Relaxationszeiten womöglich viele Pikosekunden^[84]. Eine solche dynamische Chiralität könnte durch zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie^[85] untersucht werden. Noch liegt keinerlei direkte experimentelle Bestätigung vor, jedoch existieren ziemlich sichere indirekte Hinweise auf das Auftreten dieses Phänomens.

Eine andere Art dynamischer Chiralität ist kürzlich auf der Grundlage lokalisierter elektronischer Anregungen der Carbonylgruppe in einem Adamantandion vorgeschlagen worden^[86]. Die Chiralität dieses Systems konnte aber bisher noch nicht experimentell bestätigt werden. Auch für durch Schwingung verdrilltes Allen ist optische Aktivität diskutiert worden^[88]. Es sei darauf hingewiesen, daß dynamische Chiralität auch durch *Rotation*, z. B. über die Zentrifugalverzerrung, hervorgerufen werden kann. (Für magnetische Effekte siehe^[89].)

Ein besonders interessanter Fall dynamischer Chiralität ist Methan, traditionsgemäß der Prototyp des achiralen, hochsymmetrischen Tetraedermoleküls^[20]. Wir wollen die Konsequenzen der Paritätsverletzung und der Inversion von Methan vom gegenwärtigen Standpunkt aus diskutieren. Abbildung 2 zeigt das Rotationsenergieniveauschema von Methan im Schwingungsgrundzustand. Die Niveaus nullter Ordnung des starren Kugelkreisels, auf der linken Seite dargestellt (Quantenzahlen J), werden durch die Zentrifugalverzerrung in Unterniveaus aufgespalten. Sie sind, nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe (A_1, A_2, E, F_1, F_2) klassifiziert, in der Mitte wiedergegeben. Diese stark J -abhängigen Aufspaltungen (hier etwa 0.1 cm^{-1}) können sehr groß werden. Jedes dieser Niveaus schließlich ist um einen sehr kleinen Betrag in Unterniveaus positiver und negativer Parität (+, –) aufgespalten, wie auf der rechten Seite durch die Klassifizierung in der Molekülsymmetriegruppe angedeutet ist^[74, 75]. (Man beachte, daß in^[99] eine andere Nomenklatur verwendet wurde. Die jetzige Nomenklatur^[75] ist nach Übereinkunft der beteiligten Autoren vorzuziehen.) Es zeigt sich, daß bei Methan aufgrund des Pauli-Prinzips nur A_2^{\pm} - (kombiniert mit Kernspin $I = 2$), F_1^{\pm} - ($I = 1$) und E^{\pm} -Zustände ($I = 0$) vorkommen. Die $A_{1,2}$ - und $F_{1,2}$ -Niveaus in T_d haben somit alle eine wohldefinierte Parität (entweder + oder –), und es findet sich keine Inversionsaufspaltung. Das E^{\pm} -Paar jedoch tritt sehr wohl auf. In asymmetrisch substituierten Molekülen mit einer hohen Barriere

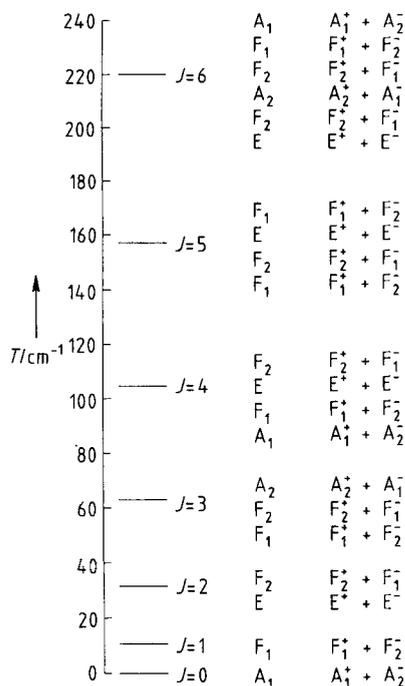


Abb. 2. Energieschema der Rotationsniveaus des Schwingungsgrundzustands von Methan. Die Symmetriezuordnungen werden im Text erläutert (nach [100]). T = Termwert = $E/(hc)$ (zur Nomenklatur vgl. auch [75]).

muß die (\pm)-Tunnelaufspaltung aus Symmetriegründen sehr klein sein. In einem symmetrischen Molekül wie Methan aber gibt es zusätzliche Beiträge zu dieser Aufspaltung, die zwar immer noch klein aber potentiell wesentlich größer als die Tunnelaufspaltung sind. Alle neueren quantenchemischen Rechnungen liefern eine sehr kleine Inversionsaufspaltung für Methan^[97]. Es hat auch experimentelle Untersuchungen zu dieser Frage gegeben^[98, 99].

Unabhängig von den obigen Komplikationen läßt sich die Aufspaltung von E^+ und E^- aufgrund spezieller dynamischer Effekte oder durch Anwendung externer Felder wie bei Atomen^[40, 41] möglicherweise sehr klein machen, so daß bei bestimmten Paaren von E^+ , E^- -Niveaus $\Delta E_{\pm} \ll \Delta E_{pv}$ wird. In diesem Fall wird ΔE_{pv} neue Zustände ϱ und λ erzeugen (vgl. Anhang), die nun über keine wohldefinierte Parität mehr verfügen, sondern chiral sind: Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $|\Psi(x,y,z)|^2$ für die vier Protonen um den Kohlenstoffkern wird asymmetrisch sein. Dieser Effekt kann in einem spektroskopischen Experiment nachgewiesen werden (im Prinzip auch mit Beugungsmethoden, deren Genauigkeit hier aber zu gering sein wird). In jedem Fall wird das Ergebnis eine grundlegende Revision der von *van't Hoff* und *Le Bel* vor rund 100 Jahren eingeführten stereochemischen Konzepte^[20] sein.

4.5. Der Einfluß von Stoß- und Strahlungsprozessen

Die vollständige Behandlung von Stoß- und Strahlungsprozessen in einem komplexen Vielniveau-Problem würde den Rahmen dieses Beitrages sprengen. Wir wollen jedoch die zu erwartenden Effekte hinsichtlich der in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 erörterten kinetischen Schemata phänomenologisch diskutieren. Das soll die Zweiniveau-Behandlung von Stößen, wie *Harris* und *Stodolsky* sie durchgeführt haben^[44], ergänzen.

Die Effekte von Stößen und Strahlung können im allgemeinen in einer Bewegungsgleichung für *reduzierte* Dichtematrizen durch Addition nicht-Hamiltonscher Beiträge [vgl. Gl. (27)] berücksichtigt werden. Sie lassen sich auch phänomenologisch simulieren, indem man Kontinuumsbeiträge zum Hamilton-Operator des Moleküls [Gl. (13) und (18)] addiert, z. B. in Form komplexer Energien $E_k - i\Gamma_k/2$ mit Kopplungsbreiten Γ_k . Die Auswirkungen auf die in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 beschriebenen kinetischen Schemata sind bekannt. Γ_k macht aus der Diracschen Deltadistribution für die Zustandsdichte eine mehr kontinuierliche Funktion^[77]. Durch Kopplung der Blöcke des effektiven Hamilton-Operators ergibt sich dann anstelle der Relaxation [Gl. (26), (28) oder (32)] ein Übergang zu den Geschwindigkeitskonstanten der Pauli-Gleichungen (37) und (38). Das ändert zwar die Relaxationsgeschwindigkeit etwas, führt aber für $t \rightarrow \infty$ immer zu *vollständiger Racemisierung*. In diesem Sinn fördern Stöße sowie spontane und thermische Strahlungsprozesse die Racemisierung, was etwas im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Harris* und *Stodolsky*^[44] steht. Ihre theoretischen Resultate werden hier nicht angezweifelt, vielmehr ist der Grund darin zu suchen, daß sie ein reines Zweiniveau-Problem für $T, E \rightarrow 0$ betrachten, wir hier jedoch ein komplexes Vielniveau-Problem bei endlicher Energie. Die qualitativen Vorhersagen dieses Abschnittes können selbstverständlich in Experimenten, ähnlich den in Abschnitt 3 vorgeschlagenen, überprüft werden. Es gibt bisher keine entsprechenden Ergebnisse für chirale Moleküle. In dem dynamisch sehr ähnlichen Fall der IR-Vielphotonenanregung wurde jedoch theoretisch wie experimentell^[87] gefunden, daß Stöße die entsprechende Relaxation über einen analogen Mechanismus begünstigen.

5. Schluß

Wir haben gezeigt, daß mehrere Hypothesen über die physikalisch-chemische Struktur chiraler Moleküle existieren, die experimentell unterscheidbare Konsequenzen haben. Mögliche Experimente wurden vorgeschlagen. Diese nutzen entweder die spektroskopische Untersuchung der Quantenstruktur von Molekülzuständen oder die Kinetik der Racemisierung. Obwohl solche Experimente schwierig und teuer sind (für den Finanzrahmen des Chemikers, nicht des Hochenergiephysikers), erscheinen sie sinnvoll und notwendig, um die aufgeworfenen Fragen experimentell zu klären.

Chemiker und Biologen wissen seit gut 140 Jahren, daß chirale Moleküle eine Botschaft für Lebewesen tragen: entscheidend für den Duft von Früchten, für bitter und süß, für Arznei und Gift^[101]. Chirale Moleküle erkennen einander nicht nur wie Schlüssel und Schloß, sondern sogar wie Hand und Handschuh. Mancher von uns vermutet, daß chirale Verbindungen in der Natur Boten der Evolution des Lebens sind.

Es scheint weniger gut bekannt zu sein, daß die molekulare Chiralität eine noch verborgene Botschaft über die feinsten physikalischen Kräfte enthält, die Molekülstruktur und -bewegung beherrschen. Vielleicht tragen chirale Moleküle sogar eine Nachricht über die Struktur unserer Welt, in Einklang mit *Pasteurs* Motto.

A. Ross und R. Marquardt haben das Manuskript kritisch durchgesehen. Einige Fragen wurden mit A. Amann, L. D. Barron, J. Dunitz, P. Pfeifer, V. Prelog, H. Primas, J. Robert und P. von R. Schleyer besprochen. Ein großer Teil des englischen Manuskripts wurde von D. Luckhaus ins Deutsche übertragen. Unsere Forschung wird vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Schweizerischen Schulrat finanziell unterstützt.

Anhang: Einige Gleichungen für die Matrixdarstellung des Zweineiveau-Problems mit Fast-Entartungen.

Die Hamilton-Matrix hat die Form (A 1). Die Eigenwerte für einen hermiteschen Operator H (A 2) ergeben sich gemäß (A 3).

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A } 1)$$

$$H_{12} H_{21} = H_{12} H_{12}^* = |H_{12}|^2 \quad (\text{A } 2)$$

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} [(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2]^{1/2} \quad (\text{A } 3)$$

In der Basis der χ_{\pm} -Zustände wohldefinierter Parität mit ΔE_{PV} als Störung findet man (H_{12} reell, positives ΔE_{\pm}) die Ausdrücke (A 4) und (A 5). In der Basis der „linken“ und „rechten“ Zustände λ und ϱ ergeben sich (positives ΔE_{PV}) die Gleichungen (A 6) und (A 7).

$$\Delta E_{PV} = 2 H_{12} \quad (\text{A } 4)$$

$$H_{11} = -\Delta E_{\pm}/2 = -H_{22} \quad (\text{A } 5)$$

$$H'_{11} = -\Delta E_{PV}/2 = -H'_{22} \quad (\text{A } 6)$$

$$\Delta E_{\pm} = 2 H'_{12} \quad (\text{A } 7)$$

Die Eigenwerte bezogen auf die mittlere Energie $\langle E \rangle = (E_1 + E_2)/2 \equiv 0$ sind in beiden Fällen gleich (ΔE_{\pm} und ΔE_{PV} reell, positiv) [A (8)]. Es ist also gleichgültig, ob ΔE_{PV} ^[50] oder die Tunnelaufspaltung ΔE_{\pm} (Abschnitt 4) als Störung eingeführt wird.

$$E_{1,2} = \langle E \rangle \pm \frac{1}{2} (\Delta E_{\pm}^2 + \Delta E_{PV}^2)^{1/2} \quad (\text{A } 8)$$

Die Eigenvektoren in der Basis χ sind durch (A 9) gegeben, wobei x und y gemäß (A 11) bzw. (A 12) über S [Gl. (A 10)] definiert sind.

$$C = \begin{pmatrix} x & y \\ -y & x \end{pmatrix} \quad (\text{A } 9)$$

$$S = (\Delta E_{\pm}^2 + \Delta E_{PV}^2)^{1/2} \quad (\text{A } 10)$$

$$x^2 = \frac{S + \Delta E_{\pm}}{2S} \quad (\text{A } 11)$$

$$y^2 = \frac{S - \Delta E_{\pm}}{2S} \quad (\text{A } 12)$$

Das Vorzeichen der Wurzeln $\sqrt{x^2}$ und $\sqrt{y^2}$ kann in mehr als einer Weise gewählt werden, solange gilt $C^T C = I$ (S positiv). Wir wählen die Konvention $E_1 < E_2$ und $H_{11} < H_{22}$. Einige Vorzeichenkombinationen in^[50] waren nicht mit der Abbildung ($E_{\lambda} < E_{\varrho}$) vereinbar. Abbildung 3

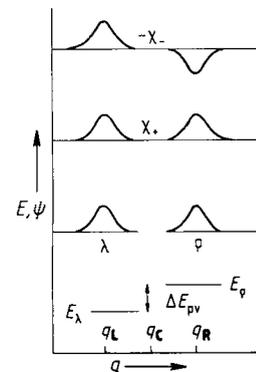


Abb. 3. Schema der Wellenfunktionen und Energieniveaus für den nahezu entarteten Fall mit $\Delta E_{\pm} \approx 0$ in einem chiralen Molekül (siehe Text).

stellt die Situation für $x = y = 1/\sqrt{2}$ dar [Gl. (A 13)–(A 16)].

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ - \chi_-) \quad (\text{A } 13)$$

$$\varrho = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ + \chi_-) \quad (\text{A } 14)$$

$$\chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda + \varrho) \quad (\text{A } 15)$$

$$-\chi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda - \varrho) \quad (\text{A } 16)$$

Nach dem Superpositionsprinzip (sofern gültig) können diese Zustände immer durch eines der in Abschnitt 3 besprochenen Verfahren erzeugt werden. Die Zeitentwicklung ergibt sich nach Gleichung (A 17), aus der man z. B. Gleichung (22) für $P_{RR} = p_R$ erhält.

$$U = C \begin{pmatrix} \exp(-i E_1 t/\hbar) & 0 \\ 0 & \exp(-i E_2 t/\hbar) \end{pmatrix} C^T \quad (\text{A } 17)$$

Die Dichtematrix mit den Elementen $P_{ij} = \langle c_i c_j^* \rangle$ ($\langle \rangle$ = Mittelung über eine Gesamtheit) hat in der λ - ϱ -Basis die Form (A 18) und in der χ_{\pm} -Basis die Form (A 19). Für das entartete oder fast entartete System gilt bei jeder Temperatur mit $kT \gg S$ (A 10) Gleichung (A 20).

$$\begin{pmatrix} P_{RR} & P_{RL} \\ P_{LR} & P_{LL} \end{pmatrix} = P^{\lambda, \varrho} \quad (\text{A } 18)$$

$$\begin{pmatrix} P_{++} & P_{+-} \\ P_{-+} & P_{--} \end{pmatrix} = P^{\chi_{\pm}} \quad (\text{A } 19)$$

$$P^{\lambda, \varrho} = P^{\chi_{\pm}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A } 20)$$

P ist invariant unter einer Basistransformation (wie jede andere konstante Diagonalmatrix) auch im Fall vieler Niveaus, wenn H blockdiagonal ist wie in Gleichung (18). Ein Racemat von R und L ist identisch mit einer Mischung von $+$ und $-$, soweit es meßbare Eigenschaften der Gesamtheit betrifft. Ein gemeinsames Modell für P , vereinfacht für den entarteten Fall, als reduzierte Dichtematrix des Moleküls, das durch Stöße oder anderweitig mit einem Wärmebad wechselwirkt, ergibt die Ausdrücke (A 21) und (A 22),

aus denen man mit der Basistransformation (A 23) die Zusammenhänge (A 24) und (A 25) für die hier mit τ_1 und τ_2 bezeichneten Relaxationszeiten ableiten kann.

$$(P_{11} - P_{22}) = (P_{11}^0 - P_{22}^0) \exp(-t/\tau_1) \quad (\text{A } 21)$$

$$P_{12} = P_{12}^0 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{A } 22)$$

$$P^{\lambda} = C P^0 \cdot \lambda C^T \quad (\text{A } 23)$$

$$\tau_1^{\lambda} = \tau_2^0 \cdot \lambda \quad (\text{A } 24)$$

$$\tau_2^{\lambda} = \tau_1^0 \cdot \lambda \quad (\text{A } 25)$$

Wir haben Gebrauch davon gemacht, daß P im Fall eines entarteten Modells reell ist, da $E_{1,2}$ ohne Verlust der Allgemeinheit Null gesetzt werden kann. In dieser Näherung ist die Zuordnung von Phasen- oder Besetzungsrelaxationszeiten τ_1 und τ_2 für das Zweiniveau-Problem willkürlich (vgl. Abschnitt 3).

Eingegangen am 25. August 1988 [A 716]

- [1] a) L. Pasteur, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 26 (1848) 535; *ibid.* 27 (1848) 401; b) *Ann. Chim. Phys.* 24 (1848) 442; c) chirale Moleküle verhalten sich zu ihren Spiegelbildern (einfach ausgedrückt) wie die idealisierte linke Hand zur idealisierten rechten Hand. Hier liegt der Ursprung des Wortes, von griechisch η χείρ („die Hand“, mit der übertragenen Bedeutung „Macht“, ähnlich wie im Deutschen). Für eine elementare Einführung in einige Grundlagen der Chiralität vergleiche man C. Reichhardt, *Chem. Unserer Zeit* 4 (1970) 188; H. Weyl: *Symmetry*, Princeton University Press, Princeton, NJ, USA 1952; H. Genz: *Symmetrie, Bauplan der Natur*, Piper, München 1987; E. Ruch, *Angew. Chem.* 89 (1977) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 65; R. Janoschek, *Naturwiss. Rundsch.* 39 (1986) 327; K. Mainzer: *Symmetrien der Natur*, de Gruyter, Berlin 1988.
- [2] M. Eigen, R. Winkler: *Das Spiel*, Piper, München 1975; H. Kuhn, J. Wasser in W. Hoppe (Hrsg.): *Biophysics*, Springer, Berlin 1983, S. 830.
- [3] V. Prelog, *Science (Washington)* 193 (1976) 17.
- [4] L. D. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5539; *Chem. Phys. Lett.* 135 (1987) 1; *ibid.* 123 (1986) 423.
- [5] I. Gutman, V. Babovic, S. Jokic, *Chem. Phys. Lett.* 144 (1988) 187.
- [6] S. Mason, *Nature (London)* 314 (1985) 400.
- [7] A. Klemm, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 1231; I. Gutman, A. Klemm, *ibid.* 42 (1987) 899.
- [8] F. F. Selig, *J. Theor. Biol.* 34 (1972) 197.
- [9] a) F. C. Frank, *Biochem. Biophys. Acta* 11 (1953) 459; b) V. Babovic, I. Gutman, S. Jokic, *Z. Naturforsch. A* 42 (1987) 1024.
- [10] S. F. Mason, G. Tranter, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 34; *Mol. Phys.* 53 (1984) 1091.
- [11] G. E. Tranter, *Chem. Phys. Lett.* 120 (1985); *ibid.* 121 (1985) 339; *Mol. Phys.* 56 (1985) 825; *Chem. Phys. Lett.* 135 (1987) 279; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 866; *Nature (London)* 318 (1985) 172.
- [12] D. Kondepudi in B. H. Weber, D. J. Depew, J. D. Smith (Hrsg.): *Entropy, Information and Evolution*, MIT Press, Cambridge, MA, USA 1988; D. K. Kondepudi, G. W. Nelson, *Nature (London)* 314 (1985) 438.
- [13] R. A. Hegstrom, *Nature (London)* 297 (1982) 643; *ibid.* 315 (1985) 749.
- [14] L. J. Dunne, *Chem. Phys. Lett.* 121 (1985) 17.
- [15] G. Wald, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 69 (1957) 353.
- [16] P. Schuster, *Adv. Chem. Phys.* 55 (1983) 109.
- [17] C. de Reyff, *J. Chim. Phys.* 80 (1983) 563.
- [18] L. Pasteur, *Hebd. Seances Acad. Sci.* 51 (1860) 298.
- [19] a) L. Pasteur in: *Leçons de chimie professées en 1860 par MM. Pasteur, Cahours, Wurtz, Berthelot, Sainte-Claire Deville, Barral et Dumas*, Hachette, Paris 1861 (Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organique naturels 1860–1883); b) Nachdruck in C. Bourgeois (Hrsg.): Louis Pasteur, J. H. van't Hoff, A. Werner, *Sur la dissymétrie moléculaire*, Collection Epistème, Paris 1986; c) siehe auch L. Pasteur, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 42 (1884) 215.
- [20] J. H. van't Hoff: *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Band 2*, Vieweg, Braunschweig 1899; *Die Lagerung der Atome im Raume*, Vieweg, Braunschweig 1876; in P. M. Bazendijk (Hrsg.): *La chimie dans l'espace*, Rotterdam 1887 (Nachdruck in [19b]).
- [21] A. Werner: *Sur les Composés Métalliques a Dissymétrie Moléculaire in Conf. Soc. Chim. Fr.* 1912, Nachdruck in [19b].
- [22] a) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Experientia* 12 (1956) 81; *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385. b) Zur Bestimmung absoluter Konfigurationen siehe J. D. Dunitz: *X-ray Analy-*
- sis and the Structure of Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1979; S. F. Mason: *Molecular Optical Activity and the Chiral Discrimination*, Cambridge University Press, Cambridge 1982; c) D. Arigoni, S. Eliel, *Top. Stereochem.* 4 (1969) 127.
- [23] E. Heilbronner, *Über die Symmetrie in der Chemie* in dem Buch *Panta Rhei*, Verlag Hans Erni Stiftung, Luzern, Schweiz 1981.
- [24] F. Hund, *Z. Phys.* 43 (1927) 805.
- [25] H. Primas: *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Berlin 1981.
- [26] P. Pfeifer in J. Hinze (Hrsg.): *Energy Storage and Redistribution in Molecules (Proc. Two Workshops, Bielefeld 1980)*, Plenum, New York 1983, S. 315.
- [27] A. Amann in A. Amann (Hrsg.): *Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics*, Kluwer, Dordrecht 1988, S. 305; siehe auch A. Amann, W. Gans, *Angew. Chem.* 101 (1989) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 268.
- [28] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. P. A. Fisher, A. Garg, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* 59 (1987) 1.
- [29] H. Spohn, R. Dumcke, *J. Stat. Phys.* 41 (1985) 389.
- [30] R. A. Harris, L. Stodolsky, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2145.
- [31] M. Simonius, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 980.
- [32] E. B. Davies, *Commun. Math. Phys.* 64 (1979) 191.
- [33] T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.* 104 (1956) 254.
- [34] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1413.
- [35] R. L. Garwin, L. M. Lederman, M. Weinrich, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1415.
- [36] J. H. Christenson, J. W. Cronin, V. L. Fitch, R. Turlay, *Phys. Rev. Lett.* 13 (1964) 138.
- [37] R. S. Casella, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1128; *ibid.* 22 (1969) 554.
- [38] a) R. Novick (Hrsg.): *Thirty Years Since Parity Nonconservation*, Birkhäuser, Basel, Schweiz 1986; b) Howard Georgi: *Weak Interactions and Modern Particle Theory*, Benjamin, Menlo Park, CA, USA 1984.
- [39] M. A. Bouchiat, C. Bouchiat, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 35 (1974) 111.
- [40] a) M. A. Bouchiat, J. Guena, L. Hunter, L. Pottier, *Phys. Lett. B* 117 (1982) 358; b) C. Bouchiat, C. A. Picketty, *ibid.* 128 (1983) 73.
- [41] S. L. Gilbert, C. E. Wiemann, *Phys. Rev. A* 34 (1986) 792; für weitere Versuche siehe X. Chen, V. L. Telegdi, A. Weis, *J. Phys. B* 20 (1987) 5653, zit. Lit.
- [42] M. Karplus, *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 455.
- [43] O. N. Kompanets, A. R. Kukudzhanov, V. S. Letokhov, L. L. Gervits, *Opt. Commun.* 19 (1976) 414; V. S. Letokhov, *Phys. Lett. A* 53 (1975) 275.
- [44] R. A. Harris, L. N. Stodolsky, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3862.
- [45] D. W. Rein, R. A. Hegstrom, P. G. H. Sanders, *Phys. Lett. A* 71 (1979) 499.
- [46] B. Ya Zel-dovich, D. B. Saakyan, I. I. Sobel-man, *Sov. Phys. JETP Lett.* 25 (1977) 94.
- [47] A. L. Barra, J. B. Robert, L. Wiesenfeld, *Phys. Lett. A* 115 (1986) 443.
- [48] A. L. Barra, J. B. Robert, L. Wiesenfeld, *BioSystems* 20 (1987) 57; *Europhys. Lett.* 5 (1988) 217.
- [49] L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* 64 (1988) 739.
- [50] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986) 147.
- [51] O. P. Sushkov, V. V. Flambaum, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* 48 (1978) 608.
- [52] E. Arimondo, P. Glorieux, T. Oka, *Opt. Commun.* 23 (1977) 369.
- [53] D. A. Wilkening, N. F. Ramsey, D. J. Larson, *Phys. Rev. A* 29 (1984) 425.
- [54] L. M. Labzovskii, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* 48 (1978) 434.
- [55] R. A. Harris in R. G. Wooley (Hrsg.): *Quantum Dynamics of Molecules*, Plenum, New York 1980, S. 357.
- [56] J. L. Bada, *Adv. Chem. Ser.* 106 (1971) 309; P. M. Masters, J. L. Bada, J. S. Ziegler, *Nature (London)* 268 (1977) 71; A. Shimoyama, K. Harada, *Chem. Lett.* 1984, 1661; P. Masters Helman, J. L. Bada, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72 (1975) 2892.
- [57] I. Weissbuch, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, S. Weinstein, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6615.
- [58] P. Pfeifer, *Dissertation*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1980.
- [59] E. B. Davies, *Ann. Inst. Henri Poincaré A* 28 (1978) 91.
- [60] M. Quack, S. Jans-Bürli: *Molekulare Thermodynamik und Kinetik*, Verlag der Fachvereine, Zürich, Schweiz 1986.
- [61] L. D. Barron, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 189.
- [62] P. Bloch, P. Pavlopoulos, R. Klapisch (Hrsg.): *Fundamental Symmetries*, Plenum, New York 1987.
- [63] F. Strocchi: *Elements of Quantum Mechanics of Infinite Systems*, World Scientific, Singapur 1985.
- [64] Dieser Ausdruck kommt von einer etwas apokryphen Diskussion möglicher Strukturen des Paradieses: Es wurde festgestellt, es sei „totaliter aliter“ (in etwas verzerrtem Latein, anstelle der beiden Möglichkeiten entweder „taliter“ oder „aliter“).
- [65] M. Quack, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [66] L. D. Barron: *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge 1982.
- [67] P. L. Polavarapu, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 21.
- [68] S. G. Kukolich, J. H. S. Wang, D. E. Oates, *Chem. Phys. Lett.* 20 (1973) 519.

- [69] H. Mäder, J. Ekkers, W. Hoke, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 4380; J. C. McGurk, H. Mäder, R. T. Hofmann, T. G. Schmalz, W. H. Flygare, *ibid.* 61 (1974) 3759.
- [70] M. Quack, J. Troe, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 97, zit. Lit.
- [71] M. Quack, *Stud. Phys. Theor. Chem.* 23 (1983) 355.
- [72] M. Quack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 94.
- [73] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, New York 1945, 1966.
- [74] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* 6 (1963) 445.
- [75] M. Quack, *Mol. Phys.* 34 (1977) 377.
- [76] M. Quack, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3277.
- [77] M. Quack, *Adv. Chem. Phys.* 50 (1982) 395; b) *Infrared. Phys.* 29 (1989), im Druck.
- [78] A. Messiah: *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris 1983.
- [79] M. Quack, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. B* 63 (1981) 358.
- [80] R. Mecke, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 54 (1950) 38.
- [81] M. S. Child, R. T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 71 (1981) 273.
- [82] W. Karlein, J. Manz, V. Mohan, H. J. Schreier, T. Spindler, *Mol. Phys.* 64 (1988) 563.
- [83] M. Quack, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 71 (1981) 359.
- [84] K. von Puttkamer, H. R. Dübal, M. Quack, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 75 (1983) 197, 263.
- [85] A. Lauberau, M. Stockburger (Hrsg.): *Time Resolved Vibrational Spectroscopy*, Springer, Berlin 1985.
- [86] E. W. Meijer, H. Wynberg, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 975.
- [87] M. Quack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 318; D. W. Lupo, M. Quack, *Chem. Rev.* 87 (1987) 181.
- [88] Y. N. Chiu, *Isr. J. Chem.* 26 (1985) 166.
- [89] G. Wagnière, A. Meier, *Chem. Phys. Lett.* 93 (1982) 78; G. Wagnière, *Z. Naturforsch. A* 39 (1984) 254.
- [90] J. M. Lehn, J. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1986, 148.
- [91] J. E. Anderson, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 81.
- [92] D. Felix, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80 (1968) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 224.
- [93] H. R. Dübal, M. Quack, *Mol. Phys.* 53 (1984) 257.
- [94] J. K. Felixberger, J. G. Kuchter, E. Herdtweck, R. A. Paciello, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 946.
- [95] J. D. Wallis, A. Karrer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 69.
- [96] Vorschlag von D. Seebach, Zürich.
- [97] P. von R. Schleyer, I. Shavitt, M. J. M. Pepper, R. Janoschek, M. Quack, unveröffentlicht.
- [98] I. Ozier, P. Yi, A. Kosha, N. F. Ramsey, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1971) 642.
- [99] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1122; P. R. Bunker: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York 1979.
- [100] A. Amrein, M. Quack, U. Schmitt, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5455.
- [101] S-Asparagin schmeckt bitter, R-Asparagin süß; S-Contergan® ist teratogen (mit möglicher Todesfolge für den Fötus, R-Contergan® scheint harmlos zu sein und ist ein nützliches Medikament; S-Penicillamin wirkt antiarthritisch, R-Penicillamin ist hoch toxisch; gewisse Benzpyrenmetabolite sind extrem carcinogen in der einen und anscheinend harmlos in der anderen Form.