

Die Spiegelsymmetrie des Raumes und die Chiralität in Chemie, Physik und in der biologischen Evolution

Martin QUACK ML (Zürich, Schweiz)

Mitglied des Präsidiums der Akademie



Zusammenfassung

Die Spiegelsymmetrie des Raumes gehört zu den grundlegenden Symmetrien der Physik. Sie ist verknüpft mit der Erhaltung der Quantenzahl Parität und einer grundsätzlich nicht beobachtbaren Eigenschaft des Raumes, etwa im Sinne eines absoluten „rechts“- oder „links“-Koordinatensystems. Die Entdeckung der Verletzung dieser Symmetrie – die Nichterhaltung der Parität oder Paritätsverletzung – 1956/1957 hat die weitere Entwicklung der Physik maßgeblich beeinflusst.

In der Chemie ist die Spiegelsymmetrie des Raumes mit der Existenz von symmetrisch exakt äquivalenten Spiegelbildisomeren, den Enantiomeren chiraler, „händiger“ Moleküle (von griechisch $\chi\epsilon\rho$ für Hand) verbunden, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild oder wie die idealisierte linke und rechte Hand verhalten. Paritätsverletzung führt zu einem extrem kleinen „paritätsverletzenden“ Energieunterschied zwischen Enantiomeren, der theoretisch molekülabhängig zu etwa 100 Attoelektronenvolt (100 aeV, entsprechend etwa 10^{-11} J/mol) berechnet wird, aber bisher noch nicht experimentell nachgewiesen wurde. Wir zeigen, wie mit spektroskopischen Experimenten, die zwar schwierig, aber im Vergleich zu Experimenten der Hochenergiephysik noch sehr einfach sind, einige grundlegende Fragen der Physik beantwortet werden können, da sie Symmetrien und ihre Verletzungen betreffen, die beiden Arten von Experimenten zugänglich sind.

In der Biochemie und Molekularbiologie gehört die Evolution der Homochiralität, also das praktisch ausschließliche Vorkommen von jeweils nur einer chiralen Form (den L-Aminosäuren und D-Zuckern, nicht aber den entsprechenden D- und L-Enantiomeren) in den Biopolymeren (Proteine und DNA) bei allen bekannten Lebewesen zu den großen, seit mehr als hundert Jahren ungelösten Fragen. In der Astrobiologie könnte der spektroskopische Nachweis der Homochiralität als starkes Indiz für die Existenz außerirdischen Lebens verwendet werden.

In dem Vortrag werden diese verwandten Fragestellungen aus verschiedenen Gebieten auf einer gemeinsamen Grundlage der Symmetrie des Raumes behandelt, und es wird über den aktuellen Stand ihrer Beantwortung berichtet.

Abstract

The reflection (or “mirror”) symmetry of space is among the fundamental symmetries of physics. It is connected with the conservation law for the quantum number parity and a fundamental “non-observable” property of space (as defined by an absolute “left-handed” or “right-handed” coordinate system). The discovery of the violation of this symmetry – the non-conservation of parity or “parity violation” – in 1956/1957 has had an important influence on the further development of physics.

In chemistry the mirror symmetry of space is connected with the existence of symmetrically exactly equivalent “mirror image isomers”, the enantiomers of chiral (“handed”, from Greek $\chi\epsilon\rho$ for hand) molecules, which relate to each other as image and mirror image or as idealized left and right hand. Parity violation results in an extremely small “parity violating” energy difference between enantiomers, which can be theoretically calculated to be about 100 aeV (equivalent to about 10^{-11} J/mol), depending on the molecule, but which has not yet been detected experimentally. We show, how with spectroscopic experiments, which are difficult, but much simpler than the experiments in high energy physics, one can answer some fundamental questions of physics, as they relate to symmetries and their violation, detectable by both types of experiment.

In biochemistry and molecular biology one finds a related fundamental question unanswered since more than 100 years: The evolution of “homochirality”, which is the practically exclusive existence of one chiral, enantiomeric form in the biopolymers of all known forms of life (the L-aminoacids in proteins and the D-sugars in DNA, not the reverse D-aminoacids and L-sugars). In astrobiology the spectroscopic detection of homochirality could be used as strong evidence for the existence of extra-terrestrial life, if any.

In the lecture we discuss the related questions from these different areas on a common ground of the symmetry of space, and we report about the current status of answering these questions.

1. Einleitung

Symmetrie und Asymmetrie als Thema der Jahresversammlung 2015 umfasst weite Bereiche der menschlichen Kultur, in Wissenschaft und Kunst und darüber hinaus. Das ist erkennbar schon aus der Festrede der Kanzlerin Angela MERKEL, wo auch die Rolle von Symmetrie und Asymmetrien im sozialen Bereich, bei Mehrheitsverhältnissen oder in „asymmetrischen“ internationalen Konflikten angesprochen wurde, die Asymmetrien im Datenschutz wie auch die Frage einer fairen, also nicht allzu asymmetrischen Verteilung von Lasten in politischen Fragen, sei es bei der Klimafrage oder bei der Versorgung von Flüchtlingen (MERKEL 2016). Auch die Grußworte des Ministerpräsidenten Reiner HASELOFF stellten einen Bezug des Themas zur Politik her, etwa bei der Notwendigkeit der Asymmetrie von Stimmenverhältnissen bei der demokratischen Entscheidungsfindung – neben seiner Erinnerung an die Studienzeit, die ihn mit Symmetrien in der Physik vertraut machte (SCHMUTZER 1972).

Von den weiteren Rednern auf der Jahresversammlung gibt es Beiträge aus dem Bereich der Physik von Harald FRITZSCH (2016), Gerald GABRIELSE (2016) und Peter JENNI (2016) (insbesondere auch aus der Hochenergiephysik), aus der Astrophysik und Kosmologie von Günther HASINGER (2016), aus der Kristallographie von Daniel SHECHTMAN (2015), aus der Mathematik von Anna WIENHARD (2016). Weitere Beiträge kommen aus der Biologie, biophysikalischen Chemie und Medizin von Ansgar BÜSCHGES (2016), Petra SCHWILLE (2015), Sabine WERNER (2016) und Leena BRUCKNER-TUDERMAN (2015) sowie schließlich aus der Wissenschaftsgeschichte und -theorie von Giora HON und Bernard R. GOLDSTEIN (2016) und Andreas KABLITZ (2016), aus der Philosophie von Dieter BIRNBACHER (2016) und aus Kunst und Architektur von Horst BREDEKAMP (2016).

Mein Vortrag soll eine Brücke schlagen zwischen Grundlagenphysik, Chemie und biologischer Evolution. Das wollen wir mit Hilfe des sehr bemerkenswerten Beispiels der Chiralität oder Händigkeit erläutern, die wir auf unterschiedliche Weise in der Natur vorfinden. Diese Brücke findet sich im Bereich der Physikalischen Chemie (QUACK 2014a, b, 2015b). Tabelle 1 zeigt eine Betrachtung von Friedrich HUND (1957), ergänzt durch QUACK (2014a), zur Begreifbarkeit der Natur aus Sicht der Naturwissenschaft, welche die physikalisch-chemischen Prozesse im Zentrum und als Bindeglied zwischen Atom- und Elementarteilchenphysik und der Biologie mit dem in vieler Hinsicht rätselhaften und komplexen Phänomen des Lebens betrachtet. Auf diese Verknüpfungen werde ich in meinem Beitrag genauer eingehen.

Tab. 1 Die Begreifbarkeit der Natur nach HUND (1957) und QUACK (2014a; siehe auch QUACK 1993b, 1995b)

Friedrich Hund (ML) – Die Begreifbarkeit der Natur (1957)	
Geist	Spirit-Mind
Seele	Soul
Leben	Life
Physikalisch-Chemische Prozesse	Physical-Chemical Processes
Atom	Atom
Elementarteilchen	Elementary Particles
Elementare Materie	Elementary Matter
Friedrich HUND (1957):	Can this continued at the bottom?
Martin QUACK (1990):	Yes by Geist = Underlying Fundamental Laws = Mind

Die Naturwissenschaft setzt in der Regel die Existenz einer externen Realität voraus, die uns mit den beobachteten Tatsachen konfrontiert (QUACK 2015a). Nun besteht die Naturwissenschaft nicht einfach im Sammeln von solchen Tatsachen, wie POINCARÉ sehr schön zum Ausdruck gebracht hat (QUACK 2014a, 2015a):

„On fait de la science avec des faits comme on fait une maison avec des pierres; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres est une maison.“¹

(„Wissenschaft wird aus Tatsachen aufgebaut, so wie ein Haus aus Steinen aufgebaut wird; aber eine Anhäufung von Tatsachen ist genauso wenig eine Wissenschaft, wie ein Steinhaufen ein Haus wäre.“)²

Wir ordnen und „verstehen“ die beobachteten Tatsachen durch Modelle, Hypothesen und Theorien, auch im Rahmen von „Naturgesetzen“ (Abb. 1). Hierbei spielen oft Symmetrien als grundlegende Eigenschaften in Modellen und Theorien eine besondere Rolle. In der Tat kann man Symmetrien in Beziehung setzen zu einem Konzept grundlegender „Beobachtbarkeit“, wie ich hier am Beispiel der Spiegelsymmetrie des Raumes und der Chiralität genauer erläutern werde.

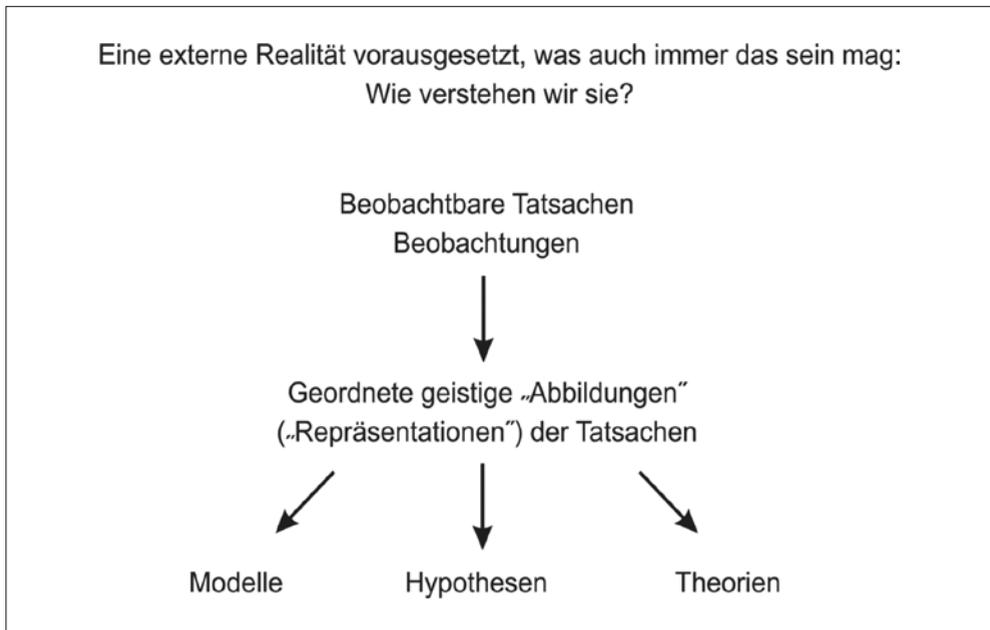


Abb. 1 Naturwissenschaftliches Verständnis durch Ordnung der „Tatsachen der Realität“ mit Modellen, Hypothesen und Theorien (nach QUACK 2014a, 2015a). In diesen spielen auf einer weiteren Ebene Symmetrien und ihre Verletzungen im Zusammenhang mit „beobachtbaren Größen“ eine wichtige Rolle.

In meinem Vortrag werde ich einführend zunächst etwas zu „klassischen“, makroskopischen und quasimakroskopischen Betrachtungen der Händigkeit von Objekten wie etwa auch Molekülen und der großen ungelösten Frage der biomolekularen Homochiralität sagen.

1 POINCARÉ 1917.

2 Übersetzung aus QUACK 2014a.

Diese Konzepte haben sich über Jahrhunderte zwischen 1600 und 1990 aus Überlegungen von DESCARTES, KANT, PASTEUR, VAN'T HOFF, KELVIN, FISCHER, BIJVOET, EIGEN und PRELOG neben vielen anderen entwickelt, und ich will einige wichtige Etappen aus dieser Entwicklung beispielhaft herausgreifen. Dann werde ich auf unser heutiges quantenmechanisches Verständnis von chiralen Molekülen, den in diesem Zusammenhang wichtigen Tunneleffekt und den Einfluss der Paritätsverletzung eingehen. An diesem Beispiel will ich danach die Beziehung zu den grundlegenden Symmetrien und den Erhaltungssätzen der Physik herstellen und die Rolle der „Symmetrieverletzungen“ durch kleinere Asymmetrien sowie der „beobachtbaren Größen“ erläutern. Hier folgen wir auch besonders den Entwicklungen der Teilchen- und Atomphysik des 20. Jahrhunderts. Schließlich will ich dann auf unsere aktuellen Arbeiten auf dem langen Weg zur Messung der sehr kleinen paritätsverletzenden Energiedifferenz zwischen den Enantiomeren (Spiegelbildisomeren) von chiralen Molekülen eingehen. Mit einer Zusammenfassung und einigen Spekulationen zu offenen Fragen der CPT-Symmetrie,³ Chiralität und dunkler Materie will ich dann schließen.⁴

2. Spiegelsymmetrie des Raumes, Händigkeit und Molekulare Chiralität als quasi-makroskopische, geometrische Eigenschaft

„Was kann wohl meiner Hand oder meinem Ohr ähnlicher und in allen Stücken gleicher sein, als ihr Bild im Spiegel? Und dennoch kann ich eine solche Hand, als im Spiegel gesehen wird, nicht an die Stelle ihres Urbildes setzen, denn wenn dieses eine rechte Hand war, so ist jene im Spiegel eine linke, und das Bild des rechten Ohres ist ein linkes, das nimmermehr die Stelle des ersteren vertreten kann.“ (Immanuel KANT)⁵

Schon DESCARTES (CARTESIUS) hatte die Händigkeit seines „cartesischen“ Koordinatensystems erkannt und bemerkt, dass man bei Spiegelung am Ursprung ein symmetrisch äquivalentes Koordinatensystem anderer Händigkeit erhält. KANT hat bemerkenswerte Überlegungen zur Symmetrie von Spiegelbildobjekten mit einer Umkehrung der „Händigkeit“ bei Spiegelung und sonst identischer Struktur gemacht. Man kann die Merkwürdigkeit dieses Phänomens kaum besser als im Eingangszitat dieses Kapitels ausdrücken.

Dass Kristalle „Händigkeit“ zeigen können, war in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts gut bekannt, ebenso wie die „optische Aktivität“, die zu einer Drehung der Polarisationsrichtung von linear polarisiertem Licht führt (beim Quarz durch ARAGO 1811 und BIOT 1812, 1818a, b, der auch die optische Aktivität bei organischen Flüssigkeiten wie Terpentin und Lösungen von Kampher beobachtete).⁶

Quarz bleibt ein klassisches Beispiel und Abbildung 2 zeigt ein „reales“ Paar von D- und L-Quarzkristallen, die als natürliche Fundstücke nicht die perfekte Spiegelsymmetrie zeigen, wohl aber die wesentlichen spiegelbildähnlichen Strukturmerkmale aufweisen.

3 Abgeleitet aus dem Englischen: C – charge conjugation (particle – antiparticle – symmetry), P – parity, T – time reversal.

4 Hintergrundliteratur zum Inhalt dieses Vortrages findet sich in einigen früheren Übersichtsartikeln (QUACK 1989, 1993a, b, 1995a, b, 1999, 2001, 2002, 2003, 2004, 2006, 2011a, b, c, 2012, 2014a, b, 2015a und QUACK et al. 2008).

5 KANT 1783.

6 Siehe auch BARRON 2004, BOURGOIS 1986.

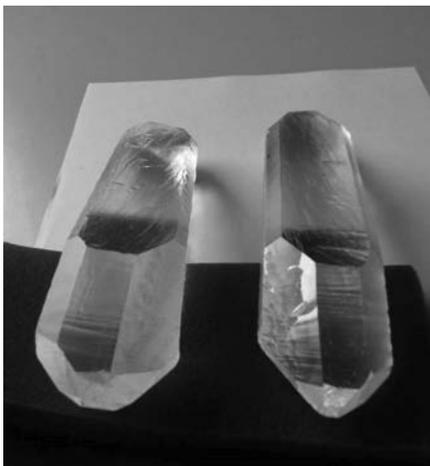


Abb. 2 Beispiele für „realen“ D- und L-Quarz (diese Kristalle sind ein Geschenk von Richard N. ZARE an den Autor).

Eines der bemerkenswertesten Experimente wurde von Louis PASTEUR (1848) durchgeführt (angeregt durch Beobachtungen von M. MITSCHERLICH). Er konnte Kristalle von Salzen der Weinsäure, die aus einer optisch nicht aktiven Lösung auskristallisiert waren, in zwei spiegelbildähnliche Gruppen von Kristallen unter dem Mikroskop „von Hand“ trennen, die nach Wiederauflösung der so getrennten unterschiedlichen Spiegelbildformen optische Aktivität mit entgegengesetzter Drehrichtung zeigten. PASTEUR schloss hieraus, dass die zugrundeliegenden Moleküle auch spiegelbildähnlich sein müssten. Er führte hierfür den Begriff „Dissymmetrie“ ein. Heute hat sich für diese Eigenschaft der viel später von Lord KELVIN (1904)⁷ eingeführte Begriff der „Chiralität“ („Händigkeit“, von griechisch *χειρ*, Hand) durchgesetzt, da die spiegelbildähnlichen Formen sich ja wie Bilder der linken und rechten Hand zueinander verhalten. Das Paar von solchen chiralen Spiegelbildisomeren bezeichnet man heute als die „Enantiomere“ des betreffenden Moleküls.

PASTEUR hat einen Bericht der „Begutachtung“ seiner Arbeit für die Publikation in den *Comptes Rendus der Académie des Sciences* (PASTEUR 1848) durch BIOT gegeben: BIOT ließ PASTEUR das Experiment vor seinen Augen wiederholen und war von dem in der Vorführung gelungenen Experiment so begeistert, dass er zu PASTEUR (damals 26 Jahre alt) sagte: „Mon cher enfant, j’ai tant aimé les sciences dans ma vie que cela me fait battre le coeur.“ Sorgfältiger kann eine Begutachtung und begeisterter ein Gutachterkommentar wohl kaum ausfallen.⁸

Während PASTEUR also schon die Dissymmetrie oder Chiralität als molekulare Spiegelbildisomerie erkannte, gab es zu dieser Zeit noch keine genauere Vorstellung von den räumlichen Strukturen der betreffenden Moleküle. Das Verdienst der Aufklärung der prinzipiellen räumlichen Struktureigenschaften solcher Moleküle kommt VAN’T HOFF und LE BEL (1874) zu.⁹ Insbesondere VAN’T HOFF hat durch eine Reihe von raffinierten Überlegungen zu möglichen und tatsächlich beobachteten Isomeren organischer Moleküle die

7 Siehe Lecture 20.

8 Siehe BOURGOIS 1986.

9 Siehe BOURGOIS 1986 und VAN’T HOFF 1887, 1899, 1908.

spiegelbildähnlichen Strukturen von chiralen Methanderivaten etabliert.¹⁰ Beispielhaft zeigt Abbildung 3 die möglichen (falschen) Strukturen des Moleküls CHFCIBr, ein Methanderivat mit vier verschiedenen Substituenten in einer ebenen Geometrie mit drei hypothetisch möglichen Isomeren (Moleküle gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur), die nicht wirklich beobachtet werden, während Abbildung 4 die wirklichen Verhältnisse bei solchen tetraedrisch aufgebauten Molekülen, mit genau zwei Spiegelbildisomeren (Enantiomeren), zeigt. Diese findet man in der Natur als unterscheidbare, optisch unterschiedlich aktive Substanzen, die sonst gleiche physikalische Eigenschaften haben, aber die Polarisations Ebene von linear polarisiertem Licht in entgegengesetzte Richtungen „drehen“. Solche Moleküle spielen in der Biochemie eine große Rolle.

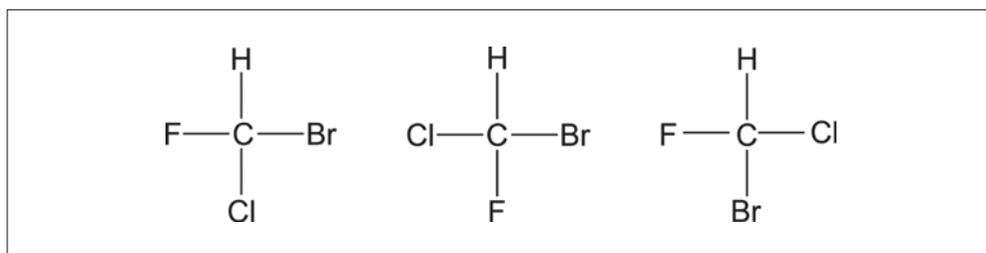


Abb. 3 Die falschen hypothetisch ebenen Strukturen mit drei unterscheidbaren planaren Isomeren des CHFCIBr-Moleküls (nach Quack 2014a)

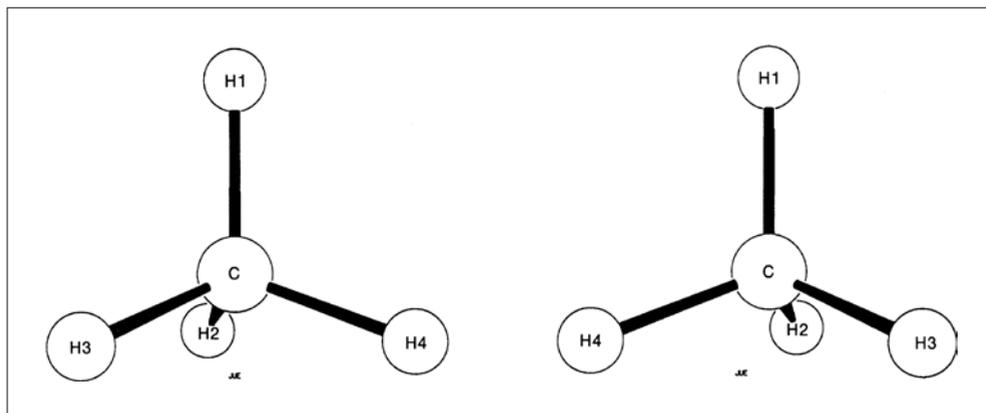


Abb. 4 Die zwei Enantiomere chiraler Methanderivate mit tetraedrischer Struktur und vier verschiedenen Substituenten (nach QUACK 2014b). Mit den drei Substituenten NH₂, COOH und einem variablen Fragment R (für H2, H3, H4) erhält man die Aminosäuren.

Abbildung 5 zeigt die beiden Enantiomeren des Alaninmoleküls und Abbildung 6 die Enantiomeren des Glycerinaldehyds.

¹⁰ Siehe auch QUACK 2014a.

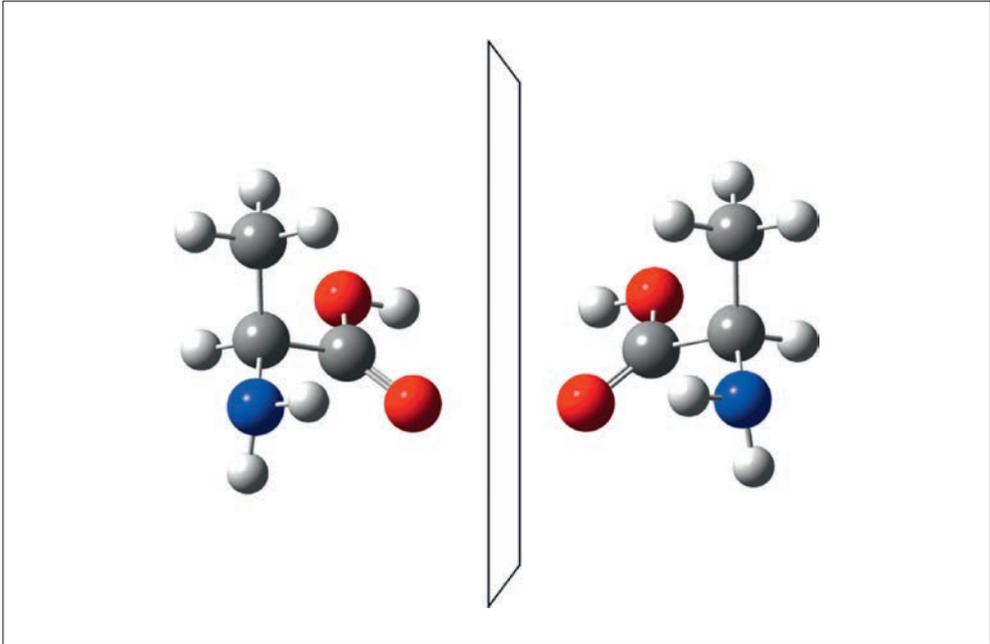


Abb. 5 Molekülmodell der beiden Enantiomeren der Aminosäure Alanin $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{COOH})$ (weißgrau: Wasserstoff H, dunkelgrau: Kohlenstoff C, blau: Stickstoff N, rot: Sauerstoff O)

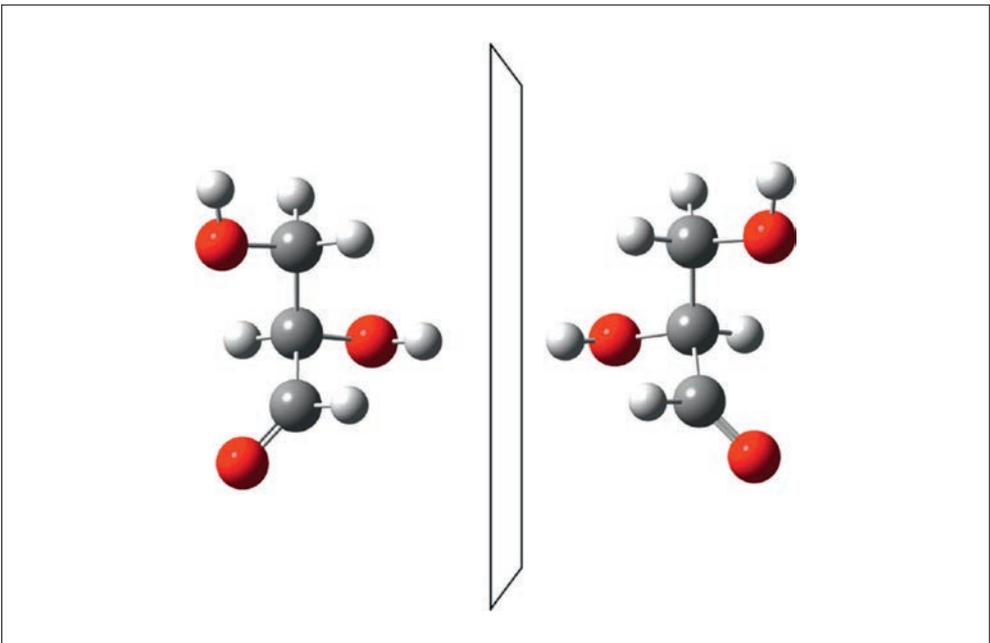


Abb. 6 Molekülmodell der beiden Enantiomeren des „einfachsten Zuckermoleküls“ Glycerinaldehyd $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})\text{CHO}$ (siehe auch Abb. 5)

Abbildung 7 zeigt Bild und Spiegelbild eines regulären Tetraeders mit vier gleichen Substituenten, wie beim Methanmolekül CH_4 . Hier findet man keine unterschiedlichen Enantiomeren, da die Spiegelbilder identisch sind und durch eine einfache Rotation im Raum ineinander übergeführt werden: die Spiegelbilder beschreiben das gleiche Molekül.

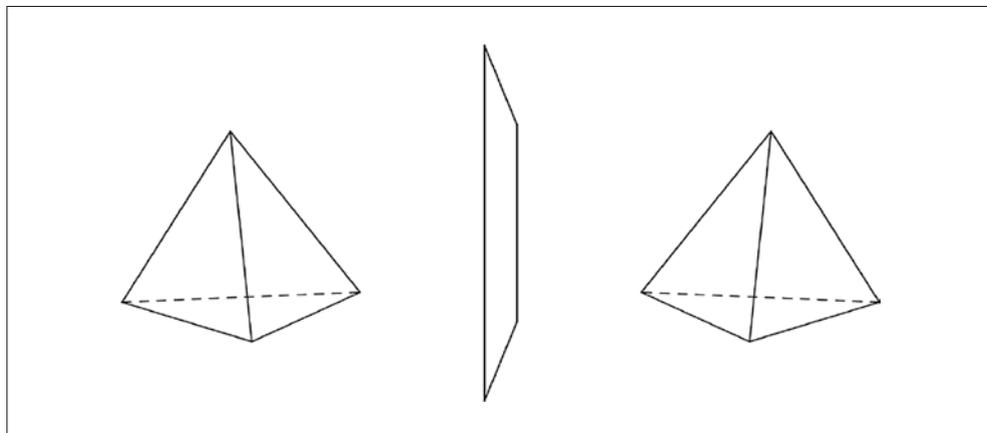


Abb. 7 Symmetrischer Tetraeder (achiral, „nicht händig“)

Die Enantiomere chiraler Moleküle sind zwar durch ihre Händigkeit unterscheidbar, aber ansonsten symmetrisch äquivalent, also z. B. von gleicher Energie, gleicher Verbrennungsenergie usw. VAN'T HOFF (1887) hat diese Symmetrie klar erkannt und zum Ausdruck gebracht. Für das chemische Gleichgewicht zwischen den D- und L-Enantiomeren schreibt er:

„[...] Un tel équilibre dépend du travail (E) que la transformation peut produire, travail, qui doit être égal à zéro dans le cas en question, vue la symétrie mécanique parfaite des deux isomères [...]“¹¹

(„Ein solches Gleichgewicht hängt von der Arbeit (E) ab, die eine solche Umwandlung hervorbringen kann, eine Arbeit, die gleich Null sein muss in einem solchen Fall wegen der perfekten mechanischen Symmetrie der beiden Isomeren.“)

Die moderne Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (CAHN et al. 1966) schreibt hierfür R und S):

$$R (D) \rightleftharpoons S (L) \quad [1]$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^\circ(T)}{RT} = 0 \quad [2]$$

$$\Delta_R S^\circ(T) = 0 \quad \text{alle } T \quad [3]$$

$$\Delta_R H^\circ(T) = 0 \quad \text{alle } T \quad [4]$$

$$E_D^0 = E_L^0 \quad [5]$$

¹¹ VAN'T HOFF 1887.

$$\Delta_R G^\ominus(T) = \Delta H^\ominus(T) - T\Delta S^\ominus(T) \quad [6]$$

$$K = [S]/[R] = 1 \quad [7]$$

Wir haben in den Gleichungen die moderne Schreibweise für die freie Energie der Reaktion $\Delta_R G^\ominus$ statt der „Arbeit“ E verwendet sowie die Beziehung $\Delta_R G^\ominus(T) = \Delta_R H^\ominus(T) - T\Delta_R S^\ominus(T)$ nach VAN'T HOFF in moderner Schreibweise für die Entropie S und Enthalpie H .

Ende des 19. Jahrhunderts war also diese Situation bekannt und gut verstanden. Sie entspricht auch heute noch dem „Standardlehrbuchwissen“ der organischen Chemie, wobei wir noch sehen werden, dass diese Beschreibung durch eine kleine, tatsächlich vorhandene (theoretisch vorhergesagte) Asymmetrie ergänzt werden muss. VAN'T HOFF verwendet hier implizit das Konzept der „Spiegelungssymmetrie des Raumes“ (Paritätssymmetrie), die aber nach heutiger Kenntnis nicht exakt gilt (siehe Kap. 4). Die heutige Vorhersage für eine Abweichung der Gleichgewichtskonstanten K von 1 liegt in der Größenordnung 10^{-14} (also $K = 1 \pm 10^{-14}$), was in der Praxis allerdings eine unmessbar kleine Abweichung ist (QUACK 2011c). Eine weitere Beobachtung kam auch noch im 19. Jahrhundert hinzu: Die biochemische Selektivität bezüglich enantiomerer Strukturen und die biomolekulare „Homochiralität“.

3. Biomolekulare Chiralität als charakteristische Eigenschaft der Chemie des Lebens

„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)¹²

(„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 [...]“)¹³

PASTEUR bezieht sich in diesem Zitat auf den schon ihm bekannten Befund, dass natürliche chirale „dissymmetrische“ Moleküle wie die Aminosäuren und die Zucker in der Regel nur in einer der beiden enantiomeren Formen vorkommen. Auch die Weinsäure im normalen Wein und die daraus kristallisierenden Salze (Weinstein) zeigen nur eine der enantiomeren Formen, während auf andere Weise gewonnene, synthetisierte Weinsäure (damals „para-Weinsäure“) aus einer je hälftigen Mischung der beiden Formen besteht, das sogenannte „Racemat“, das er aus der Kristallmischung von Hand trennen konnte. Nachdem WÖHLER durch die Synthese des Harnstoffs aus einem anorganischen Vorläufer gezeigt hatte, dass die „gewöhnliche“ organische Chemie auch ohne Lebensprozesse synthetisch und auch aus anorganischen Grundstoffen zugänglich ist, war der Befund der biomolekularen Chiralität die einzige einfache verbleibende chemische Signatur von Lebensprozessen: Normale organisch-chemische Synthesen aus achiralen Grundstoffen erzeugen Racemate. Streng genommen muss man sagen, dass die biochemische Homochiralität in erster Linie für die Biopolymere gilt. Die Proteine (Eiweiße) sind nur aus L-Aminosäuren aufgebaut, die Polymere der Erbsubstanz

12 Zitiert in BOURGOIS 1986.

13 Übersetzung nach QUACK 1989.

Desoxyribonukleinsäure (DNA) enthalten nur die D-Zucker. Die jeweils komplementären Enantiomeren (D-Aminosäuren und L-Zucker) werden in den Biopolymeren nicht verwendet. Sie kommen in der belebten Natur in anderem Zusammenhang als Ausnahme für andere Verwendungen vor (etwa für bestimmte Zwecke in den Zellwänden oder auch als Gift bei Schlangen), oder sie bilden sich durch Alterungsprozesse als Verunreinigung. So wandelt sich die L-Asparaginsäure im Dentin der Zähne langsam in D-Asparaginsäure um, ein Prozess, der auch zum Datieren von Leichenfunden benutzt wird.

Die Selektivität von biologischen Prozessen für die enantiomere Struktur chiraler Moleküle wurde von Emil FISCHER (1894) bei seiner Untersuchung von Enzymreaktionen gefunden und gedeutet. Er schreibt in den Schlussworten seiner Publikation über den „Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme“:

„Um ein Bild zu gebrauchen, will ich sagen, dass Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zueinander passen müssen, um eine chemische Wirkung auf einander ausüben zu können. Diese Vorstellung hat jedenfalls an Wahrscheinlichkeit und an Werth für die stereochemische Forschung gewonnen [...], denn die Ueberzeugung, dass der geometrische Bau des Moleküls selbst bei Spiegelbildformen einen so grossen Einfluss auf das Spiel der chemischen Affinitäten ausübe, konnte meiner Ansicht nach nur durch neue thatsächliche Beobachtungen gewonnen werden.“¹⁴

Wenn die Lebewesen homochiral sind, so ist ihre Fähigkeit zur Unterscheidung von Enantiomeren chiraler Moleküle mit diesem Bild leicht zu verstehen. Die Enantiomeren „passen“ in die chiralen Bindungsstellen von Enzymen oder auch von Rezeptoren wie Geruchs- und Geschmacksrezeptoren sehr verschieden gut hinein, wie Schlüssel und Schloss, oder – vielleicht mit einem noch besseren Bild – wie die rechte oder linke Hand in den rechten oder linken Handschuh. Wir können die Enantiomere z. B. durch unseren Geschmackssinn unterscheiden: L-Asparagin schmeckt schwach ausgeprägt bitter, D-Asparagin schmeckt deutlich süß, was ebenfalls mit dem Schlüssel-Schloss-Prinzip von Emil FISCHER leicht verstanden werden kann. Emil FISCHER hat sich auch um die systematische Nomenklatur chiraler Moleküle verdient gemacht. Seine D- und L-Nomenklatur wird noch heute in der Biochemie viel verwendet (VOET und VOET 1992), wenn sie auch in neuerer Zeit durch die R, S (und P, M)-Nomenklatur nach CAHN, INGOLD und PRELOG (CAHN et al. 1966) ersetzt wird. FISCHER hat bereits eine einfache graphische Darstellung für die Strukturen angegeben (Fischer-Projektion), die auch die enantiomere Struktur festlegt. Zu seiner Zeit (und bis etwa 1950) wusste man aber nicht, ob die einer Substanz in einem Reaktionskolben (oder im Körper) zugeordnete Konfiguration auch dem entsprechenden makroskopischen Molekülmodell entsprach. FISCHER hat dies zunächst willkürlich als Konvention für die Festlegung relativer Konfigurationen chiraler Moleküle eingeführt. Erst um 1950 hat BIJVOET die tatsächliche absolute Konfiguration von chiralen Molekülen mit Hilfe einer speziellen Methode der Röntgenstrukturanalyse bestimmt (BIJVOET et al. 1951).¹⁵

Während die biomolekulare Selektivität für die Enantiomere chiraler Moleküle mit Hilfe dieser Konzepte verstanden werden kann, wie auch die Erhaltung einer bestimmten Homochiralität über die molekularen Mechanismen der Vererbung, bleibt der Ursprung der Homochiralität sowie die Auswahl einer bestimmten enantiomeren Form (wie der L-Aminosäuren) durch die Evolution rätselhaft. Hierzu gibt es unterschiedliche Ansichten,

¹⁴ FISCHER 1894.

¹⁵ Siehe auch DUNITZ 1979.

worauf wir in einem früheren Vortrag vor dieser Akademie hingewiesen haben (QUACK 1999). Dabei kann man mehrere „Glaubensgemeinschaften“ zur Lösung dieses Rätsels unterscheiden, mit ganz ähnlichen „Glaubensgemeinden“ zu den etwas anders gelagerten Fragen der Irreversibilität oder der zugrundeliegenden physikalischen Natur einer chiralen Struktur. Bezüglich der Evolution der biomolekularen Homochiralität können wir hier nahezu wörtlich zitieren:

„Die Frage des Ursprungs der biochemischen Selektion gewisser Enantiomere gegenüber anderen wird von den diversen ‚Glaubensgemeinden‘ kontrovers diskutiert. Wir können heute etwa die folgenden Grundhypothesen unterscheiden, die wiederum jeweils in zahlreichen unterschiedlichen Varianten existieren.

- (1) Eine stochastische ‚Alles oder Nichts‘-Selektion eines Enantiomers (D oder L) mittels eines biochemischen Selektionsmechanismus (FRANK 1953, EIGEN und WINKLER 1975, EIGEN 1971, 1982, 1987, BOLLI et al. 1997, SIEGEL 1998) oder auch abiotisch, etwa durch Kristallisation (CALVIN 1969, NICOLIS und PRIGOGINE 1981, BONNER 1995). Nach dieser Hypothese wird mit Sicherheit bei jeder Einzelevolution nur ein Enantiomer selektiert, wobei aber in vielen, separaten Evolutionsexperimenten D und L im Mittel mit gleicher Häufigkeit selektiert werden.
- (2) Eine zufällige äußere chirale Beeinflussung eines einmaligen Evolutionsvorganges selektiert bevorzugt ein Enantiomer. Schon PASTEUR und später VAN’T HOFF haben eine solche Möglichkeit in Betracht gezogen, und seither gibt es geradezu unzählige unterschiedliche Vorschläge dieser Art. Als Beispiel nennen wir hier den Start einer Evolution auf einer zufälligen chiralen Matrix, z. B. einem Linksquarkristall (KAVASMANECK und BONNER 1977). Wenn dann unter dieser Evolution einmal ein bevorzugtes Enantiomer gebildet wurde, könnte es sich dauerhaft fortpflanzen und erhalten bleiben (KUHN und WASER 1983). Auch hier könnte die Wiederholung der Evolution (z. B. dann gelegentlich auf einem Rechtsquarz) im statistischen Mittel mit gleicher Häufigkeit beide Formen (D und L) der Homochiralität erzeugen. Auch die bekannte bevorzugte Photolyse durch zirkular polarisiertes Licht (BONNER 1988) in einer lokalen Umgebung auf der Erde oder im Weltraum gehört zu solchen Hypothesen. Eine weitere Variante, die Photolyse durch zirkular polarisierte γ -Strahlung, kann hier – oder unter Berücksichtigung der Paritätsverletzung bei der β -Radioaktivität unter Punkt 4 eingeordnet werden (VESTER, et al. 1959), oder eventuell der Einfluß von Magnetfeldern (KLEINDIENST und WAGNIÈRE 1998).
- (3) Ein Tieftemperaturphasenübergang erzeugt präbiotisch (oder allgemeiner: abiotisch) ein reines Enantiomer aufgrund der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung. Enantiomerenreines oder angereichertes organisches Ausgangsmaterial liefert die Grundlage für eine spätere biotische Selektion (SALAM 1991, 1992, 1995, CHELA-FLORES 1991).
- (4) Ein durch die paritätsverletzende schwache Wechselwirkung thermodynamisch oder kinetisch geringfügig begünstigtes Enantiomer wird durch nichtlineare kinetische Mechanismen bevorzugt und am Ende ausschließlich selektiert (YAMAGATA 1966, REIN 1974, KONDEPUDI und NELSON 1984, 1985, MASON 1991b, JANOSCHEK 1991, MACDERMOTT und TRANTER 1989a, b).¹⁶

Diese vier Grundhypothesen lassen sich in die beiden *De-facto*-Selektionshypothesen (1) und (2) (Zufallsselektion) und die beiden *De-lege*-Selektionshypothesen (3) und (4) (notwendige Selektion einer ganz bestimmten Form) gruppieren.

„[...] Zwischen den einzelnen Glaubensgemeinden gibt es hier gelegentlich hitzige Debatten. Nach unserer Ansicht ist die Frage völlig offen. Sicher gibt es keinerlei experimentelle Beweise. Obwohl besonders zur Hypothese (2) ein unglaubliches Datenmaterial mit unterschiedlichsten Teilhypothesen gesammelt wurde, ist nichts davon wirklich beweisend.

Es ist auch sehr schwierig, solche Beweise bei makroskopischen Experimenten zur Selektion der Chiralität durchzuführen, da es äußerst schwierig ist, Nebeneffekte auszuschließen. Ein frühes Beispiel solcher Nebeneffekte wird bei PRELOG (1991) berichtet mit einem für die Person, über die er berichtet, zu Unrecht negativen Ausgang. Die Geschichte von mehrfach wiederholten ‚Beweisen‘ und ‚Widerlegungen‘ zu Befunden von enantiomerenangereicherten Materialien in Meteoriten ist ein weiteres Beispiel. Die Behauptungen zu bevorzugt angereicherten Enantiomeren bei neuesten Kristallisationsexperimenten geben ein anderes Beispiel (SZABO-NAGY und KESZTHELYI 1999). Auf die Falschberichte zur Selektion der Chiralität in Magnetfeldern wollen wir hier nicht mehr eingehen, da sie an einem extremen Ende solcher Berichte zu finden und sicher nicht typisch sind.

16 QUACK 1999, S. 152. Siehe auch QUACK 2002.

In aller Regel ist bei all diesen makroskopischen Experimenten die Beweisführung das ungelöste Problem. Nach unserer Ansicht müssten für eine korrekte Beweisführung zugunsten einer der Hypothesen in einem Experiment zur makroskopischen Selektion der Chiralität mindestens zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Erstens müssen alle denkbaren Kontrollexperimente desselben Typs ausgeführt werden, die mit der Zielsetzung der Widerlegung der betreffenden Hypothese beginnen. Zweitens muss der Mechanismus, der zum Ausgang des Selektionsexperimentes führt, theoretisch verstanden sein. Diese zweite Bedingung dürfte sehr schwer zu erfüllen sein. Prinzipiell ist es aber klar, dass die vier Grundhypothesen zur biologischen Homochiralität experimentell nachprüfbar und unterscheidbar sind. Man kann sich zum Beispiel vorstellen, dass ein zukünftiges Laborexperiment zur systematischen Evolution von lebenden Objekten aus toter Materie im direkten Nachbau der frühen Evolution auf der Erde entwickelt wird (EIGEN 1971). Die Wiederholung dieses Experimentes würde nach den *De-facto*-Hypothesen mit statistisch gleicher Häufigkeit ‚D‘ und ‚L‘ Leben erzeugen. Nach den *De-lege*-Hypothesen würde bevorzugt oder ausschließlich L (Aminosäure) Leben erzeugen. Wenn weiterhin der genaue Mechanismus der Lebensentstehung in diesem reproduzierbaren Experiment verstanden ist und deshalb klar ist, warum es ‚*De-facto*-‘ oder ‚*De-lege*-‘Ergebnisse gibt, kann man von einem im naturwissenschaftlichen Sinne beweisenden Experiment sprechen, das die prinzipielle Frage klärt.

Die historische Frage nach dem genauen Weg der Lebensentstehung auf der Erde bleibt dabei ungeklärt und ist sicher viel schwerer, wenn überhaupt zu beantworten. Das ist aber für die prinzipiellen Hypothesen nicht relevant. In jedem Fall sind die Bedingungen für beweisende Selektionsexperimente dieser Art hinreichend problematisch, daß man sie wohl erst in der ferneren Zukunft erwarten darf.¹⁷

Allerdings gibt es schon heute ernsthafte Bestrebungen ein „synthetisches Leben“ zu konstruieren und zu verstehen (SCHWILLE 2012, 2015).

Die Frage der Evolution der biomolekularen Homochiralität ist offenbar eng mit der Frage der Lebensentstehung selbst verknüpft. Man kann den heute vorliegenden Befund einer konsistenten biologischen Homochiralität auf unserem Planeten als ein Quasi-Fossil der frühen Evolution auffassen (QUACK 2014b), dessen Interpretation bis heute rätselhaft und kontrovers bleibt. Die Situation ist noch schwieriger als bei anderen „Fossilien“ frühen Lebens (SCHOPF 1999). Wir haben in QUACK (2014b) einen Überblick gegeben über verschiedene Alternativen, die man schrittweise bezüglich der Lebensentstehung und der Homochiralität angeben kann (Abb. 8). Schon bei der ersten Frage, ob Lebensentstehung im Universum (etwa auf Exoplaneten; BONFILS et al. 2013) wahrscheinlich ist oder unwahrscheinlich, scheiden sich die Geister. In neuerer Zeit habe ich bei diversen „Abstimmungen“ mit unterschiedlichen Zuhörerschaften jeweils eine Mehrheit für „wahrscheinliche Lebensentstehung“ gefunden (auch bei der Abstimmung in meinem Vortrag bei der Leopoldina). Vor 1975 etwa schienen jedoch die Meinungen eher zu „unwahrscheinlichem Leben“ tendiert zu haben, wie es im Buch von Jacques MONOD (ML) *Le Hasard et la Nécessité* (1970) zum Ausdruck gebracht wurde. Wir können analog jeden Schritt im Entscheidungsbaum in Abbildung 8 weiterverfolgen mit jeweils verschiedenen möglichen Antworten: Es gibt viele offene Fragen in diesem Zusammenhang. Das liegt nicht daran, dass man keinerlei Erklärungen für die heutigen Befunde hätte, sondern daran, dass es eben gegensätzliche Erklärungen gibt, wobei man nicht weiß, welche richtig ist (QUACK 1993b, 1995b, EIGEN 1987). Hierzu können wir auch Manfred EIGEN (ML) zitieren:

„Natürlich gibt es – und zwar nicht nur in Bezug auf die historischen Rahmenbedingungen – noch viele offene Fragen, zum Beispiel: Auf welcher Ebene wurde die Händigkeit oder Chiralität der biologischen Makromoleküle entschieden? Wir wissen, dass alle Proteine – soweit sie durch den informations-gesteuerten Syntheseparat der Zelle produziert werden – ausschließlich von ‚links-händigen‘ Aminosäuren Gebrauch machen und daher links-gewendelte Strukturen aufbauen. Bei den Nukleinsäuren sind es die ‚rechts-händigen‘ Monomere, die ausgewählt wurden, die allerdings sowohl rechts- als auch links-gewendelte Doppelspiralen ausbilden. [...]

17 QUACK 1999, S. 152–153.

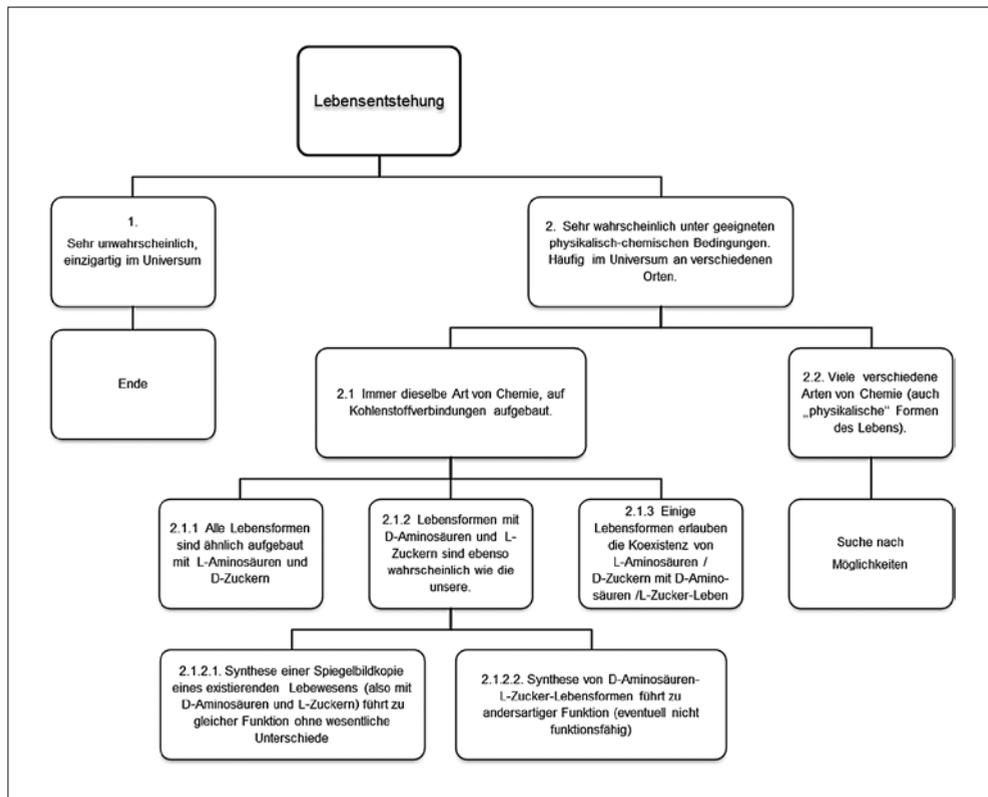


Abb. 8 Zusammenfassung der Hypothesen zum Ursprung des Lebens und der Homochiralität (nach QUACK 2014b)

Hier gibt es eher ein Zuviel als ein Zuwenig an Antworten. Wir stehen nicht etwa vor irgendeinem Paradoxon, für das es keine Erklärungsmöglichkeiten gäbe. Das Problem ist, daß Physik und Chemie ein Überangebot an alternativen Erklärungen bereithalten. Obwohl Forschergruppen in aller Welt an Fragestellungen dieser Art arbeiten, sind bisher nur wenige der möglichen Mechanismen im Detail experimentell untersucht worden.¹⁸

Die Aussagen in dem Buch von EIGEN (1987) können heute ergänzt werden durch eine Reihe von interessanten neueren Untersuchungen zur „absoluten asymmetrischen Synthese“ und Selektion der enantiomeren Struktur auch unter abiotischen Bedingungen.¹⁹

Weitere Fragen betreffen astrophysikalische und „astrobiologische“ Beobachtungen (MEIERHENRICH 2008, PIZZARELLO 2004, 2006). Eine hochinteressante Frage ist, wie man durch spektroskopische Beobachtungen an Planeten, Monden oder auch Exoplaneten Leben nachweisen könnte (BONFILS et al. 2013). Wir haben hierzu vorgeschlagen, dass die

¹⁸ EIGEN 1987.

¹⁹ SOAI et al. 1995, 1999, KAWASAKI et al. 2009, GIRARD und KAGAN 1998, MISLOW 2003, ZEPK et al. 2002, BLACKMOND et al. 2001, BLACKMOND 2007, MAUKSCH et al. 2007, VIEDMA 2007, BRESLOW und LEVINE 2006, BRESLOW und CHENG 2009; siehe auch die Übersichtsartikel FRANK et al. 2001, LEHN 2002, SIEGEL 1998, FUSS 2009, BONNER 1995, QUACK 2014b sowie die Bücher von LUISI 2006 und MEIERHENRICH 2008.

spektroskopische Beobachtung einer konsistenten Homochiralität organischer Moleküle in der Atmosphäre von Exoplaneten ein relativ sicheres Indiz für Leben ist, da kein anderer Mechanismus für die Erzeugung einer konsistenten Homochiralität bekannt ist (QUACK 2014b). Solche Messungen sind prinzipiell durch spektroskopische Bestimmung des Zirkulardichroismus (auch Schwingungszirkulardichroismus und Raman-optische Aktivität möglich; QUACK 2014b). Diese astrophysikalischen spektroskopischen Messungen sind zweifellos sehr schwierig, aber prinzipiell möglich. Die Homochiralität ist also nicht nur ein Quasi-Fossil der Lebensentstehung, sondern auch ein potentieller Indikator für außerirdisches Leben.

Ein weiteres schwieriges Experiment wurde von uns schon 1990 vorgeschlagen (QUACK 1990): Prinzipiell ist es vorstellbar, die komplette Biochemie (DNA, Proteine, Membranen) eines einfachen Lebewesens, etwa eines sehr einfachen Bakteriums, zu analysieren und dann eine Totalsynthese aller Bausteine mit der entgegengesetzten enantiomeren Struktur durchzuführen. Wenn man diese dann zusammensetzt, stellt sich die Frage, ob das betreffende „enantiomere Lebewesen“ genauso funktioniert wie die ursprüngliche Form (natürlich bei enantiomere, passender Nährlösung), oder anders, eventuell gar nicht. Das betrifft die letzte Zeile in dem Entscheidungsdiagramm in Abbildung 8. Die Mehrheit der Biochemiker und Biologen würde wohl gleichartige Funktion vermuten, in Wahrheit ist die Frage aber offen. Prinzipiell ist es denkbar, dass die kleine Asymmetrie durch Paritätsverletzung in einem so komplexen kinetisch-biologischen System große, sogar katastrophale Konsequenzen hat (QUACK 1990, 2014b). Allerdings gibt es Synthesen für die „nicht natürlichen“ Enantiomere von Enzymen (z. B. beide Enantiomere von HIV-1-Protease), für welche die entsprechende Substratspezifität gezeigt wurde (MILTON et al. 1992). Das beweist aber nicht, dass das komplexe kinetische System eines kompletten Lebewesens ebenso symmetrisch äquivalent funktioniert.

4. Molekulare Chiralität in der Quantenmechanik: Tunneleffekt und Paritätsverletzung als Verletzung der Spiegelsymmetrie

„The underlying physical laws for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of complex atomic systems without too much computation.“ (Paul A. M. DIRAC)²⁰

Bisher haben wir Moleküle wie auch Kristalle als quasi-makroskopische Objekte betrachtet, die sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik verhalten. Wir werden hier zunächst die neuen Aspekte diskutieren, die durch die Quantenmechanik chiraler Moleküle ins Spiel kommen. Nach den eingangs zitierten Worten von DIRAC beschreibt die Quantenmechanik in umfassender Weise das Verhalten von Atomen und Molekülen. Allerdings werden wir sehen, dass seine Aussage von 1929 nicht ganz richtig war: Der für die Stereochemie chiraler Moleküle wichtige Effekt der Paritätsverletzung war in der damaligen Quantenmechanik mit „spiegelsymmetrischen Gesetzmäßigkeiten“ noch nicht bekannt, und wir werden seine Auswirkungen besprechen.

²⁰ DIRAC 1929.

Abbildung 9 zeigt im Vergleich ein helikal oder axial chirales Molekül, wie Wasserstoffperoxid (HOOH) oder Dichlordisulfid (ClSSCl), und Schneckenhäuser, die spiegelbildlich „symmetrisch äquivalent“ erscheinen.

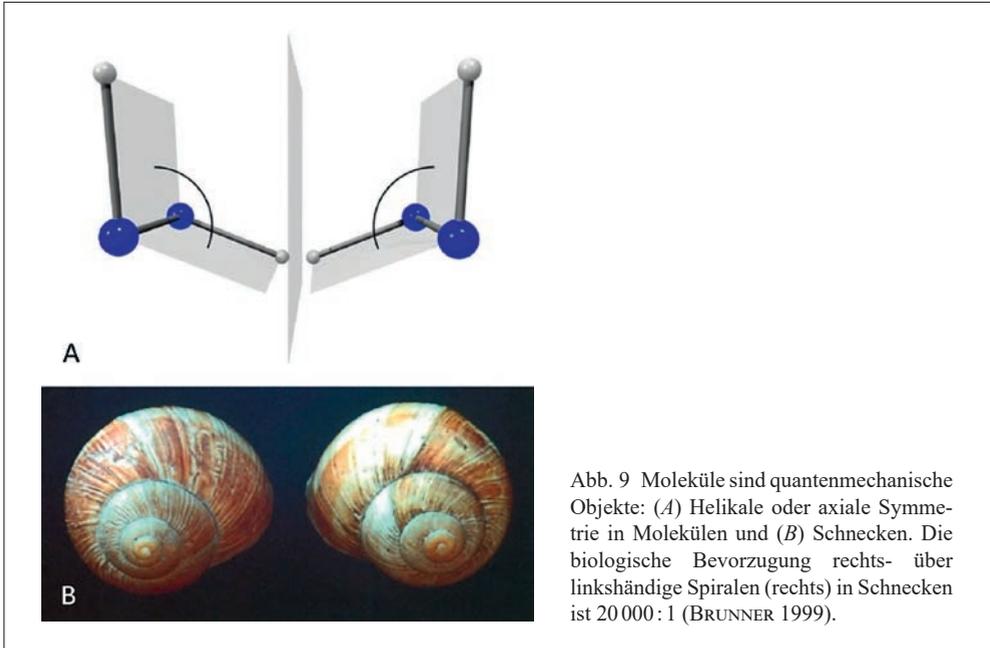


Abb. 9 Moleküle sind quantenmechanische Objekte: (A) Helikale oder axiale Symmetrie in Molekülen und (B) Schnecken. Die biologische Bevorzugung rechts- über linkshändige Spiralen (rechts) in Schnecken ist 20 000 : 1 (BRUNNER 1999).

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, ist aber der molekulare Aufbau der beiden Schnecken nicht wirklich spiegelbildlich, da beide Typen von Schnecken in ihren Proteinen nur die L-Aminosäuren (und in der DNA die D-Zucker) enthalten. Die makroskopische Spiegelbildsymmetrie ist also täuschend. In der Tat kommen die beiden Schneckenformen auch nicht gleich häufig vor, sondern im Verhältnis 20 000 : 1. Nach BRUNNER (1999) lässt sich das vermutlich auf die molekulare Prävalenz nur einer Spiegelbildform in der Erbsubstanz DNA zurückführen. Im Gegensatz hierzu finden sich etwa Quarzkristalle ungefähr gleich häufig als D- und L-Form (McBRIDE 1992). Beide Beobachtungen kann man aber mit Konzepten der Geometrie von makroskopischen Modellen „klassisch mechanisch“ verstehen.

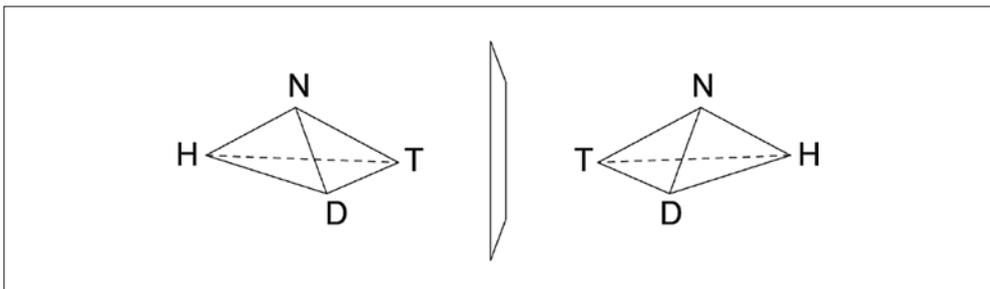


Abb. 10 Asymmetrisch substituierter Tetraeder: Isotop markierter Ammoniak. Bild verschieden vom Spiegelbild. Händige, chirale Struktur (aber kurzlebig, ps; FÁBRI et al. 2015b)

Chirale Moleküle (Abb. 9A) zeigen nun aufgrund der Quantenmechanik ganz neue Verhaltensweisen. Für sie ist die in der Abbildung 9 gezeigte „klassische“ Modellstruktur nicht wirklich angemessen. Nach HUND (1927a, b) kann man chirale Moleküle, wie in Abbildung 9 und 10 gezeigt, vereinfacht durch die quantenmechanische Bewegung eines Massenpunktes in einem Potential V (als Funktion einer Koordinate q) mit zwei symmetrisch äquivalenten Minima beschreiben. In der zeitunabhängigen Schrödingergleichung [9] der Quantenmechanik findet man dann stationäre Eigenzustände $\varphi_k(q)$ („Eigenfunktionen“) mit Energieeigenwerten E_k

$$\hat{H} = \hat{T} + V(q) \tag{8}$$

$$\hat{H}\varphi_k(q) = E_k\varphi_k(q). \tag{9}$$

\hat{H} ist der Hamiltonoperator, \hat{T} der Operator der kinetischen Energie und $V(q)$ die potentielle Energie. Bei exakter Spiegelsymmetrie des Potentials $V(q)$ haben diese Eigenfunktionen eine Symmetrieeigenschaft, die man als Parität der Eigenfunktion bezeichnet. Die Eigenfunktionen mit positiver Parität sind symmetrisch bezüglich der Spiegelung am Ursprung des Koordinatensystems (im eindimensionalen Modell in Abb. 11 ist das der Punkt q_C), während die Eigenfunktionen mit negativer Parität antisymmetrisch bezüglich dieser Spiegelung sind, d. h., dass ihr Betrag bei Spiegelung gleich bleibt, aber das Vorzeichen sich ändert. Die „beobachtbare Struktur“ der Eigenzustände in der Quantenmechanik entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichte $p_k(q)$:

$$p_k(q) = |\varphi_k(q)|^2, \tag{10}$$

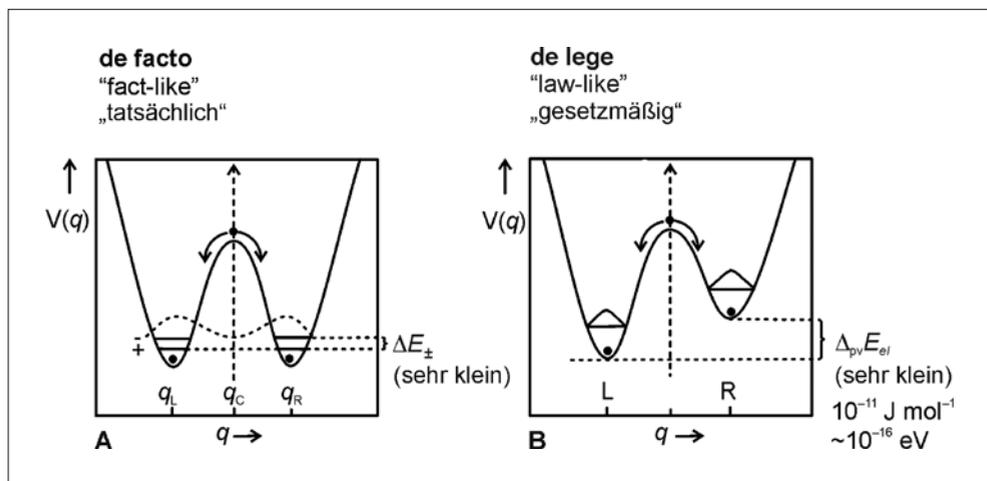


Abb. 11 Tunnel effekt, Symmetriebrechung und Symmetrieverletzung; spontan: „klassisch“ → quantenmechanisch, „De-facto“-Symmetriebrechung (HUND 1927a, b); Stereomutation durch Tunnel effekt in chiralen Molekülen, Parität und Paritätserhaltung, De-lege-Symmetrieverletzung (LEE und YANG 1956, WU et al. 1957, QUACK 1986); Messung von $E_R - E_L = \Delta_{pv}E$ durch Zeitentwicklung der Parität, Paritätsverletzung! Wir verwenden hier die „physikalische“ Nomenklatur L und R für die Enantiomere.

die durch das Betragsquadrat der Eigenfunktion gegeben ist. Hieraus folgt für ein symmetrisches Potential, dass die Wahrscheinlichkeit, in einem Eigenzustand φ_k eine „linke“ oder „rechte“ chirale Struktur zu finden, gleich ist, wobei man im Grundzustand lokale Maxima für die linke und rechte Struktur findet, das Molekül ist in einem solchen Zustand „bistruktuell“ delokalisiert, es hat keine eindeutige enantiomere Struktur, wie es durch die gepunktete Funktion in Abbildung 11 angedeutet ist. Das Molekül ist „gleichzeitig links- und rechtshändig“ chiral. Ein solches Verhalten ist mit unserer „klassisch mechanisch“ geprägten Vorstellung unmöglich und wird gelegentlich mit „Schrödingers Katze“ verglichen, die „gleichzeitig lebendig und tot“ ist.

HUND (1927a, b) hat nun gezeigt, dass man aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung [11] enantiomere Strukturen erhalten kann:

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(q, t) \quad [11]$$

mit den Lösungen

$$\psi(q, t) = \sum_k c_k \varphi_k(q) \exp(-2\pi i E_k t / \hbar). \quad [12]$$

Für die Lösung, die nur die beiden tiefsten Zustände $\varphi_1(q)$ mit positiver Parität und $\varphi_2(q)$ mit negativer Parität verwendet, erhält man eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(q, t)|^2 = \frac{1}{2} \left[\varphi_1 + \varphi_2 \exp(-2\pi i \Delta E_{1,2} t / \hbar) \right]^2. \quad [13]$$

Dies ist eine Funktion, die periodisch zwischen der linken und rechten Enantiomeren-Struktur hin und her pendelt, mit einer Periode

$$\tau_T = \frac{\hbar}{\Delta E_{1,2}} = \frac{\hbar}{(E_2 - E_1)}. \quad [14]$$

Die Umklappzeit für den Wechsel von einer linken zu einer rechten Struktur ist gerade die halbe Periode

$$t_{L \rightarrow R} = \frac{\hbar}{2\Delta E_{1,2}}. \quad [15]$$

Diese zeitabhängigen Funktionen zeigen also eine zeitlich veränderliche enantiomere Struktur. Das sehr überraschende Phänomen, dass die Struktur in einem solchen Zustand von einem Enantiomeren zum andern wechseln kann, obwohl die Energien (E_1 und E_2) bei weitem nicht ausreichen, um das Potentialmaximum bei q_c zu überwinden, bezeichnet man als „quantenmechanischen Tunneleffekt“, da das Molekül sich so verhält, als gäbe es einen Tunnel durch den Potentialberg (natürlich gibt es nicht wirklich einen Tunnel). In der

klassischen Mechanik ist mindestens eine Energie erforderlich, die dem Potentialmaximum in der Mitte bei q_c entspricht, um eine Strukturänderung von links nach rechts zu erhalten. Bei tieferen Energien lebt eine enantiomere Struktur „ewig“, die Strukturen zeigen dann nicht die Symmetrie des Potentials, man sagt auch, die Symmetrie ist klassisch „spontan“ gebrochen.

Die Größe $\Delta E_{1,2} = E_2 - E_1$ nennt man auch „Tunnelaufspaltung“ des Grundzustandes. Wenn $\Delta E_{1,2}$ sehr klein ist, so erhält man nach Gleichung [15] sehr lange Zeiten für den Wechsel von links nach rechts. „De facto“ hat man also wie in der klassischen Mechanik für kürzere Zeiten auch quantenmechanisch lokalisierte Strukturen, die Symmetrie ist „de facto“ gebrochen. Da allerdings in der Quantenmechanik auch die symmetrischen Zustände (etwa als Eigenzustände) möglich sind und die Wahrscheinlichkeitsdichte im langzeitlichen Mittel symmetrisch ist, ist es sinnvoll, diese quantenmechanische Symmetriebrechung „de facto“ von der klassisch spontanen Symmetriebrechung zu unterscheiden. Für weitergehende Diskussionen verweisen wir auf QUACK (1989, 1995b, 1999, 2011b, c), wo auch weitere überraschende Effekte aus der Quantenmechanik chiraler Moleküle diskutiert sind.

Abbildung 12 zeigt die Verhältnisse im dreidimensionalen Raum, wo man sehen kann, dass der Spiegelung am Ursprung ($x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$) ein Übergang von einem rechtshändigen (oben links) in ein linkshändiges (unten) Koordinatensystem entspricht, wobei ein solcher Übergang auch durch ein „gewöhnliches“ Spiegelbild (oben rechts) erzeugt wird, indem man das untere Koordinatensystem durch eine zusätzliche 180° Rotation um die x-Achse erzeugt. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für die Struktur eines

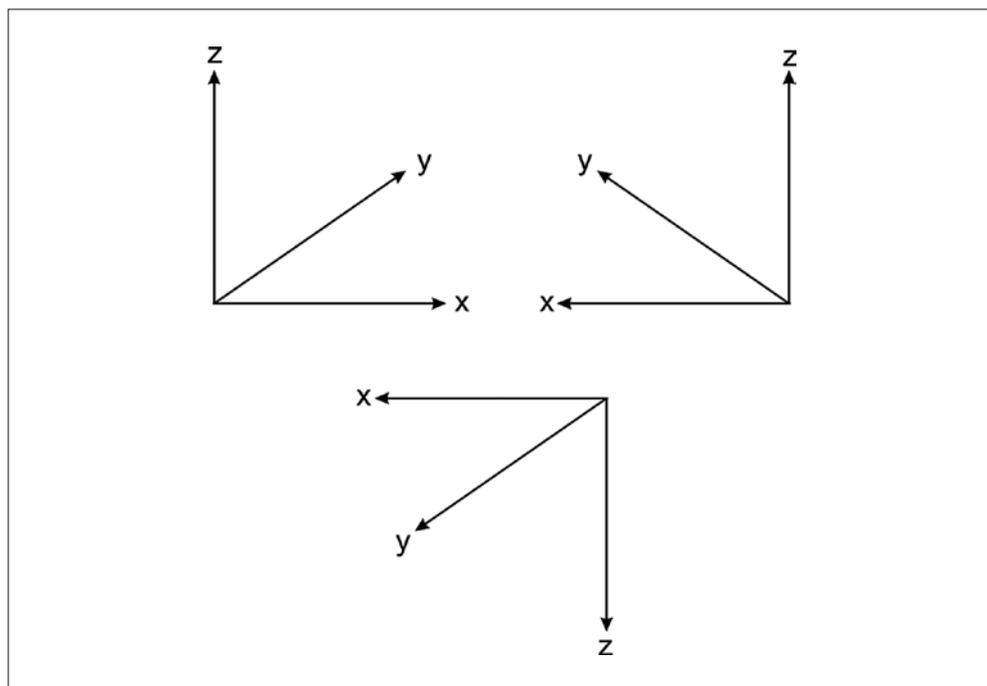


Abb. 12 Cartesisches Koordinatensystem: Inversion und Spiegelung und molekulare Quantenzustände. Wohldefinierte Parität = achiraler Zustand, nicht ‚händig‘. Quantenzahl Parität (+1, -1, positiv oder negativ), als Eigenschaft der Energieeigenfunktionen, die symmetrisch (+1) oder antisymmetrisch (-1) bezüglich der Spiegelung sind.

vieratomigen Moleküls wie H_2O_2 kann als Funktion $|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6)|^2$ in einem mathematisch sechsdimensionalen Raum dargestellt werden. In neuerer Zeit kann man die zeitabhängige Schrödingergleichung für solche Probleme numerisch („exakt“) lösen, und Abbildung 13 zeigt eine graphische Darstellung einer solchen sechsdimensionalen Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion eines Winkels τ (siehe Winkelsymbol in Abb. 9 und 18). Man sieht sehr gut das Umklappen von einer enantiomeren Struktur (mit τ zwischen 100 und 150°) in die andere (mit τ zwischen 210 und 260°) in einer sehr kurzen Zeit von ca. $1,5$ ps ($1,5 \times 10^{-12}$ s), während bei den tiefen Energien dieses Beispiels in der klassischen Mechanik ein solcher Prozess gar nicht stattfinden („ewig“ dauert).

Die Symmetrie der potentiellen Energie $V(q)$ (und des Hamiltonoperators) bezüglich der Spiegelung im Raum (Abb. 12) führt dazu, dass die Parität einer Wellenfunktion eine „gute Quantenzahl“ oder eine „Erhaltungsgröße“ ist, sie ändert sich in einer zeitlichen Ent-

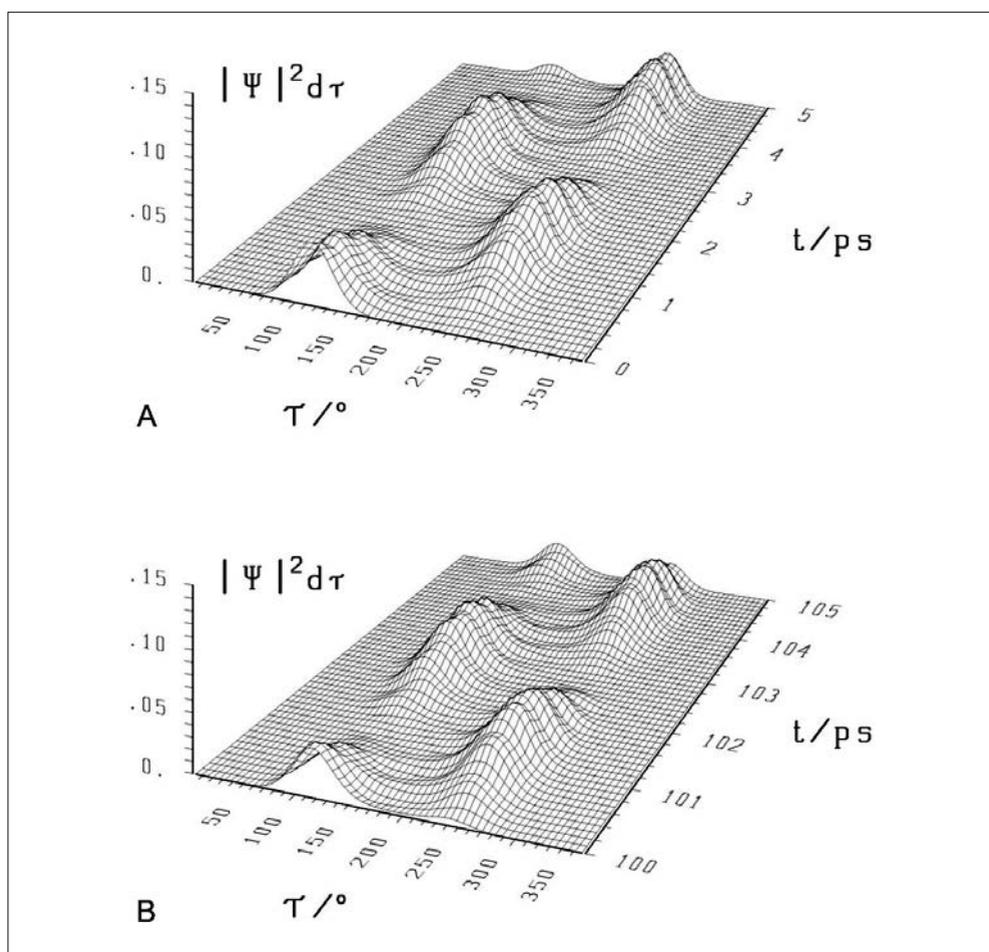


Abb. 13 Sechsdimensionales ‚Wellenpaket‘ im Grundzustand von Wasserstoffperoxid HOOH als Wahrscheinlichkeitsdichte in der Torsionskoordinate (FEHRENSSEN et al. 2007). τ entspricht dem durch das Winkelsymbol in Abb. 9 (A) gezeigtem Winkel. Bild (A) zeigt die Anfangszeitentwicklung und Bild (B) die Periodizität auch nach „langer“ Zeit. (100 ps).

wicklung nicht. Andere „Erhaltungsgrößen“ sind Energie, Impuls, Drehimpuls,²¹ die mit anderen Symmetrioperationen verknüpft sind. Die Verbindung von grundlegenden Symmetrioperationen mit mechanischen Erhaltungsgrößen gehört zum allgemeinen Lehrbuchstoff der Physik (SCHMUTZER 1972).

Weniger geläufig ist die Verbindung zwischen einer exakten Symmetrie- und Erhaltungsgröße mit einer grundsätzlich „nicht beobachtbaren Größe“. EINSTEIN (1922) hat diesen Sachverhalt für die Spiegelsymmetrie wie folgt ausgedrückt:

„Es gibt also zweierlei kartesische Koordinatensysteme, welche man als ‚Rechtssysteme‘ und ‚Linkssysteme‘ bezeichnet. Der Unterschied zwischen beiden ist jedem Physiker und Ingenieur geläufig. Interessant ist, dass man Rechtssysteme bzw. Linkssysteme an sich nicht geometrisch definieren kann, wohl aber die Gegensätzlichkeit beider Systeme.“²²

Das bedeutet, dass eine absolute „Rechtshändigkeit“ oder „Linkshändigkeit“ des Raumes oder von Enantiomeren in einem gewissen Sinne „nicht beobachtbar“ oder definierbar ist, nur die relative Händigkeit der Enantiomeren zueinander ist in diesem Sinne „beobachtbar“,²³ wenn die Spiegelsymmetrie exakt gilt und die Parität exakt erhalten bleibt. Seit 1956/57 wissen wir aber, dass die Paritätserhaltung nicht exakt gilt, was bei chiralen Molekülen zu einer kleinen Asymmetrie im effektiven Potential führt, wie in Abbildung 11 (B). Das führt bei vielen chiralen Molekülen dazu, dass die Eigenzustände lokalisiert rechts oder links sind, wie in Abbildung 11 (B) schematisch gezeigt ist.

Diese lokalisierten enantiomeren Strukturen zeigen keine Umwandlung durch den Tunneleffekt und haben keine Paritätssymmetrie, die Spiegelsymmetrie des Raumes ist „de lege“ verletzt (QUACK 1989). Allerdings sind die entsprechenden Energien für typische chirale Moleküle sehr klein (100 aeV im Beispiel von Abb. 11) und bisher nur theoretisch vorhergesagt. Ein Vorschlag, wie man den betreffenden paritätsverletzenden Energieunterschied $\Delta_{p,v}E$ zwischen den beiden Grundzuständen der Enantiomere messen könnte, wurde von QUACK (1986, 1989) publiziert.

Das grundlegende Phänomen der Paritätsverletzung wurde in der Kern- und Teilchenphysik schrittweise entdeckt. Enrico FERMI (ML) formulierte 1934 eine Theorie für eine neue grundlegende „Kraft“ oder Wechselwirkung in der Physik zur Erklärung des β -Zerfalls des Neutrons und von gewissen Atomkernen (FERMI 1934b). Zunächst nahm man aber an, dass diese neue Wechselwirkung paritätserhaltend wäre, wie die lange bekannte „elektromagnetische Wechselwirkung“. Wegen des sogenannten $\theta - \tau$ -Rätsels der Teilchenphysik, wo man fand, dass zwei Teilchen (θ , τ), die in allen Eigenschaften genau übereinstimmten außer in ihrer Parität, die aus den beobachteten Zerfallskanälen (zwei Pionen mit positiver Parität scheinbar aus θ und 3 Pionen mit negativer Parität, scheinbar aus τ) erschlossen wurde, schlugen LEE und YANG (1956) vor, dass es sich möglicherweise um dasselbe Teilchen handelt (heute sagt man hierzu ein „ K^+ -Meson“), dass aber die Parität bei den beiden möglichen Zerfällen keine Erhaltungsgröße ist (LEE und YANG 1956). Experimentelle Bestätigungen für die Paritätsverletzung folgten in schneller Folge durch WU et al. (1957), FRIEDMAN und TELEGI (1957), GARWIN et al. (1957), SCHOPPER (1957a, b). Die Paritätsverletzung ist heute ein Teil der allgemeinen Theorie der schwachen Wechsel-

21 Siehe z. B. FRITZSCH 2016, QUACK 1999, 2011b.

22 EINSTEIN 1922.

23 Siehe auch QUACK 1999, 2011b.

wirkung im Rahmen des „Standardmodells“ der Hochenergiephysik (GLASHOW 1961, WEINBERG 1967, SALAM 1968, VELTMAN 2000, 'T HOOFT 2000).²⁴ Auch in der Atomspektroskopie sind die Effekte der Paritätsverletzung schon nachgewiesen worden (BOUCHIAT und BOUCHIAT 1974, 1975, CONTI et al. 1979, BENNETT und WIEMAN 1999, SHABAEV et al. 2005, TSIGUTKIN et al. 2009). Bei chiralen Molekülen sind die Effekte der Paritätsverletzung bisher nur theoretisch berechnet worden, aber noch nicht experimentell bestätigt. Wir werden im folgenden Kapitel über den aktuellen Stand dieser Forschung berichten.

5. Der lange Weg zur Bestimmung der paritätsverletzenden Energiedifferenz $\Delta_{pv}E$ zwischen den Enantiomeren chiraler Moleküle

„The time at my disposition also does not permit me to deal with the manifold biochemical and biological aspects of molecular chirality. Two of these must be mentioned, however, briefly. The first is the fact that although most compounds involved in fundamental life processes, such as sugars and amino acids, are chiral and *although the energy of both enantiomers and the probability of their formation in an achiral environment are equal, only one enantiomer occurs in Nature*; the enantiomers involved in life processes are the same in men, animals, plants and microorganisms, independent on their place and time on Earth. Many hypotheses have been conceived about this subject, which can be regarded as one of the first problems of molecular theology. One possible explanation is that the creation of living matter was an extremely improbable event, which occurred only once.“ (Vladimir PRELOG)²⁵

Das Zitat stammt aus den Schlussworten der Nobelpreisrede des Zürcher Stereochemikers Vladimir PRELOG (ML). Zum einen enthält es die Erwähnung der großen ungelösten Frage nach dem Ursprung der biologischen Homochiralität, wobei er das mit einem halb ernst gemeinten Ausblick auf eine mögliche „Molekulartheologie“ erweitert. Das hat mich an anderer Stelle (QUACK 2014b) zu einer Diskussion des Bibeltextes bei *Jona 4* (Vers 10, 11) veranlasst, nach der Übersetzung von Martin LUTHER:

„Und der Herr sprach: Dich jammert des Kürbisses, daran du nicht gearbeitet hast, hast ihn auch nicht aufgezogen, welcher in einer Nacht ward und in einer Nacht verdarb. Und mich sollte nicht jammern Ninives, solcher grossen Stadt, in welcher sind mehr denn hundertundzwanzigtausend Menschen, die nicht wissen Unterschied, was rechts oder links ist, dazu auch viele Tiere.“²⁶

Das scheint in der Tat die möglicherweise erste Erwähnung der Grundfrage nach rechts und links in der Menschheitsliteratur zu sein (soweit bekannt). Man kann sich fragen, was der Autor dieses Teils der Bibel gemeint hat, als er diese Zeilen schrieb. Gelegentlich hört man, dies stehe für Gut und Böse, was aber im Zusammenhang kaum passt. Eine andere Interpretation findet sich versteckt in der Zürcher Bibel nach der Übersetzung von ZWINGLI: „[...] die zwischen rechts und links *noch nicht* unterscheiden können, dazu die Menge Vieh.“²⁷ Diese Übersetzung legt nahe, dass es sich um den Bevölkerungsteil der 120 000 noch sehr kleinen Kinder handelt, die bekanntlich erst recht spät diese Unterscheidung lernen, was auch mit „der Menge Vieh“ zusammenpasst, da die vielen Kinder und das Vieh gewissermaßen den Reichtum der Stadt darstellen. Allerdings kann man im Original (auch

24 Siehe auch FRITZSCH 2016.

25 PRELOG 1976, Schlusssätze der Nobelpreisrede. Hervorhebung von Q.

26 Zitiert nach der Ausgabe Elberfeld 1858.

27 Zitiert nach der Zürcher Ausgabe von 1931.

in der *Septuaginta*) keinen rechten Hinweis auf ein „noch nicht“ finden. ZWINGLI hat sich hier eine gewisse Freiheit genommen, und in der Zürcher Bibel von 2007 ist das „noch“ entfernt. („[...] die nicht unterscheiden können zwischen ihrer Rechten und ihrer Linken, und um die vielen Tiere.“) In einer englischen Übersetzung findet sich „[...] who do not know their right hand from their left, and also many animals“ (ohne ein „not yet“), und in einer amerikanischen „modern translation“ fand ich das „right and left“ ganz entfernt und wie folgt durch den Übersetzungstext interpretiert: „[...] who live in utter spiritual darkness“. Wenn man sich solche Freiheiten nehmen darf, so habe ich in QUACK (2014b) eine „ultramoderne Übersetzung vorgeschlagen, „[...] who do not know about molecular chirality and electroweak parity violation“, in kühner Vorhersage des Propheten *Jona* zu den Entdeckungen der Physik des 20. Jahrhunderts.

Eine mögliche, seriösere Interpretation ist die Annahme, dass die Kultur von Niniveh im Gegensatz zu den Hebräern das abstrakte Konzept der Rechts- oder Linkshändigkeit nicht kannte, also hier in einer tieferen „Stufe der Zivilisation“ eingeordnet wurde. Ein möglicher Hinweis darauf sind Darstellungen aus Ägypten, wo Menschen mit zwei Händen gleicher Händigkeit dargestellt werden, also die Hände vielleicht wirklich generell nicht so scharf diesbezüglich unterschieden wurden (Abb. 14)

Nach diesem theologischen Exkurs wenden wir uns der zweiten bemerkenswerten Aussage im Zitat von PRELOG zu, die wir im Druck kursiv hervorgehoben haben (es ist im Original normal gedruckt). Ich habe nach meinem Eintreffen in Zürich in freundschaftlichen Diskussionen Vladimir PRELOG darauf hingewiesen, dass es hier einen Fehler in seiner

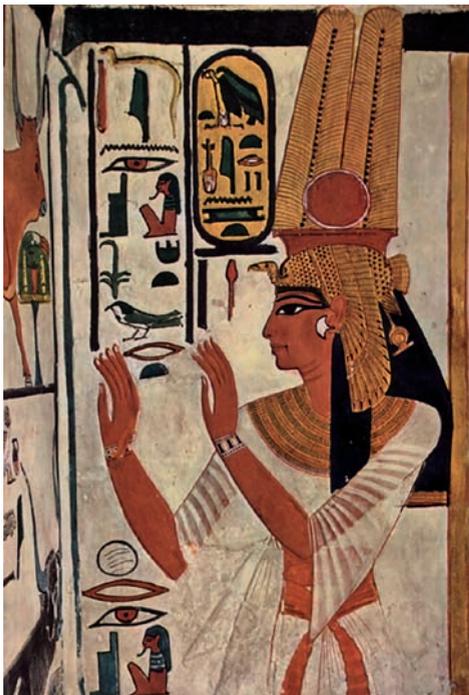


Abb. 14 Grabbild der Königin NEFERTARI, der großen königlichen Frau von RAMSES II., das zwei Hände gleicher Händigkeit zeigt (Wikimedia public domain).

Nobelpreisrede gibt. Wir wissen heute prinzipiell aus dem Effekt der Paritätsverletzung, dass die Energie der beiden Enantiomeren eben nicht gleich ist, wenn auch der Energieunterschied bis heute nicht gemessen ist. Am Symposium zum 80. Geburtstag von PRELOG habe ich ihm dann eine Arbeit gewidmet, wo ich ein experimentelles Konzept vorstellte, wie man den Unterschied messen kann. (Eine erste Präsentation dieses Konzeptes hatte ich 1980 auf einer Tagung in Bielefeld in einem außerordentlichen Abendseminar vorgestellt, wo Peter PFEIFER dies danach unter Bezug auf diesen Vortrag als „Quack’s experiment“ zitiert hat, wovon es aber nur diese rudimentäre Erwähnung im Druck gibt [PFEIFER 1983].)

On the Measurement of the Parity Violating Energy Difference between Enantiomers

Martin Quack

Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zurich (Zentrum)
CH-8092 Zurich, Switzerland

Presented at the ETH / Weizmann Institute Symposium, and
Dedicated to Professor Vladimir Prelog on the Occasion of his 80th Birthday

Chemical Physics Letters, Volume 132 p. 147–153 (1986)

Abb. 15 Titel der Vladimir PRELOG gewidmeten Arbeit (QUACK 1986)



Abb. 16 Fotografie der Tagungsteilnehmer am „Prelog-Symposium“ der ETH Zürich und des *Weizmann Institute of Science*, über *Structure, Bonding and Reactivity*, Rehovot März 1986. Außer PRELOG (ML) in der Mitte kann man hier noch einige weitere Mitglieder der Leopoldina erkennen, Jack DUNITZ (ML) vorne links 2. Reihe, Helmut SCHWARZ (ML) letzte Reihe am linken Zipfel des Banners, Ada YONATH (ML) und Richard ERNST (ML) am rechten Zipfel (von vorne betrachtet) des Banners, und weitere. Der Autor sitzt ganz vorne links außen.

Abbildung 15 zeigt den Titel der Widmungsarbeit und Abbildung 16 das Foto von der Tagung am Weizmann-Institut 1986.

1986 war für PRELOG auch insofern ein besonderes Jahr, als er zum zweiten Mal in seinem Leben den Halleyschen Kometen sah. Er berichtete mir damals, dass er sich noch daran erinnerte, den Kometen schon als kleines Kind gesehen zu haben.

Im Jahr 1986 fehlten nahezu alle Grundlagen, um das von mir vorgeschlagene experimentelle Konzept im Laboratorium zu realisieren. Das Experiment erschien „unmöglich“. Getreu dem Motto von A. A. MICHELSON – „The greatest inspiration is a challenge to attempt the impossible“ – haben wir aber seit 1986 diese Herausforderung angenommen, und ich werde hier knapp über die Entwicklungen berichten.²⁸

5.1 Theorie der Paritätsverletzung in chiralen Molekülen

Die erste Aufgabe betraf die Entwicklung einer zuverlässigen Theorie. Schon seit den frühen Jahren nach der Entdeckung der Paritätsverletzung in der Kern- und Teilchenphysik gab es qualitative Abschätzungen der Auswirkungen auf die Energien chiraler Moleküle (ZELDOVICH 1959, YAMAGATA 1966, REIN 1974, LETOKHOV 1975, ZELDOVICH et al. 1977, HARRIS und STODOLSKY 1978). Es folgten dann später quantenchemische Berechnungen von paritätsverletzenden Energiedifferenzen zwischen den Enantiomeren chiraler Moleküle ab 1979 (REIN et al. 1979, HEGSTRÖM et al. 1980, MASON und TRANTER 1983, 1984, MACDERMOTT und TRANTER 1989a, KIKUCHI und WANG 1990, KIKUCHI et al. 1990, KIKUCHI und KIYONAGA 1994) mit zum Teil weitreichenden Schlussfolgerungen auch zur Evolution der biomolekularen Homochiralität (MASON 1984, MACDERMOTT und TRANTER 1989a, b, MASON 1991a, b). Diese frühen Berechnungen waren jedoch von ungenügender Qualität und ergaben typischerweise um 1–2 Größenordnungen zu kleine Werte für die paritätsverletzenden Energien, wie unsere genauere Analyse der Theorie ergab (BAKASOV et al. 1996, 1998, BAKASOV und QUACK 1999, BERGER und QUACK 2000a, b). Über diese Entwicklungen haben wir schon früher bei der Leopoldina berichtet (QUACK 1999). Die frühen Ergebnisse und Schlussfolgerungen vor 1995 können nicht aufrechterhalten werden. Die neuen, wesentlich größeren Werte nach 1995 (aber immer noch sehr klein!) sind inzwischen vielfach mit unterschiedlichen Verfahren bestätigt und erweitert worden (BAKASOV et al. 1996, 1998, LAZZERETTI und ZANASI 1997, LAERDAHL und SCHWERDTFEGER 1999, BERGER et al. 2000, QUACK und STOHNER 2000a, b, LAERDAHL et al. 2000a, b, HENNUM et al. 2002, QUACK und STOHNER 2001, 2003, SCHWERDTFEGER et al. 2005, BERGER und VAN WÜLLEN 2005, BAST et al. 2011, HORNÝ und QUACK 2015b). Wir können hier keinen vollständigen Überblick über die inzwischen sehr umfangreiche Literatur der Theorie geben. Abbildung 17 illustriert den sehr „großen Sprung“ in der Größenordnung der kleinen, paritätsverletzenden Energieunterschiede, der sich 1995/96 ergab, am Beispiel des Prototypmoleküls Wasserstoffperoxid HOOH (QUACK 2011a).

Einen detaillierten Überblick mit Zahlenwerten bis 2015 findet man bei HORNÝ und QUACK (2015b), und wir verweisen auf entsprechende Übersichtsartikel, die die Theorie auch im weitergehenden Detail erklären (QUACK 2002, BERGER 2004, QUACK und STOHNER 2005, QUACK 2006, QUACK et al. 2008, QUACK 2011b, 2014b). Zusammenfassend lässt sich sagen,

²⁸ Siehe auch QUACK 1989, 1995b, 1999, 2002, 2006, 2011b, c sowie QUACK et al. 2008 für einige Übersichtsartikel zu diversen Etappen auf dem langen Weg.

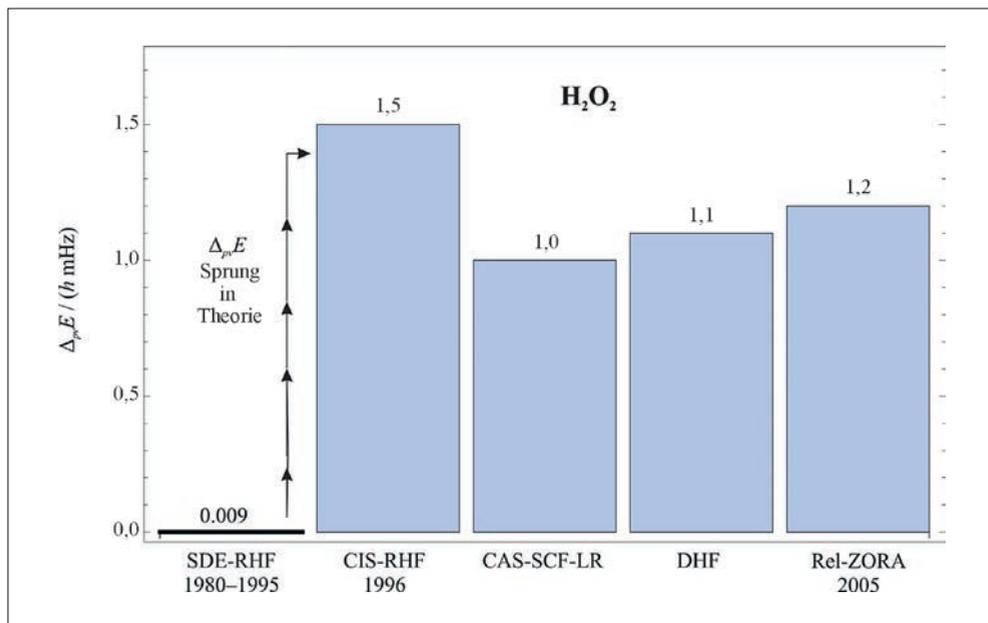


Abb. 17 Graphischer Überblick über die quantitative Entwicklung der Theorie der molekularen Paritätsverletzung mit dem „großen Sprung“ 1995/1996 (nach QUACK 2011a).

dass die Theorie der molekularen Paritätsverletzung heute als gut entwickelt gilt und es übereinstimmende Werte aus einer Reihe von unterschiedlichen Verfahren und verschiedenen Arbeitsgruppen gibt. In diesem Sinn kann dieser Entwicklungsschritt im Gesamtprojekt als vorläufig abgeschlossen gelten, eine experimentelle Bestätigung steht aber noch aus.

Während wir für eine genaue Beschreibung der Theorie auf QUACK (2011b) und die dort zitierte Literatur verweisen,²⁹ wollen wir hier stichwortartig einen sehr kurzen Überblick über einige Aspekte der Theorie geben.

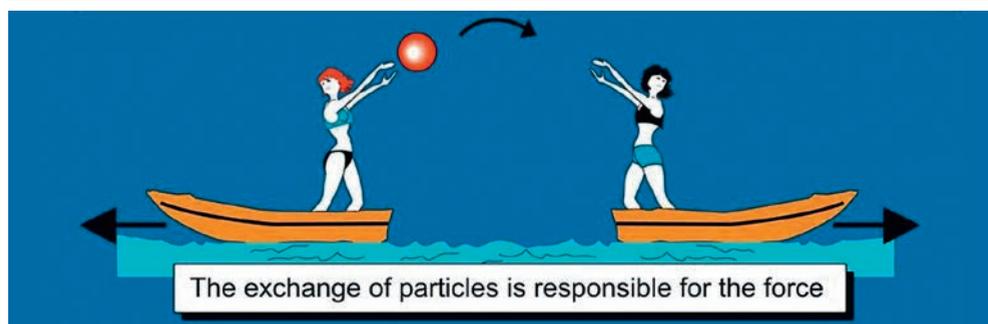
Der Ursprung der molekularen Paritätsverletzung liegt in der schwachen Wechselwirkung als einer der vier Grundkräfte der Physik, die in Tabelle 2 nach einem Bild von der Webseite des CERN dargestellt sind.³⁰ Die Kräfte, die zwischen den Elementarteilchen wirken, werden durch sogenannte „Feldteilchen“ vermittelt. So wird zum Beispiel die Abstoßung von zwei Elektronen nach dem Coulombgesetz in der heutigen Theorie durch das masselose Photon als Feldteilchen der elektromagnetischen Kraft vermittelt. Normale quantenchemische Rechnungen von Atomen und Molekülen enthalten nur diese elektromagnetische Kraft, die eine strikte „Paritätssymmetrie“ und Paritätserhaltung zeigt. Die starke Kernkraft, die für den Zusammenhalt der Bausteine des Atomkerns sorgt, ist auch strikt paritätserhaltend. Sie braucht in quantenchemischen Rechnungen nicht explizit berücksichtigt zu werden, da die Atomkerne mit ihren Eigenschaften als Quasi-Elementarteilchen der Chemie behandelt werden, wobei die Effekte der starken Kernkraft als Parameter der Atomkerneigenschaften (Masse, Drehimpuls usw.) abgebildet werden.

29 Siehe auch BERGER 2004, QUACK und STÖHNER 2005, QUACK et al. 2008, QUACK 2014b.

30 Siehe auch FRITZSCH 2016, JENNI 2016, GABRIELSE 2016.

Tab. 2 Kräfte im Standardmodell der Teilchenphysik und wichtige Effekte, die auf ihnen beruhen. Die Zusammenstellung mit dem Bild der Impulsübertragung durch die geworfenen Bälle als Feldteilchen ist in der Originalsprache von der CERN-Webseite übernommen mit der Ausnahme, dass wir hier neu den wichtigen Einfluss der schwachen Kernkraft auf die Struktur und Dynamik chiraler Moleküle hinzugefügt haben (QUACK 2006, CERN).

The Forces in Nature			
Type	Intensity of Forces (Decreasing Order)	Particle Binding (Field Quantum)	Important in
Strong Nuclear Force	~ 1	Gluons (no mass)	Atomic Nucleus
Electro-Magnetic Force	$\sim 10^{-3}$	Photons (no mass)	Atoms and Molecules
Weak Nuclear Force	$\sim 10^{-5}$	Bosons Z, W ⁺ , W ⁻ , (heavy)	Radioactive β -Decay, Chiral Molecules
Gravitation	$\sim 10^{-38}$	Gravitons (?)	Sun and Planets etc.



Die „schwache Kernkraft“ (Wechselwirkung) ist in der Kernphysik für den radioaktiven β -Zerfall wichtig und ist nicht paritätserhaltend, wie man seit 1957 weiß. Sie wird durch das W^\pm - und das Z^0 -Boson vermittelt. Das Z^0 -Boson hat eine große Masse ($m_0c^2 = 91 \text{ GeV}$ oder ca. $m_0 = 107 \text{ Da}$) und sehr kurze Lebensdauer ($0,26 \text{ ys} = 0,26 \cdot 10^{-24}\text{s}$). Die Kraft ist sehr gering und von sehr kurzer Reichweite. Normalerweise kann sie in der Chemie vernachlässigt werden. Da sie jedoch paritätsverletzend ist, führt sie zu einer geringfügigen Asymmetrie zwischen enantiomeren Strukturen. Die normale potentielle Energiefunktion V_{em} in einem chiralen Molekül ergibt sich aus der elektromagnetischen Wechselwirkung und ist etwa im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine $S = 3N-6$ -dimensionale Hyperfläche mit den allgemeinen Koordinaten $q_1, q_2, q_3, \dots, q_s$ für ein Molekül mit N Atomen und strikt symmetrisch bezüglich der Spiegelung

$$V_{emR}(q_1, q_2, \dots, q_s) - V_{emS}(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_s) = 0, \quad [16]$$

wobei (symbolisch vereinfacht geschrieben) gilt:

$$V_{emS}(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3 \dots \bar{q}_s) = \hat{E}^* V_{emR}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_s). \quad [17]$$

\hat{E}^* ist der Operator der Spiegelung der Koordinaten am Ursprung (man schreibt hierfür auch oft \hat{P}) und die Koordinaten $(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3 \dots \bar{q}_s)$ entsprechen dann der gespiegelten Struktur zu $(q_1, q_2, q_3, \dots, q_s)$ (für eine chirale Struktur, also der enantiomeren Struktur), die wir mit den Indices R und S vermerken.

In der „elektroschwachen Quantenchemie“ (BAKASOV et al. 1996) berechnet man ein zusätzliches effektives Potential E_{pv} , das nicht inversionssymmetrisch und daher nicht paritätserhaltend ist.

$$E^* E_{pvR}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S) = E_{pvS}(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_S) = -E_{pvR}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S) \quad [18]$$

Die paritätsverletzende Energiedifferenz $\Delta_{pv}E$ zwischen den beiden enantiomeren Strukturen ist also gegeben durch

$$\Delta_{pv}E_{el}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S) = E_{pvR}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S) - E_{pvS}(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_S) \quad [19]$$

Diese Energiedifferenzen sind im Betrag sehr klein, etwa von der Größenordnung 100 aeV bis 1 feV oder etwa 10^{-11} bis 10^{-10} Jmol⁻¹ in molaren Energieeinheiten. Wir haben in Gleichung [19] den Index „el“ hinzugefügt, um deutlich zu machen, dass es sich um einen Effekt handelt, der zur gewöhnlichen *elektronischen* Potentialfunktionshyperfläche hinzukommt. Will man die Energiedifferenz in einem speziellen Quantenzustand $\varphi_{evr}^{(k)}$ (elektronisch, Schwingung, Rotation, auch Kernspin usw.) in einem Molekül berechnen, so ergibt sich die betreffende Energiedifferenz zwischen den entsprechenden enantiomeren Quantenzuständen aus den Erwartungswerten von $\Delta_{pv}E_{el}$

$$\Delta_{pv}E^{(k)} = \left\langle \varphi_{evr}^{(k)} \left| E_{pvR}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S) \right| \varphi_{evr}^{(k)} \right\rangle - \left\langle \varphi_{evr}^{(k)} \left| E_{pvS}(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_S) \right| \varphi_{evr}^{(k)} \right\rangle, \quad [20]$$

wobei die gestrichene Funktion $\varphi_{evr}^{(k)}$ dem Enantiomeren der ungestrichenen Funktion $\varphi_{evr}^{(k)}$ entspricht. Oft kann man diese Erwartungswerte in erster Näherung für den Grundzustand ($k = 0$) durch die betreffenden Werte $\Delta_{pv}E_{el}$ bei der Gleichgewichtsgeometrie approximieren, wobei das keine sehr gute Näherung ist und natürlich auch die Quantenzustandsabhängigkeit völlig vernachlässigt wird.

Die Berechnung der Potentiale E_{pv} ist sehr ausführlich in BAKASOV et al. (1998) und QUACK (2011b) diskutiert. Wir geben hier einige einfache Näherungsgleichungen aus der Störungstheorie der Effekte an, aus denen die wesentlichen Aspekte relativ transparent werden, die tatsächlichen Berechnungen erfolgen in der Regel mit anderen Techniken.

Für das paritätsverletzende Potential gilt näherungsweise:³¹

$$E_{pv} = 2 \operatorname{Re} \sum_n \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}_{pv}^{e-nucl} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{H}_{SO} | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}. \quad [21]$$

Hierbei steht Re für den Realteil eines prinzipiell komplexen Wertes, ψ_0 ist die Wellenfunktion des elektronischen Singulettgrundzustandes, und die Summation geht über die angeregten elektronischen Triplettzustände ψ_n . \hat{H}_{SO} ist der gewöhnliche Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator („quasi-relativistisch“ in dieser Näherung). \hat{H}_{pv}^{e-nucl} ist der paritätsverletzende Hamiltonoperator, der durch die Wechselwirkung der n Elektronen im Molekül mit den N Atomkernen zustande kommt.

31 Für vollständigere Gleichungen siehe BAKASOV et al. 1998, BERGER und QUACK 2000b.

$$\hat{H}_{\text{pv}}^{e\text{-nucl}} = \frac{\pi G_F}{m_e h c \sqrt{2}} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N Q_W(A) \{ \hat{p}_i \cdot \hat{s}_i, \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_A) \}_+ \quad [22]$$

mit den üblichen Symbolen für Naturkonstanten h , c , die Masse m_e , den Impuls \hat{p}_i und den Spin \hat{s}_i des Elektrons i und dem Antikommutatorsymbol $\{ \}_+$. Die Summen gehen über alle Elektronen $i = 1, 2, \dots, n$ und Atome $A = 1, 2, \dots, N$. Der Effekt der schwachen Wechselwirkung erscheint in der Fermikonstante (FERMI 1934b) G_F

$$G_F = 2,22 \cdot 10^{-14} E_h a_0^3 = 1,43856 \cdot 10^{-62} \text{ Jm}^3 \quad [23]$$

sowie der „schwachen Ladung“ $Q_W(A)$ des Atomkerns A

$$Q_W(A) = Z_A (1 - 4 \sin^2 \theta_W) - N_A \quad [24]$$

und dem Weinberg-Parameter (mit Weinberg-Winkel θ_W)

$$1 - 4 \sin^2 \theta_W = 0,0724. \quad [25]$$

Die Gleichungen sind hier in SI-Einheiten angegeben, und man erkennt die Geringfügigkeit des Effektes an der geringen Größe von G_F . Z_A ist die Kernladungszahl und N_A die Zahl der Neutronen im Atomkern A . Die dreidimensionale Deltafunktion $\delta^3(\vec{r} - \vec{r}_A)$ zeigt, dass es sich effektiv um eine „Kontaktwechselwirkung“ zwischen Elektronen und Atomkernen handelt, wie sie ähnlich (aber nicht gleich) auch aus der Theorie der Hyperfeinstruktur in Molekülspektren bekannt ist. Im vorliegenden Fall rührt das von der kurzen Reichweite der schwachen Wechselwirkung her. Gleichung [21] ist eine nichtrelativistische (oder „quasi-relativistische“) Näherungsformel, in der eine Reihe von weiteren Gliedern und Effekten im Gesamtoperator vernachlässigt sind, die aber alle kleinere Beiträge liefern, wenn sie auch nicht vernachlässigbar sind. Die Näherung ist gut für Atomkerne mit Kernladungszahlen bis ca. maximal $Z_A = 20$ bis 40. Für schwerere Atomkerne muss man auf voll relativistische Gleichungen zurückgreifen (BAKASOV et al. 1998, LAERDAHL und SCHWERDTFEGER 1999, BERGER 2004). Die Gleichung dient hier nur der Veranschaulichung des dominierenden Beitrages zur paritätsverletzenden Energie. Gleichung [22] zeigt auch, dass E_{pv} sich aus Beiträgen der einzelnen Atomkerne A im Molekül darstellen lässt,³² wobei nach Gleichung [24] wiederum die Neutronen im Atomkern den größten Beitrag liefern:

$$E_{\text{pv}}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S) = \sum_{A=1}^N E_{\text{pv}}^A(q_1, q_2, q_3, \dots, q_S). \quad [26]$$

Da die Neutronenzahl für verschiedene Isotope verschieden ist, erhält man einen neuartigen Isotopeneffekt (BERGER et al. 2005). Unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Operatoren und mit der Annahme, dass für mittlere Werte der Kernladungszahl Z_A die

32 Siehe z. B. BAKASOV et al. 1996, 1998 für eine solche Aufschlüsselung.

Neutronenzahl ungefähr proportional zu Z_A ist, kann man nach einem ursprünglich von ZELDOVICH stammenden und in QUACK (2011b) um einen geometrieabhängigen Faktor f_{geo} erweiterten Vorschlag eine sehr grobe Skalierungsformel angeben:

$$\frac{\Delta_{\text{pv}} E}{h} = f_{\text{geo}} (10^4) \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{100} \right)^5 \text{ Hz} . \quad [27]$$

Hierbei ist Z_{eff} ein gewichtetes Mittel über die Kernladungszahl der Atomkerne Z_A mit den höchsten Werten von Z im Molekül, die die Beiträge zu E_{pv} bei weitem dominieren. Solche Formeln eignen sich aber nur für Abschätzungen von ungefähren Trends. Insbesondere ist der geometrieabhängige Faktor f_{geo} sehr wichtig und kann sehr kleine Werte bei der Gleichgewichtsgeometrie der Moleküle annehmen. Das paritätsverletzende Potential ist eine vieldimensionale Hyperfläche, die auch für chirale Geometrien den Wert Null annehmen kann (BAKASOV et al. 1998, 2004).

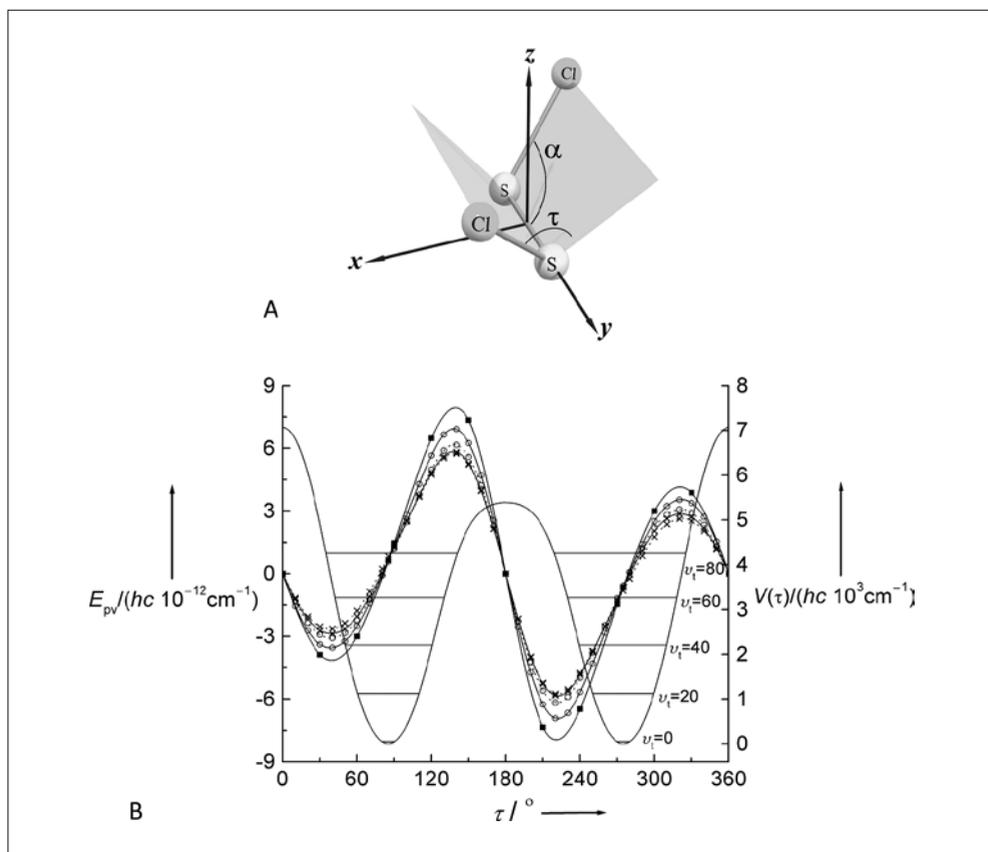
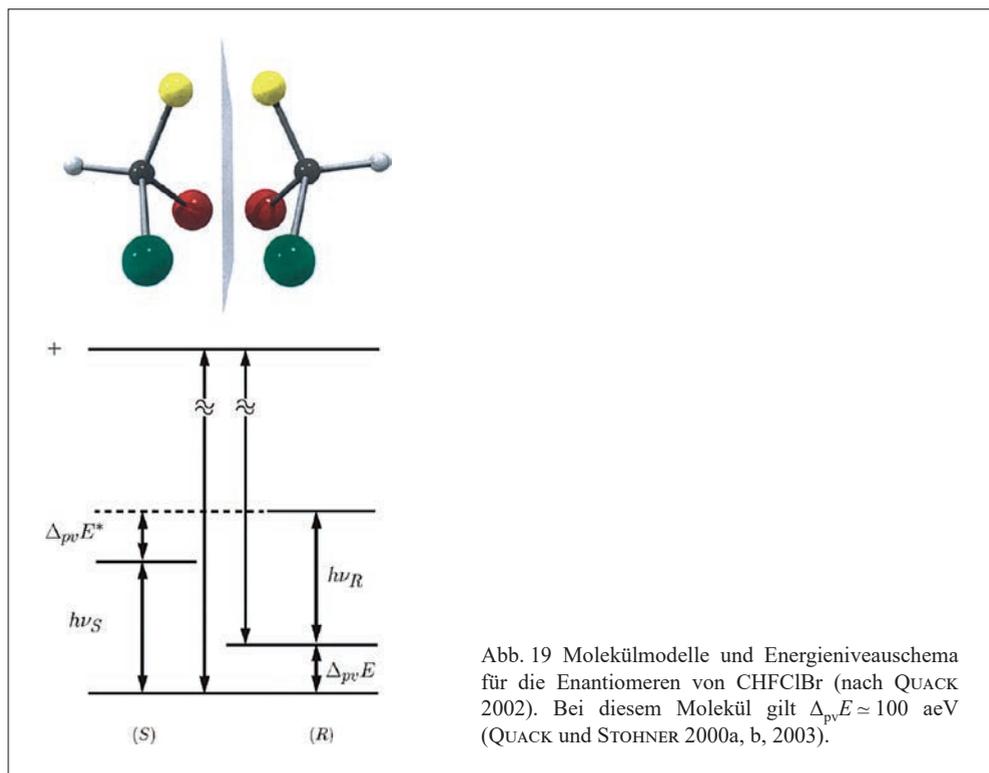


Abb. 18 Symmetrisches paritätserhaltendes Born-Oppenheimer-Potential (B) für das Dichlordisulfan (ClSSCl, [A]) als Funktion des Torsionswinkels (rechte Skala) und antisymmetrisches (bezüglich 180° -Punkt) paritätsverletzendes Potential (nach BERGER et al. 2001). Die mit verschiedenen Symbolen belegten, etwas verschiedenen Potentiale entsprechen verschiedenen Näherungsverfahren.

Abbildung 18 zeigt für das Beispiel Dichlordisulfan (CISSCI) das gewöhnliche Born-Oppenheimer-Potential als Funktion des Torsionswinkels τ , das symmetrisch bezüglich der Spiegelung ist (im „eindimensionalen“ Bild symmetrisch bezüglich dem Punkt $\tau = 180^\circ$) und großen Energiewerten entspricht (rechte Skala mit der Einheit 10^3 cm^{-1} für $V(\tau)/h_e$), während das paritätsverletzende Potential antisymmetrisch bezüglich dem 180° -Punkt ist mit der sehr kleinen Skaleneinheit 10^{-12} cm^{-1} für E_{pv}/hc (linke Skala). Aus Symmetriegründen ist E_{pv} gleich Null bei 180° , einer planaren achiralen Geometrie. E_{pv} ist aber auch Null in der Nähe der chiralen Geometrien nahe bei 90° und 270° . Da die Gleichgewichtsgeometrie in der Nähe dieser Winkel liegt, ist die paritätsverletzende Energiedifferenz im Grundzustand $\Delta_{pv}E$ oder bei der Gleichgewichtsgeometrie $\Delta_{pv}E_{el}(\tau_e)$ relativ klein (10^{-12} cm^{-1}) im Vergleich zum Maximum von $\Delta_{pv}E(\tau)_{\max} > 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$. Solche Effekte sind nur durch quantitative Berechnungen genau zu erfassen, aber sehr wichtig bei der Planung von Experimenten.

Schließlich hängt es noch vom Tunneleffekt ab, ob die sehr kleine antisymmetrische Störung des effektiven Potentials wichtig ist. Wenn die Tunnelaufspaltung im Grundzustand ΔE_{\pm} wie in Abbildung 11A sehr groß ist gegenüber der antisymmetrischen Störung mit $\Delta_{pv}E_{el}$, dann spielt die Symmetrieverletzung praktisch keine Rolle. Das ist der Fall beim H_2O_2 (mit $\Delta_{pv}E_{el} < 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{\pm} > 10 \text{ cm}^{-1}$). Beim CISSCI liegt der umgekehrte Fall vor, da $\Delta E_{\pm} < 10^{-70} \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt wird (BERGER et al. 2001). Hier, und immer wenn

$$\Delta_{pv}E \gg \Delta E_{\pm} \quad [28]$$



gilt, ist das dann effektiv der in Abbildung 11B gezeigte Fall, mit lokalisierten Eigenzuständen bei tiefen Energien, die keine Spiegelbildsymmetrie zeigen. Das trifft in der Tat auf alle Moleküle mit stabilen, langlebigen Enantiomeren zu, die man „in Flaschen abfüllen“ kann. Abbildung 19 zeigt das Bild des Prototypmoleküls CHFCIBr als chirales Methanderivat.

Dieses Beispiel führt uns zur zweiten Aufgabe im Gesamtprojekt, der Entwicklung von Methoden zur Analyse hochaufgelöster Spektren von chiralen Molekülen im Infrarot- und sichtbaren (VIS) Bereich sowie auch im Ultraviolettbereich. Vor 1990 waren solche Analysen noch für kein einziges stabiles chirales Molekül geglückt.

Bevor wir hierauf im Detail eingehen, wollen wir aber noch auf ein prinzipielles Ergebnis der Theorie der Paritätsverletzung in chiralen Molekülen hinweisen. Wenn ein Energieniveauschema, wie in Abbildung 19 für CHFCIBr gezeigt, gilt, dann sind die beiden Enantiomeren nicht mehr genau spiegelbildähnlich, man kann also nicht mehr von Spiegelbildisomeren sprechen, sondern allenfalls von „approximativen Spiegelbildisomeren“. Die Rotationspektren und die Geometrieparameter im Grundzustand wie in der Gleichgewichtsgeometrie sind etwas verschieden (QUACK und STÖHNER 2000a, b). Alle Spektrallinien sind leicht verschieden, und auch die thermodynamischen Eigenschaften sind verschieden (QUACK und STÖHNER 2001), sogar die Verbrennungswärmen. Strenggenommen verhalten sich die beiden Enantiomere wie andere gewöhnliche Isomere (etwa cis- und trans-Isomere) ohne irgendwelche Symmetriebeziehungen. Da die Effekte der Asymmetrie jedoch sehr klein sind, ist es immer noch hilfreich von den Enantiomeren als ungefähren „Spiegelbildisomeren“ zu sprechen.

5.2 Entwicklung spektroskopischer Methoden zur Analyse von rotations-schwingungsaufgelösten Spektren chiraler Moleküle und experimentelle Prinzipien zum Nachweis der Paritätsverletzung in chiralen Molekülen

Es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen unterschiedlicher Art zur Messung von paritätsverletzenden Effekten in chiralen Molekülen.³³ Soweit bekannt, werden aktuell nur zwei spektroskopische Prinzipien aktiv verfolgt. Das erste Prinzip geht auf einen Vorschlag von LETOKHOV (1975) zurück.³⁴ Es beruht auf einer Messung der Frequenzdifferenz $\nu_R - \nu_S$ von Spektrallinien im Infraroten oder in einem anderen Spektralbereich. Wie aus dem Schema in Abbildung 19 ersichtlich ist, entspricht eine solche Messung der Ermittlung einer Differenz von zwei paritätsverletzenden Energiedifferenzen ($\Delta_{p\nu}E$ und $\Delta_{p\nu}E^*$)

$$h\nu_R - h\nu_S = \Delta_{p\nu}E^* - \Delta_{p\nu}E . \quad [29]$$

Das zweite Prinzip wurde von QUACK (1986) vorgeschlagen und verwendet einen der speziellen Zwischenzustände von wohldefinierter Parität, wie sie in manchen angeregten Schwingungstunnelzuständen oder in angeregten elektronischen Zuständen vorkommen können. Wie aus dem Schema in Abbildung 19 ersichtlich ist, kann man hier aus der Differenz der beiden mit \approx markierten Übergänge zum Niveau positiver Parität (+ im Bild) direkt einen Wert für $\Delta_{p\nu}E$ separat ermitteln. In einer besonders interessanten Variante dieses Prinzips wird das Ergebnis über eine zeitliche Entwicklung der Parität erhalten (siehe unten).

33 Für einen Überblick siehe QUACK 2002, 2011b, 2014b.

34 Siehe auch KOMPANETS et al. 1976, ARIMONDO et al. 1977.

Für beide Messprinzipien muss die Bedingung [28] erfüllt werden, und für eine angemessene Planung und Auswertung müssen zunächst in einem ersten Schritt Spektren mit hoher Auflösung gemessen und analysiert werden. Die ersten Analysen dieser Art überhaupt in Infrarotspektren chiraler Moleküle gelangen in unserer Gruppe in Zürich für das Prototypmolekül CHFCIBr (BEIL et al. 1994, BAUDER et al. 1997) und das ringförmige Molekül Fluoroxiran CH_2CHFO (HOLLENSTEIN et al. 1997). Im Laufe der Jahre sind eine Reihe weiterer Analysen erfolgreich durchgeführt worden,³⁵ und ein Beispiel aus neuester Zeit ist das schon relativ komplexe Molekül Dithiin (ALBERT et al. 2016a, b).

Für das schon von KOMPANETS et al. (1976) ohne Analyse und erfolglos untersuchte Molekül CHFCIBr haben wir zwischen 1994 und 1997 Analysen und Tests an Spektren in Molekülstrahlen durchgeführt, wobei die Analysen mit Zuordnung der Quantenzustände erfolgreich waren, aber die Auflösung im Rahmen der besten erreichbaren Dopplerlinienbreiten Δv_D im Molekülstrahl bei tiefen Temperaturen mit

$$\frac{\Delta v_D}{v} \simeq 7 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T/\text{K}}{m/\text{Da}}} \quad [30]$$

bei weitem nicht genügt, um Paritätsverletzung nachzuweisen, wohl aber, um Linienkoinzidenzen mit CO_2 -Laserlinien für ultrahochoflösende Experimente zu identifizieren und vorzuschlagen (BAUDER et al. 1997). Aufbauend auf diesen Ergebnissen hat dann die Gruppe in Paris um BORDÉ und CHARDONNET Messungen an diesem Molekül mit $(\Delta v/v)$ ca. 4×10^{-13} durchgeführt (DAUSSY et al. 1999), immer noch weit entfernt vom vorhergesagten, um mehrere Größenordnung kleineren Effekt ($\approx 10^{-16}$) für dieses Molekül (STOHNER et al. 1999, QUACK und STOHNER 2000a, b, LAERDAHL et al. 2000a, QUACK und STOHNER 2003). Auch neuere Anstrengungen in Paris³⁶ und in Hamburg (SCHNELL und KÜPPER 2011) haben noch nicht zum Erfolg geführt.

Damit wenden wir uns dem in Zürich seit Mitte der 1990er Jahre schrittweise aufgebauten Experiment nach dem Prinzip von QUACK (1986) mehr im Detail zu (Abb. 20). Hier wird mit Hilfe des schon in Abbildung 19 diskutierten Zwischenzustandes wohldefinierter (hier positiver +) Parität in einem zweiten Schritt durch stimulierte Emission ein zeitabhängiger Superpositionszustand wohldefinierter Parität (–) erzeugt, der sich dann langsam in einen Zustand positiver Parität umwandelt („Evolution“ in Abb. 20). Die zeitliche Besetzung des Zustandes positiver Parität folgt im Evolutionsschritt der Gleichung

$$p_+(t) = \sin^2(\pi t \Delta_{pv} E / h) = 1 - p_- \simeq \pi^2 t^2 \Delta_{pv} E^2 / h^2 \quad (\text{kleine } t). \quad [31]$$

Die Periode dieses Prozesses liegt für typische Werte von $\Delta_{pv} E$ im Bereich von Sekunden. Da man aber sehr kleine Werte von p_+ ($< 10^{-6}$) im Detektionsschritt mit Mehrphotonenionisation durch den Nachweis weniger Ionen messen kann, genügen Messzeiten im Millisekundenbereich um ein messbares Signal zu erhalten.

35 Siehe QUACK 2011b, ALBERT und QUACK 2014.

36 Siehe den Überblick in TOKUNAGA et al. 2013.

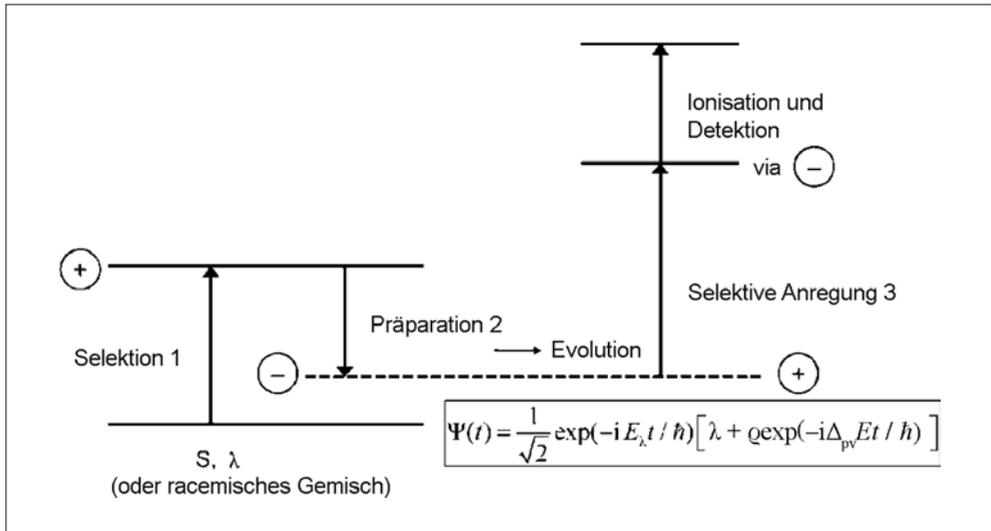


Abb. 20 Schema für das zeitabhängige Experiment zur Messung der paritätsverletzenden Energiedifferenz $\Delta_{pv}E$ nach QUACK (1986; siehe auch QUACK 2011a, 2014b) mit den Schritten der Selektion, Präparation, Evolution und empfindlicher Detektion.

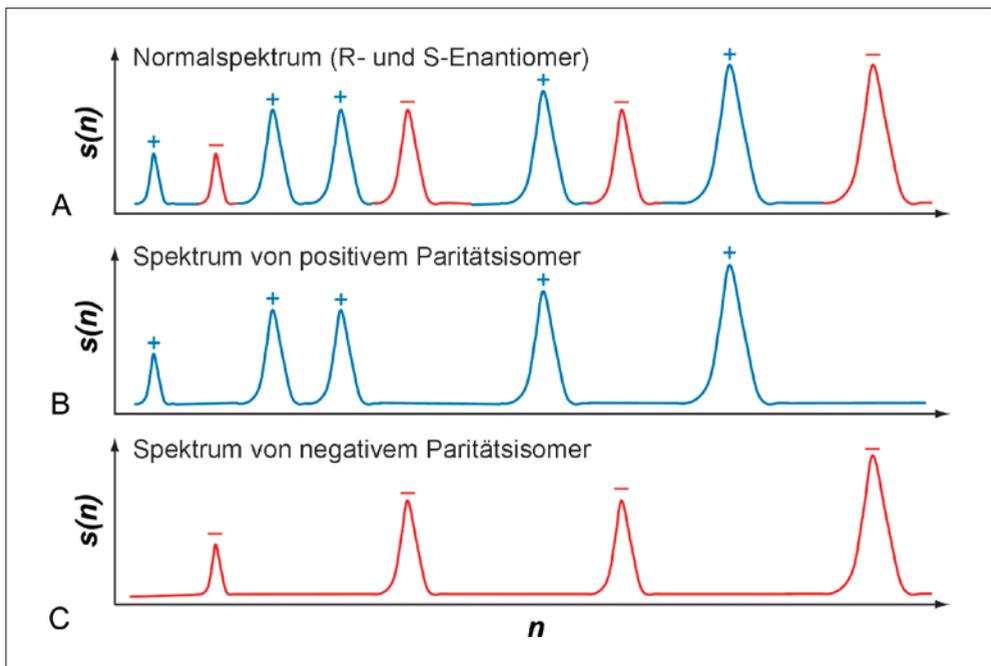


Abb. 21 Schematische Darstellung eines Spektrums, das Linien positiver und negativer Parität zuordnet. (A): Spektrum eines Enantiomeren oder Racemats, (B) und (C): Spektren der Paritätsisomeren (nach QUACK et al. 2008, siehe Diskussion im Text).

Die Zustände wohldefinierter Parität haben als Superpositionen von R- und S-Enantiomeren besondere Eigenschaften, die klassisch mechanisch unmöglich wären. Sie sind bistruktural, haben also gleichzeitig R- und S-Charakter. Ein anfangs nach dem Selektions- und Präparationsschritt erzeugter Zustand wohldefinierter Parität (das „Paritätsisomere“, mit Symbol – im Kreis in Abb. 20) hat ein Linienspektrum, in dem alle Linien fehlen, die der positiven Parität im normalen Spektrum zugeordnet werden (unterstes Spektrum in Abb. 21B).

Das Spektrum wandelt sich allmählich in das mittlere Spektrum in Abbildung 21 um, das nach einer halben Periode nur noch Linien hat, die der positiven Parität zugeordnet werden. Der empfindliche Nachweis erfolgt mit einem Laser hoher Auflösung an einer Position einer anfänglich „verbotenen“ („positiven“) Linie.

Die Zeitabhängigkeit der Parität durch eine Symmetrieverletzung erlaubt nach diesem Verfahren, diesen sehr kleinen Effekt unabhängig von Unsicherheiten in den sehr viel größeren paritätserhaltenden Anteilen des molekularen Hamiltonoperators zu bestimmen. Das ist ein Sonderfall eines allgemeinen Prinzips, nach dem Primärprozesse auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen als sequentielle Symmetriebrechung verstanden werden können.³⁷

Solche Experimente sind bisher an dem einfachen achiralen Ammoniakmolekül NH_3 durchgeführt worden, wo man keine Werte für $\Delta_{p\nu}E$ bestimmen kann, aber die Effizienz und Empfindlichkeit der drei Schritte genau nach diesem Schema mit einem sehr einfachen und gut verstandenen Spektrum austesten kann.

Abbildung 22 zeigt zur Veranschaulichung den experimentellen Aufbau eines solchen Molekülstrahlexperimentes (DIETIKER et al. 2015). Man erkennt die beiden dicht nebeneinander liegenden Laserstrahlen im linken Anfangsteil des Molekülstrahls und den Detektionslaserstrahl im rechten Teil des Strahlexperimentes. Für solche Experimente werden Dauerstrich-Laser hoher Auflösung (MHz), Intensität und Stabilität (durch Kopplung an

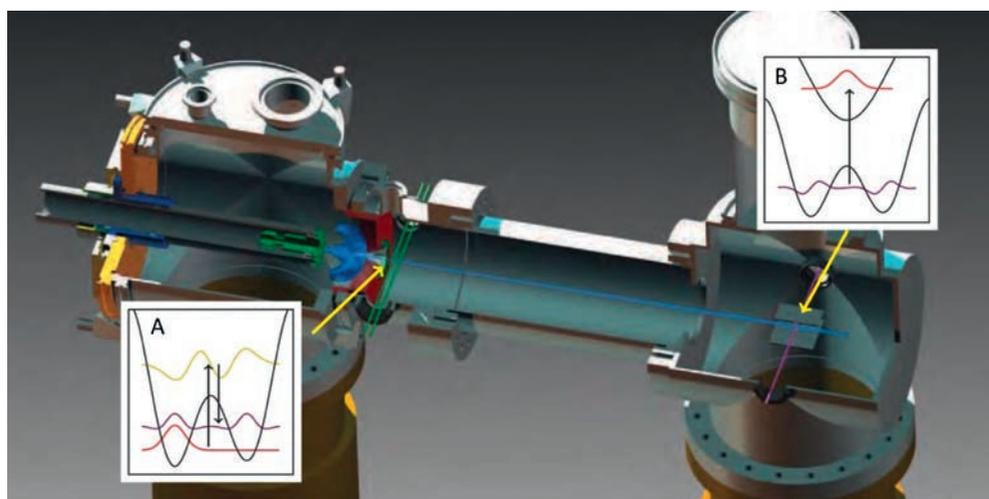


Abb. 22 Experimenteller Aufbau des Molekülstrahlexperimentes zur Messung von $\Delta_{p\nu}E$ (nach DIETIKER et al. 2015). Der Einschub (A) symbolisiert die Schritte der Präparation und der Einschub (B) den Detektionsschritt (siehe Abb. 20).

37 Siehe QUACK 2011b, 1977.

(ClOOCl) wurde eine vollständige theoretische Simulation durchgeführt und so die prinzipielle Funktion des Experiments an einem chiralen Molekül unter realistischen Bedingungen demonstriert (PRENTNER et al. 2015).³⁸ Allerdings gibt es in dem hierfür benötigten Frequenzbereich im tieferen Infrarot zurzeit keine geeigneten Laser. Das aktuelle Experiment am NH_3 wurde mit Lasern durchgeführt, die im Bereich oberhalb ca. 2400 cm^{-1} effizient sind. In neuester Zeit haben wir in theoretischen und spektroskopischen Untersuchungen einige wenige, chirale Moleküle identifiziert, die alle Bedingungen für das Experiment erfüllen. Dabei handelt es sich um 1,2-Dithiin ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$) (ALBERT et al. 2016a, b), Trisulfan (HSSSH) (FÁBRI et al. 2015a) und 1,3-Difluorallen (GOTTSELIG und QUACK 2005), 1,3-Dichlorallen (CHClCCHCl) und 1-Chlor,3-Fluor-Allen (CHClCCHF) (HORNÝ und QUACK 2015a,b). Bei den Allenen würde der Prozess über einen angeregten Elektronenzustand realisiert (GOTTSELIG und QUACK 2005), allerdings haben diese Moleküle relativ kleine Werte von $\Delta_{\text{pv}}E$, so dass diese Experimente im schwierigen Bereich zu sehen sind. 1,2-Dithiin ist ein chirales Ringmolekül nicht-planarer Struktur mit C_2 -Symmetrie, das einen besonders hohen Wert von $\Delta_{\text{pv}}E$ besitzt, $\Delta_{\text{pv}}E = (hc) 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$, bei Schwefel als schwerstem Atom ungewöhnlich hoch (vgl. CISSCI), und durch seine starre Gerüststruktur trotz der relativ großen Anzahl von Atomen ein analysierbares Infrarotspektrum hat, so dass uns erste Analysen schon gelungen sind (ALBERT et al. 2016a, b). Die Barriere für Stereomutation ist mit ca. 2500 cm^{-1} in einem Bereich, der Tunnelzustände wohldefinierter Parität mit den bei uns vorhandenen Lasersystemen zugänglich macht.

Abbildung 24 zeigt die Enantiomere dieses interessanten Moleküls 1,2-Dithiin. Trisulfan (HSSSH) hat etwas kleinere Werte von $\Delta_{\text{pv}}E \approx 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$, die aber noch im messbaren Bereich liegen, bei einer kleineren Atomzahl als 1,2-Dithiin, aber einer durch die zwei SH-Rotoren komplexen Tunneldynamik (FÁBRI et al. 2015a).

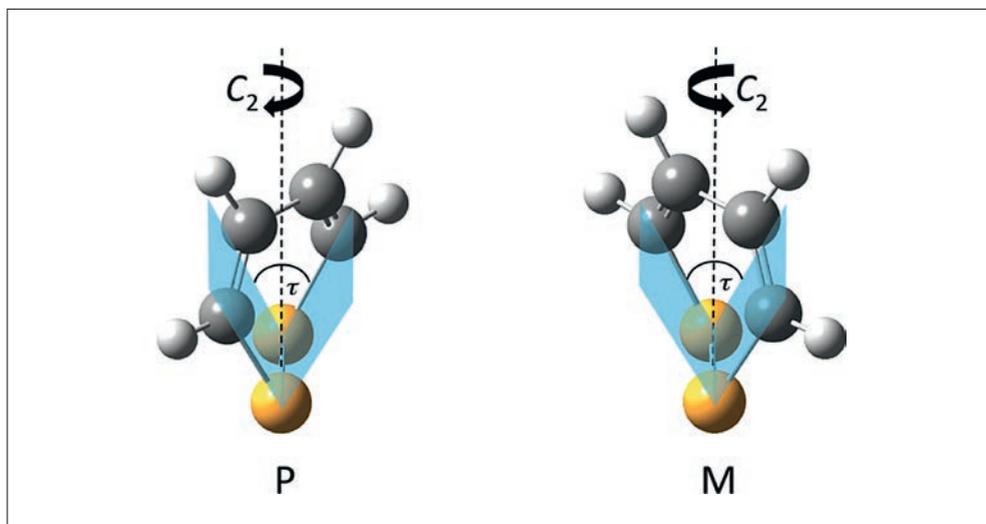


Abb. 24 Die Enantiomere von 1,2-Dithiin (nach ALBERT et al. 2016a, b)

³⁸ Siehe auch QUACK und WILLEKE 2006 sowie HORNÝ und QUACK 2015b.

Hiermit sind die Voraussetzungen gegeben, dass nach spektroskopischer Identifizierung von Niveaus wohldefinierter Parität im Infrarotspektrum dieser Moleküle in einem nächsten Schritt ein Experiment, wie an NH_3 demonstriert (DIETIKER et al. 2015), in relativ naher Zukunft an einem dieser chiralen Moleküle ausgeführt werden kann.

Der Weg für eine Messung der paritätsverletzenden Energiedifferenz $\Delta_{\text{pv}}E$ zwischen den Enantiomeren chiraler Moleküle, die auf der sehr geringen Abweichung von einer exakten Spiegelsymmetrie des Raumes beruht, ist jetzt geebnet, wenn auch noch nicht bis zum Ende gegangen.

6. Résumé und Ausblick

Wir haben in unserem Vortrag einen Überblick gegeben über die Konsequenzen der Spiegelsymmetrie des Raumes (und der Abweichungen hiervon) für die molekulare Chiralität im Bild der „klassischen“ quasimakroskopischen Modellvorstellungen der Chemie und Biochemie sowie im Bild der Quantenmechanik unter Einbezug des Tunneleffektes. Wir haben schließlich auch den Einfluss der aus der Kern- und Teilchenphysik bekannten Paritätsverletzung erläutert. Das wollen wir in einigen Sätzen zusammenfassen.

- Die klassischen Modellvorstellungen zu den „Spiegelbildmolekülen“ erlauben ein Verständnis der gewöhnlichen stereoselektiven Reaktivität chiraler Moleküle nach dem Schlüssel-Schloss- oder Hand-Handschuh-Prinzip auch bei perfekter Spiegelsymmetrie.
- Der Ursprung der biologischen Homochiralität bleibt bis heute unverstanden, wegen verschiedener, widersprüchlicher Erklärungen (*De-facto*- oder *De-lege*-Symmetriebrechung). Dagegen ist die Vererbung der Homochiralität wegen der Stabilität chiraler Moleküle offensichtlich.
- Konsistente Homochiralität ist ein rein chemisches Indiz des Lebens und könnte prinzipiell etwa durch spektroskopische Beobachtung an Planeten oder Exoplaneten zum Nachweis außerirdischen Lebens verwendet werden.
- Die quantenmechanische Beschreibung der molekularen Chiralität führt zu klassisch-mechanisch unerwarteten Phänomenen wie Tunneleffekt, delokalisierten Strukturen und hypothetischen „Paritätsisomeren“ mit Bistrukturalität.
- Die Asymmetrie der elektroschwachen Wechselwirkung (der „schwachen Kernkraft“) führt zu einem kleinen Energieunterschied ($\Delta_{\text{pv}}E$) zwischen den Enantiomeren chiraler Moleküle, die deshalb streng genommen nicht mehr als Spiegelbildisomere bezeichnet werden können. Dieser Energieunterschied kann theoretisch quantitativ berechnet und vorhergesagt werden zu ca. 100 aeV (entsprechend ca. 10 pJ/mol), oder auch größer, je nach Molekül. Diese kleine Asymmetrie dominiert die Dynamik bei gewöhnlichen, stabilen chiralen Molekülen bei weitem (verglichen mit dem Tunneleffekt): Die Paritätsverletzung ist entscheidend für das heutige Verständnis der molekularen Chiralität.
- Bis heute gibt es keinen experimentellen Nachweis des Energieunterschiedes zwischen den Enantiomeren. Er kann in laufenden Experimenten (vielleicht bald ...) durch die Zeitentwicklung der Parität, die sich als neuer intramolekularer Primärprozess aus der Symmetrieverletzung ergibt, prinzipiell quantitativ bestimmt werden.
- Die Spiegelbildasymmetrie durch Paritätsverletzung ist eine mögliche, aber keine bewiesene Ursache der Evolution der biologischen Homochiralität.

Hieraus ergeben sich auch einige Fragen für die Zukunft. Zum einen ist der Ausgang des Experimentes zur molekularen Paritätsverletzung noch offen, er könnte die heutige Theorie bestätigen oder widerlegen. Man könnte Fehler in den heute gebräuchlichen theoretischen Rechnungen aufdecken. Solche Fehler könnten trivialer Natur sein und dann leicht korrigiert werden. Prinzipiell könnten mögliche Abweichungen aber auch einen tieferehenden neuen Test für das heutige Standardmodell der Teilchenphysik ergeben in einem Bereich „leichter Atome“ (mit Massen unter 50 Da), der bisher noch nicht durch andere Tests erschlossen wurde (für „schwere Atome“ wie Cs gibt es Tests aus der Atomspektroskopie). Grundsätzlich sind bei jedem neuen Test in einem neuen Bereich Überraschungen möglich.

Weitergehende Untersuchungen könnten auch neue Einblicke in die Frage der Evolution der biologischen Homochiralität geben. Hier bietet sich ein interessanter Vergleich mit dem „Schneckenbild“ (Abb. 9B) an. Oberflächlich betrachtet, sehen die beiden Schneckenformen wie Spiegelbilder zueinander aus, aber wir wissen, dass diese makroskopische Spiegelbildsymmetrie täuschend ist, da die Schnecken in ihrem molekularen mikroskopischen Aufbau nicht Spiegelbilder zueinander sind (beide enthalten dieselben Formen von L-Aminosäuren in ihren Proteinen, nicht spiegelbildsymmetrisch ausgetauscht). Weitere Untersuchungen können dann zeigen, ob die Prävalenz einer Form auf der mikroskopischen Asymmetrie beruht. Analog wissen wir heute aus der Theorie, dass die Spiegelbildsymmetrie von Enantiomeren in unserer quasimakroskopischen Modellvorstellung täuschend ist. Auf der „mikroskopischen“ (man könnte auch sagen „femtoskopischen“, „attoskopischen“ oder gar „yoctoskopischen“) Ebene der Elementarteilchen und Feldteilchen, aus denen die Enantiomere aufgebaut sind, besteht die Spiegelbildsymmetrie nicht, was letztlich eine Konsequenz der Evolution des Universums ist.

Tabelle 3 fasst die merkwürdigen Asymmetrien, die wir in unserer heutigen Welt beobachten, zusammen. Man kann diese Asymmetrien als Quasi-Fossilien der Evolution des Universums und des Lebens bezeichnen, die eine Nachricht enthalten, die wir noch nicht entschlüsselt haben (das Überwiegen der Materie über Antimaterie im Universum ist bis heute im Rahmen des Standardmodells auch noch nicht quantitativ verstanden, so dass die Deutung dieser Beobachtung ebenfalls noch offen bleibt).³⁹

Tab. 3 Asymmetrien in der von uns beobachteten Welt (QUACK 2011c)

Beobachtungen: Wir leben in einer Welt		Symmetrie
1.	Aus Materie (hauptsächlich), nicht Antimaterie	C, CP, CPT
2.	Mit Biopolymeren (Proteine, DNA, RNA) aus L-Aminosäuren und D-Zuckern (nicht D-Aminosäuren und L-Zuckern) in gewöhnlichen Lebewesen	P
3.	Wo die Zeit ‚vorwärts‘ läuft, nicht rückwärts	T

In einem früheren Vortrag (QUACK 1999) haben wir auf eine noch grundlegendere, hypothetische Asymmetrie hingewiesen. Bis heute gilt die kombinierte Symmetrie CPT der drei Spiegelungen (Raumspiegelung P, Ladungskonjugation C als „Spiegelung“ durch Austausch von Teilchen durch Antiteilchen und „Spiegelung der Zeit“ T „vorwärts“ oder

³⁹ Siehe DINE und KUSENKO 2004, QUACK 2012, HASINGER 2016.

„rückwärts“, durch Umkehrung der Impulse) als exakte Symmetrie der Physik. Im Vortrag von GABRIELSE (2016) wurden aktuelle Tests mit der Präzision ca. 10^{-10} für Teilchen und Antiteilchen vorgestellt.

Eine mögliche Asymmetrie könnte nach einem Vorschlag von QUACK (1994) mit extremer Empfindlichkeit von bis zu ca. $\Delta m/m = 10^{-30}$ mit dem prinzipiell gleichen Experiment, wie wir es für die Paritätsverletzung vorgestellt haben, nachgewiesen werden.⁴⁰

Abbildung 25 erläutert das Experiment. Es läuft auf die Überprüfung hinaus, ob die Spektren z. B. eines L-Enantiomeren aus Materie mit den Spektren des R-Enantiomeren aus Antimaterie übereinstimmen (Abb. 25 verwendet die „physikalische“ Notation L/R für Links/Rechts). Eine Abweichung würde Verletzung der CPT-Symmetrie beweisen (QUACK 1993a, 1994, 2003). Das Experiment verbindet Hochenergiephysik, hochauflösende Spektroskopie

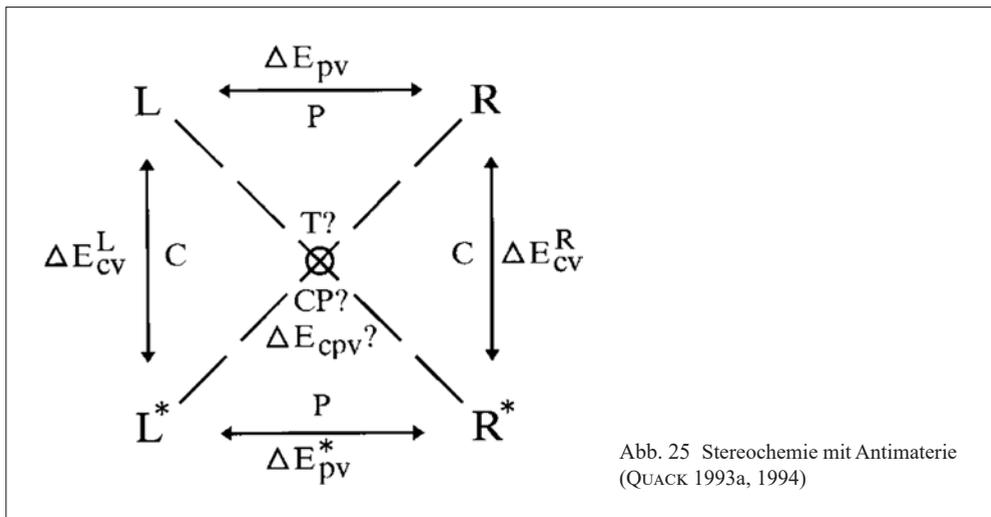


Abb. 25 Stereochemie mit Antimaterie (QUACK 1993a, 1994)

und Stereochemie. Eine noch weitergehende Spekulation zu diesem Schema deutet die scheinbare Abwesenheit von rechts-helikalen Neutrinos im Sinne einer möglichen Erklärung dunkler Materie. Die heute bekannten Neutrinos sind ausschließlich links-helikal, die Antineutrinos rechts-helikal, die fehlenden Enantiomeren könnten (rein spekulativ!) eine große Masse haben und real existieren, obwohl sie bisher nicht gefunden wurden.⁴¹

Dank

Zahlreiche Mitarbeiter haben zu unseren experimentellen und theoretischen Untersuchungen beigetragen. Sie sind im Literaturverzeichnis erwähnt, und eine vollständige Zusammenstellung findet sich in ERNST et al. (2013). Unsere Arbeiten werden finanziell von der ETH Zürich, dem Schweizerischen Nationalfonds und dem *European Research Council* unterstützt (ERC Advanced Grant No. 290925). Frau Ruth SCHÜPBACH bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die Übertragung des Manuskriptes in eine gute Form.

⁴⁰ Siehe auch QUACK 2003.

⁴¹ Siehe auch QUACK 2011a, b, QUACK 2014b.

Literatur

- ALBERT, S., ARN, F., BOLOTOVA, I., CHEN, Z., FÁBRI, C., GRASSI, G., LERCH, P., QUACK, M., SEYFANG, G., WOKAUN, A., and ZINDEL, D.: Synchrotron-based highest resolution Terahertz spectroscopy of the ν_{24} band system of 1,2-dithiine ($C_4H_4S_2$): A candidate for measuring the parity violating energy difference between enantiomers of chiral molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3847–3853 (2016a)
- ALBERT, S., BOLOTOVA, I., CHEN, Z., FÁBRI, C., HORNÝ, L., QUACK, M., SEYFANG, G., and ZINDEL, D.: High resolution GHz and THz (FTIR) spectroscopy and theory of parity violation and tunneling for 1,2-dithiine ($C_4H_4S_2$) as a candidate for measuring the parity violating energy difference between enantiomers of chiral molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21976–21993 (2016b)
- ALBERT, S., und QUACK, M.: Höchstauflösende FTIR-Spektroskopie. *Trendbericht Physikalische Chemie 2013. Nachrichten aus der Chemie* **62**, 313–318 (2014)
- ARAGO, D. F. J.: Mémoire sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes et sur quelques autres phénomènes d'optique. *Mem. de l'Institut* **12** (Part 1), 93–134 (1811)
- ARIMONDO, E., GLORIEUX, P., and OKA, T.: Observation of inverted infrared Lamb dips in separated optical isomers. *Opt. Commun.* **23**, 369–372 (1977)
- BAKASOV, A., BERGER, R., HA, T. K., and QUACK, M.: Ab initio calculation of parity-violating potential energy hypersurfaces of chiral molecules. *Int. J. Quantum Chem.* **99**, 393–407 (2004)
- BAKASOV, A., HA, T. K., and QUACK, M.: Ab initio calculation of molecular energies including parity violating interactions. In: CHELA-FLORES, J., and RAULIN, F. (Eds.): *Chemical Evolution, Physics of the Origin and Evolution of Life. Proc. of the 4th Trieste Conference* (1995); pp. 287–296. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers 1996
- BAKASOV, A., HA, T. K., and QUACK, M.: Ab initio calculation of molecular energies including parity violating interactions. *J. Chem. Phys.* **109**, 7263–7285 (1998)
- BAKASOV, A., and QUACK, M.: Representation of parity violating potentials in molecular main chiral axes. *Chem. Phys. Lett.* **303**, 547–557 (1999)
- BARRON, L. D.: *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. 2nd Ed. Cambridge: University Press 2004
- BAST, R., KOERS, A., GOMES, A. S. P., ILIAS, M., VISSCHER, L., SCHWERTFEGER, P., and SAUE, T.: Analysis of parity violation in chiral molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 864–876 (2011)
- BAUDER, A., BEIL, A., LUCKHAUS, D., MÜLLER, F., and QUACK, M.: Combined high resolution infrared and microwave study of bromochlorofluoromethane. *J. Chem. Phys.* **106**, 7558–7570 (1997)
- BEIL, A., LUCKHAUS, D., MARQUARDT, R., and QUACK, M.: Intramolecular energy-transfer and vibrational redistribution in chiral molecules – experiment and theory. *Faraday Discuss.* **99**, 49–76 (1994)
- BENNETT, S. C., and WIEMAN, C. E.: Measurement of the $6S \rightarrow 7S$ transition polarizability in atomic cesium and an improved test of the standard model. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2484–2487 (1999)
- BERGER, R.: Parity-violation effects in molecules. In: SCHWERTFEGER, P. (Ed.): *Relativistic Electronic Structure Theory. Part 2 (Applications)*, Chapt. 4, pp. 188–288. Amsterdam: Elsevier 2004
- BERGER, R., GOTTSSELIG, M., QUACK, M., and WILLEKE, M.: Parity violation dominates the dynamics of chirality in dichlorodisulfane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4195–4198 (2001), *Angew. Chem.* **113**, 4342–4345 (2001)
- BERGER, R., LAUBENDER, G., QUACK, M., SIEBEN, A., STOHNER, J., and WILLEKE, M.: Isotopic chirality and molecular parity violation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3623–3626 (2005), *Angew. Chem.* **117**, 3689–3693 (2005)
- BERGER, R., and QUACK, M.: Electroweak quantum chemistry of alanine: Parity violation in gas and condensed phases. *ChemPhysChem.* **1**, 57–60 (2000a)
- BERGER, R., and QUACK, M.: Multiconfiguration linear response approach to the calculation of parity violating potentials in polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **112**, 3148–3158 (2000b) (cf. BERGER, R., and QUACK, M.: *Proc. 37th IUPAC Congress. Vol. 2*, p. 518, Berlin, 1999)
- BERGER, R., QUACK, M., and TSCHUMPER, G. S.: Electroweak quantum chemistry for possible precursor molecules in the evolution of biomolecular homochirality. *Helv. Chim. Acta* **83**, 1919–1950 (2000)
- BERGER, R., and VAN WÜLLEN, C.: Density functional calculations of molecular parity-violating effects within the zeroth-order regular approximation. *J. Chem. Phys.* **122**, 134316 (2005)
- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F., and VAN BOMMEL, A. J.: Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays. *Nature* **168**, 271–272 (1951), *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap B54*, 16 (1951)

- BIOT, J.-B.: Mem. de l'Institut 13 (Part 1), 218 (1812)
- BIOT, J.-B.: Ann. Chim. 9, 382 (1818a)
- BIOT, J.-B.: Ann. Chim. 120, 63 (1818b)
- BIRNBACHER, D.: Symmetriebrüche in der Moral. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 29–44 (2016)
- BLACKMOND, D. G.: "Chiral amnesia" as a driving force for solid-phase homochirality. Chemistry – A European J. 13, 3290–3295 (2007)
- BLACKMOND, D. G., McMILLAN, C. R., RAMDEEHUL, S., SCHORM, A., and BROWN, J. M.: Origins of asymmetric amplification in autocatalytic alkylzinc additions. J. Amer. Chem. Soc. 123, 10103–10104 (2001)
- BOLLI, M., MICURA, R., and ESCHENMOSE, A.: Pyranosyl-RNA: Chiroselective self-assembly of base sequences by ligative oligomerization of tetranucleotide-2',3'-cyclophosphates (with a commentary concerning the origin of biomolecular homochirality). Chem. Biol. 4, 309–320 (1997)
- BONFILS, X., DELFOSE, X., UDRY, S., FORVEILLE, T., MAYOR, M., PERRIER, C., BOUCHY, F., GILLON, M., LOVIS, C., PEPE, F., QUELOZ, D., SANTOS, N. C., SEGRANSAN, D., and BERTAUX, J. L.: The HARPS search for southern extra-solar planets XXXI. The M-dwarf sample. Astron. Astrophys. 549, A109 (2013)
- BONNER, W.: Origins of chiral homogeneity in nature. In: ELIEL, E. L., and WILEN, S. H. (Eds.): Topics in Stereochemistry. Vol. 18, pp. 1–96. New York: Wiley 1988
- BONNER, W. A.: Chirality and life. Orig. Life Evol. Biosph. 25, 175–190 (1995)
- BOUCHIAT, M. A., and BOUCHIAT, C.: Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics 1. J. Physique 35, 899–927 (1974)
- BOUCHIAT, M. A., and BOUCHIAT, C.: Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics 2. J. Physique 36, 493–509 (1975)
- BOURGOIS, C. (Ed.): A. Werner, Louis Pasteur, Jacobus Henricus van't Hoff, Recherches sur la dissymétrie moléculaire (1860–1883). Dole: Collection Epistème 1986
- BREDEKAMP, H.: Ohne Abweichung kein Leben – Die bildende Kunst und die Symmetrie. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 187–209 (2016)
- BRESLOW, R., and CHENG, Z.-L.: On the origin of terrestrial homochirality for nucleosides and amino acids. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 106, 9144–9146 (2009)
- BRESLOW, R., and LEVINE, M. S.: Amplification of enantiomeric concentrations under credible prebiotic conditions. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 103, 12979–12980 (2006)
- BRUCKNER-TUDERMAN, L.: Symmetrie und Asymmetrie von Hautveränderungen: medizinisch relevant? [Abstract]. In: HACKER, J. (Hrsg.): Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412 [Vorabdruck], 25 (2015)
- BRUNNER, H.: Rechts oder links in der Natur und anderswo. Weinheim: Wiley-VCH 1999
- BÜSCHGES, A.: Neuronale Kontrolle der Fortbewegung – Erzeugung adaptiver Bewegungsmuster auf Basis struktureller Symmetrien. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 211–229 (2016)
- CAHN, R. S., INGOLD, C., and PRELOG, V.: Specification of molecular chirality. Angew. Chem.-Int. Edit. 5, 385–415 (1966), Angew. Chem. 78, 413–447 (1966)
- CALVIN, M.: Chemical Evolution. Oxford: Oxford University Press 1969
- CERN: <http://doc.cern.ch/archive/electronic/cern/others/PHO/photo-di/9809005.jpeg>.
- CHELA-FLORES, J.: Comments on a novel-approach to the role of chirality in the origin of life. Chirality 3, 389–392 (1991)
- CONTI, R., BUCKSBAUM, P., CHU, S., COMMINS, E., and HUNTER, L.: Preliminary observation of parity nonconservation in atomic Thallium. Phys. Rev. Lett. 42, 343–346 (1979)
- DAUSSY, C., MARREL, T., AMY-KLEIN, A., NGUYEN, C. T., BORDÉ, C. J., and CHARDONNET, C.: Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy. Phys. Rev. Lett. 83, 1554–1557 (1999)
- DIETIKER, P., MILOGLYADOV, E., QUACK, M., SCHNEIDER, A., and SEYFANG, G.: Infrared laser induced population transfer and parity selection in $^{14}\text{NH}_3$: A proof of principle experiment towards detecting parity violation in chiral molecules. J. Chem. Phys. 143, 244305 (2015)
- DINE, M., and KUSENKO, A.: Origin of the matter-antimatter asymmetry. Rev. Mod. Phys. 76, 1–30 (2004)
- DIRAC, P. A. M.: Quantum mechanics of many-electron systems. Proc. Roy. Soc. London Series A 123, 714–733 (1929)

- DUNITZ, J. D.: *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Ithaca N. Y.: Cornell University Press 1979
- EIGEN, M.: Self-organization of matter and the evolution of biological macromolecules. *Naturwissenschaften* 58, 465–523 (1971)
- EIGEN, M.: *Das Urge*. Nova Acta Leopoldina NF 52, 3–37 (1982)
- EIGEN, M.: *Stufen zum Leben*. München: Piper 1987
- EIGEN, M., and WINKLER, R.: *Das Spiel*. München: Piper 1975
- EINSTEIN, A.: *Grundzüge der Relativitätstheorie*. Wiesbaden: Vieweg 1922
- ERNST, R. R., CARRINGTON, T. Jr., SEYFANG, G., and MERKT, F.: Editorial. In: Special Issue of Molecular Physics dedicated to Martin Quack on the occasion of his 65th birthday. *Mol. Phys.* 111, 1939–1963 (2013)
- FÁBRI, C., HORNÝ, L., and QUACK, M.: Tunneling and parity violation in trisulfane (HSSSH): An almost ideal molecule for detecting parity violation in chiral molecules. *ChemPhysChem*. 16, 3584–3589 (2015a)
- FÁBRI, C., MARQUARDT, R., and QUACK, M.: Full-dimensional quantum dynamics and spectroscopy of ammonia isotopomers. In: Proceedings XVIIth International Workshop on Quantum Atomic and Molecular Tunneling in Solids and other Phases, May 31 – June 3, 2015, Beatenberg/Interlaken, Switzerland; p. L42 (2015b, and to be published)
- FEHRENSSEN, B., LUCKHAUS, D., and QUACK, M.: Stereomutation dynamics in hydrogen peroxide. *Chem. Phys.* 338, 90–105 (2007)
- FERMI, E.: Possible production of elements of atomic number higher than 92. *Nature* 133, 898–899 (1934a)
- FERMI, E.: Versuch einer Theorie der Beta-Strahlen. *Z. Phys.* 88, 161–177 (1934b)
- FISCHER, E.: Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 27, 2985–2993 (1894)
- FRANK, F. C.: On spontaneous asymmetric synthesis. *Biochim. Biophys. Acta* 11, 459–463 (1953)
- FRANK, P., BONNER, W., and ZARE, R. N.: On the one hand but not on the other: The challenge of the origin and survival of homochirality in prebiotic chemistry. In: KEINAN, E., and SCHECHTER, I. (Eds.): *Chemistry for the 21st Century*. Chapt. 11, pp. 175–208. Weinheim: Wiley-VCH, 2001
- FRIEDMAN, J. I., and TELEGDY, V. L.: Nuclear emulsion evidence for parity nonconservation in the decay chain $\pi^+ - \mu^+ - e^+$. *Phys. Rev.* 105, 1681–1682 (1957)
- FRITZSCH, H.: Symmetrien in der Physik. In: QUACK, M., and HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 75–90 (2016)
- FUSS, W.: Does life originate from a single molecule? *Chirality* 21, 299–304 (2009)
- GABRIELSE, G.: Probing nature's fundamental symmetries. One slow particle at a time. In: QUACK, M., and HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 91–98 (2016)
- GARWIN, R. L., LEDERMAN, L. M., and WEINRICH, M.: Observations of the failure of conservation of parity and charge conjugation in meson decays – magnetic moment of the free muon. *Phys. Rev.* 105, 1415–1417 (1957)
- GIRARD, C., and KAGAN, H. B.: Nonlinear effects in asymmetric synthesis and stereoselective reactions: Ten years of investigation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2922–2959 (1998), *Angew. Chem.* 110, 3088–3127 (1998)
- GLASHOW, S. L.: Partial-symmetries of weak interactions. *Nuclear Phys.* 22, 579–588 (1961)
- GOTTSSELIG, M., and QUACK, M.: Steps towards molecular parity violation in axially chiral molecules. I. Theory for allene and 1,3-difluoroallene. *J. Chem. Phys.* 123, 84305–1–84305–11 (2005)
- HARRIS, R. A., and STODOLSKY, L.: Quantum beats in optical-activity and weak interactions. *Phys. Lett. B* 78, 313–317 (1978)
- HASINGER, G.: Ist der Himmel symmetrisch? In: QUACK, M., and HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 167–186 (2016)
- HEGSTRÖM, R. A., REIN, D. W., and SANDARS, P. G. H.: Calculation of the parity non-conserving energy difference between mirror-image molecules. *J. Chem. Phys.* 73, 2329–2341 (1980)
- HENNUM, A. C., HELGAKER, T., and KLOPPER, W.: Parity-violating interaction in H₂O₂ calculated from density-functional theory. *Chem. Phys. Lett.* 354, 274–282 (2002)
- HOLLENSTEIN, H., LUCKHAUS, D., POCHERT, J., QUACK, M., and SEYFANG, G.: Synthesis, structure, high-resolution spectroscopy, and laser chemistry of fluorooxirane and ²H₂-fluorooxirane. *Angew. Chem. Int. Edit.* 36, 140–143 (1997), *Angew. Chem.* 109, 136–140 (1997)
- HON, G., and GOLDSTEIN, B. R.: The double-face of symmetry: A conceptual history. In: QUACK, M., and HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 45–73 (2016)

- HORNÝ, L., and QUACK, M.: Computation of molecular parity violation in view of spectroscopic experiments. In: Proceedings XVIIth International Workshop on Quantum Atomic and Molecular Tunneling in Solids and other Phases, May 31 – June 3, 2015, Beatenberg/Interlaken, Switzerland, 2015a, p. L24 (and to be published)
- HORNÝ, L., and QUACK, M.: Computation of molecular parity violation using the coupled-cluster linear response approach. *Mol. Phys.* *113*, 1768–1779 (2015b)
- HUND, F.: Zur Deutung der Molekelspektren II. *Z. Phys.* *42*, 93–120 (1927a)
- HUND, F.: Zur Deutung der Molekelspektren III. Bemerkungen über das Schwingungs- und Rotationsspektrum bei Molekeln mit mehr als zwei Kernen. *Z. Phys.* *43*, 805–826 (1927b)
- HUND, F.: Die Begreifbarkeit der Natur. *Naturwissenschaften* *44*, 460–463 (1957)
- JANOSCHEK, R.: Theories on the origin of biomolecular homochirality. In: JANOSCHEK, R. (Ed.): *Chirality – From Weak Bosons to the α -Helix*. Chapt. 2, pp. 18–33. Berlin: Springer 1991
- JENNI, P.: The long journey to the Higgs boson and beyond at the Large Hadron Collider (LHC). In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. *412*, 99–117 (2016)
- KABLITZ, A.: Symmetrie als strukturelles Prinzip des Denkens in der Moderne. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. *412*, 241–260 (2016)
- KANT, I.: Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik, die als Wissenschaft wird auftreten können. Riga: Hartknoch 1783
- KAVASMANECK, P. R., and BONNER, W. A.: Adsorption of amino-acid derivatives by D-quartz and L-quartz. *J. Amer. Chem. Soc.* *99*, 44–50 (1977)
- KAWASAKI, T., MATSUMURA, Y., TSUTSUMI, T., SUZUKI, K., ITO, M., and SOAI, K.: Asymmetric autocatalysis triggered by carbon isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) chirality. *Science* *324*, 492–495 (2009)
- KELVIN, W. T.: Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light. Founded on Mr. A. S. HATHAWAY'S Stenographic Report of Twenty Lectures Delivered in Johns Hopkins University, Baltimore, in October 1884: Followed by Twelve Appendices on Allied Subjects. London: C. J. Clay 1904
- KIKUCHI, O., and KIYONAGA, H.: Parity-violating energy shift of helical N-alkanes. *J. Mol. Struct.-Theochem.* *118*, 271–274 (1994)
- KIKUCHI, O., and WANG, H.: Parity-violating energy shift of glycine, alanine, and serine in the zwitterionic forms. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* *63*, 2751–2754 (1990)
- KIKUCHI, O., WANG, H., NAKANO, T., and MORIHASHI, K.: Expansion of Hartree-Fock atomic orbitals by a small number of Gaussian functions. *J. Mol. Struct.-Theochem* *205*, 301–315 (1990)
- KLEINDIENST, P., and WAGNIÈRE, G. H.: Interferometric detection of magnetochiral birefringence. *Chem. Phys. Lett.* *288*, 89–97 (1998)
- KOMPANETS, O. N., KUKUDZHANOV, A. R., LETOKHOV, V. S., and GERVITS, L. L.: Narrow resonances of saturated absorption of asymmetrical molecule CHFCIBr and possibility of weak current detection in molecular physics. *Opt. Commun.* *19*, 414–416 (1976)
- KONDEPUDI, D. K., and NELSON, G. W.: Chiral-symmetry-breaking states and their sensitivity in nonequilibrium chemical-systems. *Physica A* *125*, 465–496 (1984)
- KONDEPUDI, D. K., and NELSON, G. W.: Weak neutral currents and the origin of biomolecular chirality. *Nature* *314*, 438–441 (1985)
- KUHN, H., and WASER, J.: Self organization of matter and the early evolution of life. In: HOPPE, W., LOHMANN, W., MARKL, H., and ZIEGLER, H. (Eds.): *Biophysics*. Berlin: Springer 1983
- LAERDAHL, J. K., and SCHWERDTFEGGER, P.: Fully relativistic ab initio calculations of the energies of chiral molecules including parity-violating weak interactions. *Phys. Rev. A*, *60*, 4439–4453 (1999)
- LAERDAHL, J. K., SCHWERDTFEGGER, P., and QUINEX, H. M.: Theoretical analysis of parity-violating energy differences between the enantiomers of chiral molecules. *Phys. Rev. Lett.* *84*, 3811–3814 (2000a)
- LAERDAHL, J. K., WESENDRUP, R., and SCHWERDTFEGGER, P.: D- or L-alanine: That is the question. *ChemPhys-Chem.* *1*, 60–62 (2000b)
- LAZZERETTI, P., and ZANASI, R.: On the calculation of parity-violating energies in hydrogen peroxide and hydrogen disulphide molecules within the random-phase approximation. *Chem. Phys. Lett.* *279*, 349–354 (1997)
- LEE, T. D., and YANG, C. N.: Question of parity conservation in weak interactions. *Phys. Rev.* *104*, 254–258 (1956)
- LEHN, J.-M.: Toward self-organization and complex matter. *Science* *295*, 2400–2403 (2002)
- LETOKHOV, V. S.: Difference of energy-levels of left and right molecules due to weak interactions. *Phys. Lett. A*, *53*, 275–276 (1975)

- LUISE, P. L.: The Emergence of Life. Cambridge (UK): Cambridge University Press 2006
- MACDERMOTT, A. J., and TRANTER, G. E.: The search for large parity-violating energy differences between enantiomers. *Chem. Phys. Lett.* *163*, 1–4 (1989a)
- MACDERMOTT, A. J., and TRANTER, G. E.: Electroweak bioenantiomeric selection. *Croat. Chem. Acta* *62*, 165–187 (1989b)
- MASON, S. F.: Origins of biomolecular handedness. *Nature* *311*, 19–23 (1984)
- MASON, S. F.: Prebiotic sources of biomolecular handedness. *Chirality* *3*, 223–226 (1991a)
- MASON, S. F.: Chemical Evolution: Origins of the Elements, Molecules and Living Systems. Oxford: Clarendon Press 1991b
- MASON, S. F., and TRANTER, G. E.: The parity-violating energy difference between enantiomeric molecules. *Chem. Phys. Lett.* *94*, 34–37 (1983)
- MASON, S. F., and TRANTER, G. E.: The parity-violating energy difference between enantiomeric molecules. *Mol. Phys.* *53*, 1091–1111 (1984)
- MAUKSCH, M., TSOGOEVA, S. B., MARTYNOVA, I. M., and WEI, S.: Evidence of asymmetric autocatalysis in organocatalytic reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* *46*, 393–396 (2007), *Angew. Chem.* *119*, 397–400 (2007)
- MCBRIDE, J. M.: Prelog Lecture ETH Zurich. (1992)
- MEIERHENRICH, U.: Aminoacids and the Asymmetry of Life. Berlin: Springer 2008
- MERKEL, A.: Rede der Bundeskanzlerin. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst. *Nova Acta Leopoldina NF Nr.* *412*, 21–28 (2016)
- MILTON, R. C. D., MILTON, S. C. F., and KENT, S. B. H.: Total chemical synthesis of a D-enzyme: The enantiomers of HIV-1 protease show demonstration of reciprocal chiral substrate specificity. *Science* *256*, 1445–1448 (1992)
- MISLOW, K.: Absolute asymmetric synthesis: A commentary. *Collect. Czech. Chem. Commun.* *68*, 849–864 (2003)
- MONOD, J.: Le Hasard et la Nécessité – Essai sur la philosophie naturelle de la biologie moderne. Paris: Editions du Seuil 1970
- NICOLIS, G., and PRIGOGINE, I.: Symmetry-breaking and pattern selection in far-from-equilibrium systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* *78*, 659–663 (1981)
- PASTEUR, L. C. R.: Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* *26*, 535–538 (1848)
- PFEIFER, P.: Molecular structure derived from first principles quantum mechanics. In: HINZE, J. (Ed.): Energy, Storage and Redistribution in Molecules. New York: Plenum Press 1980 (1983)
- PIZZARELLO, S.: Chemical evolution and meteorites: An update. *Orig. Life Evol. Biosph.* *34*, 25–34 (2004)
- PIZZARELLO, S.: The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective. *Acc. Chem. Res.* *39*, 231–237 (2006)
- POINCARÉ, H.: La Science et l'Hypothèse. Paris: Ernest Flammarion Editeur 1917 (Engl. Translation: Science and Hypothesis. New York: Dover 1952)
- PRELOG, V.: Chirality in Chemistry. In: Les prix Nobel en 1975. Nobel Lectures 1975. Stockholm: Norstedt & Söner 1976
- PRELOG, V.: My 132 Semesters of Chemistry Studies. Washington, DC: American Chemical Society 1991
- PRENTNER, R., QUACK, M., STOHNER, J., and WILLEKE, M.: Wavepacket dynamics of the axially chiral molecule Cl-O-O-Cl under coherent radiative excitation and including electroweak parity violation. *J. Phys. Chem. A*, *119*, 12805–12822 (2015)
- QUACK, M.: Detailed symmetry selection rules for reactive collisions. *Mol. Phys.* *34*, 477–504 (1977)
- QUACK, M.: On the measurement of the parity violating energy difference between enantiomers. *Chem. Phys. Lett.* *132*, 147–153 (1986)
- QUACK, M.: Structure and dynamics of chiral molecules. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *28*, 571–586 (1989), *Angew. Chem.* *101*, 588–604 (1989)
- QUACK, M.: The role of quantum intramolecular dynamics in unimolecular reactions. *Philos. Trans. Roy. Soc. London, A* *332*, 203–220 (1990)
- QUACK, M.: Molecular quantum dynamics from high-resolution spectroscopy and laser chemistry. *J. Mol. Struct.* *292*, 171–195 (1993a)
- QUACK, M.: Die Symmetrie von Zeit und Raum und ihre Verletzung in molekularen Prozessen. In: Jahrbuch 1990–1992 der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. S. 467–507. Berlin: W. de Gruyter Verlag 1993b
- QUACK, M.: On the measurement of CP-violating energy differences in matter-antimatter enantiomers. *Chem. Phys. Lett.* *231*, 421–428 (1994)

- QUACK, M.: Molecular femtosecond quantum dynamics between less than yoctoseconds and more than days: Experiment and theory. In: MANZ, J., and WÖSTE, L. (Eds.): *Femtosecond Chemistry. Proc. Berlin Conf. Femtosecond Chemistry, Berlin (March 1993)*, Chapt. 27, pp. 781–818. Weinheim: Verlag Chemie 1995a
- QUACK, M.: The symmetries of time and space and their violation in chiral molecules and molecular processes. In: COSTA, G., CALUCCI, G., and GIORGI, M. (Eds.): *Conceptual Tools for Understanding Nature. Proc. 2nd Int. Symp. of Science and Epistemology Seminar, Trieste April 1993*, pp. 172–208. Singapore: World Scientific Publ. 1995b
- QUACK, M.: Intramolekulare Dynamik: Irreversibilität, Zeitumkehrsymmetrie und eine absolute Moleküluhr. In: KÖHLER, W. (Ed.): *Altern und Lebenszeit. Nova Acta Leopoldina NF Bd. 81, Nr. 314*, 137–173 (1999)
- QUACK, M.: Molecules in motion. *Chimia* 55, 753–758 (2001)
- QUACK, M.: How important is parity violation for molecular and biomolecular chirality? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 41, 4618–4630 (2002), *Angew. Chem.* 114, 4812–4825 (2002)
- QUACK, M.: Molecular spectra, reaction dynamics, symmetries and life. *Chimia* 57, 147–160 (2003)
- QUACK, M.: Time and time reversal symmetry in quantum chemical kinetics. In: BRÄNDAS, E. J., and KRYACHKO, E. S. (Eds.): *Fundamental World of Quantum Chemistry. A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin. Vol. 3*, pp. 423–474. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers 2004
- QUACK, M.: Electroweak quantum chemistry and the dynamics of parity violation in chiral molecules. In: NAIDOO, K. J., BRADY, J., FIELD, M. J., GAO, J., and HANN, M. (Eds.): *Modelling Molecular Structure and Reactivity in Biological Systems. Proc. 7th WATOC Congress, Cape Town January 2005*, pp. 3–38. Cambridge: Royal Society of Chemistry 2006
- QUACK, M.: Frontiers in spectroscopy. *Faraday Discuss.* 150, 533–565 (2011a)
- QUACK, M.: Fundamental symmetries and symmetry violations from high resolution spectroscopy. In: QUACK, M., and MERKT, F. (Eds.): *Handbook of High Resolution Spectroscopy. Vol. 1*, Chapt. 18, pp. 659–722. Chichester (New York, USA): John Wiley & Sons, Ltd. 2011b
- QUACK, M.: Die Asymmetrie des Lebens und die Symmetrieverletzungen der Physik: Molekulare Paritätsverletzung und Chiralität. In: AL-SHAMERY, K. (Ed.): *Moleküle aus dem All? Kap. 12*, S. 277–310. Weinheim: Wiley-VCH 2011c
- QUACK, M.: Molecular parity violation and chirality: The asymmetry of life and the symmetry violations of physics. In: NISHIKAWA, K., MARUANI, J., BRÄNDAS, E., DELGADO-BARRIO, G., and PRECUCU, P. (Eds.): *Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications. Proc. of QSCP XVI, Kanazawa 11 to 17 September 2011*, Chapt. 3, pp. 47–76. Dordrecht: Springer Science 2012
- QUACK, M.: The concept of law and models in chemistry. *Eur. Rev.* 22, S50–S86 (2014a)
- QUACK, M.: On biomolecular homochirality as a quasi-fossil of the evolution of life. *Adv. Chem. Phys.* 157, 249–290 (2014b)
- QUACK, M.: Wie kommt das Neue in die Naturwissenschaft? (Schriftliche Fassung des Vortrages vom 15. Juni 2015). Debatte 15: „Zuviel Mainstream oder: Wie kommt das Neue in die Wissenschaft?“. *Präsident der BBAW* (Hrsg.): Streitgespräche in den Wissenschaftlichen Sitzungen der Versammlung der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften, 5. Juni 2015 und 27. Nov. 2015. Heft 15, 29–58 (Hrsg. 2015a)
- QUACK, M.: Die Spiegelsymmetrie des Raumes und die Chiralität in Chemie, Physik, und in der biologischen Evolution. [Abstract]. In: HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412*, [Vorabdruck] 19, (2015b)
- QUACK, M., and STOHNER, J.: Influence of parity violating weak nuclear potentials on vibrational and rotational frequencies in chiral molecules. *Phys. Rev. Lett.* 84, 3807–3810 (2000a)
- QUACK, M., and STOHNER, J.: How do parity violating weak nuclear interactions influence rovibrational frequencies in chiral molecules? *Z. Phys. Chemie* 214, 675–703 (2000b)
- QUACK, M., and STOHNER, J.: Molecular chirality and the fundamental symmetries of physics: Influence of parity violation on rovibrational frequencies and thermodynamic properties. *Chirality* 13, 745–753 (2001) (Erratum: *Chirality* 15, 375, 376 [2003])
- QUACK, M., and STOHNER, J.: Combined multidimensional anharmonic and parity violating effects in CD-BrCIF. *J. Chem. Phys.* 119, 11228–11240 (2003)
- QUACK, M., and STOHNER, J.: Parity violation in chiral molecules. *Chimia* 59, 530–538 (2005) (Erratum for printer's errors. *Chimia* 59, 712 [2005])
- QUACK, M., STOHNER, J., and WILLEKE, M.: High-resolution spectroscopic studies and theory of parity violation in chiral molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59, 741–769 (2008)
- QUACK, M., and WILLEKE, M.: Stereomutation tunneling switching dynamics and parity violation in chlorineperoxide Cl-O-O-Cl. *J. Phys. Chem. A* 110, 3338–3348 (2006)

- REIN, D. W.: Some remarks on parity violating effects of intramolecular interactions. *J. Mol. Evol.* *4*, 15–22 (1974)
- REIN, D. W., HEGSTRÖM, R. A., and SANDARS, P. G. H.: Parity non-conserving energy difference between mirror-image molecules. *Phys. Lett. A* *71*, 499–502 (1979)
- SALAM, A.: Weak and electromagnetic interactions. In: SVARTHOLM, N. (Ed.): *Elementary Particle Theory: Relativistic Groups and Analyticity*. Proc. of the 8th Nobel Symposium held May 19–25, 1968 at Aspenäs-gården, Lerum, in the county of Älvsborg, Sweden; pp. 367–377. Stockholm: Almqvist & Wiksell 1968
- SALAM, A.: The role of chirality in the origin of life. *J. Mol. Evol.* *33*, 105–113 (1991)
- SALAM, A.: Chirality, phase-transitions and their induction in amino-acids. *Phys. Lett. B* *288*, 153–160 (1992)
- SALAM, A.: Biological macromolecules and the phase transitions they bring about. In: COSTA, G., CALUCCI, G., and GIORGI, M. (Eds.): *Conceptual Tools for Understanding Nature*. Proc. 2nd Intl. Symp. of Science and Epistemology Seminar, Trieste 1993; pp. 209–220. Singapore: World Scientific Publ. 1995
- SCHMUTZER, E.: *Symmetrien und Erhaltungssätze der Physik*. Berlin: Akademie-Verlag 1972
- SCHNELL, M., and KÜPPER, J.: Tailored molecular samples for precision spectroscopy experiments. *Faraday Discuss.* *150*, 33–49 (2011)
- SCHOPE, J. W.: *Cradle of Life*. Princeton N. J.: Princeton University Press 1999
- SCHOPPER, H.: Circular polarization of gamma-rays – Further proof for parity failure in beta-decay. *Phil. Mag.* *2*, 710–713 (1957a)
- SCHOPPER, H.: Die elastische Streuung von Gamma-Strahlen bei kleinen Streuwinkeln. *Z. Phys.* *147*, 253–260 (1957b)
- SCHWERDTFEGER, P., SAUE, T., VAN STRALEN, J. N. P., and VISSCHER, L.: Relativistic second-order many-body and density-functional theory for the parity-violation contribution to the C-F stretching mode in CHFClBr. *Phys. Rev. A* *71*, 012103 (2005)
- SCHWILLE, P.: Biologische Selbstorganisation im Reagenzglas – ein Weg zur künstlichen Zelle? In: HACKER, J., und HECKER, M. (Hrsg.): *Was ist Leben?* Nova Acta Leopoldina NF Bd. *116*, Nr. 394, 119–130 (2012)
- SCHWILLE, P.: Symmetriebrechung und Musterbildung in minimalen biologischen Systemen. [Abstract]. In: HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. *412*, [Vorabdruck], 23 (2015)
- SHABAEV, V. M., PACHUCKI, K., TUPITSYN, I. I., and YEROKHIN, V. A.: QED corrections to the parity-nonconserving $6s-7s$ amplitude in ^{133}Cs . *Phys. Rev. Lett.* *94*, 213002 (2005)
- SHECHTMAN, D.: Quasi-periodic materials – A paradigm shift in crystallography [Abstract]. In: HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. *412*, [Vorabdruck], 40 (2015)
- SIEGEL, J. S.: Homochiral imperative of molecular evolution. *Chirality* *10*, 24–27 (1998)
- SOAI, K., OSANAI, S., KADOWAKI, K., YONEKUBO, S., SHIBATA, T., and SATO, I.: d- and l-quartz-promoted highly enantioselective synthesis of a chiral organic compound. *J. Amer. Chem. Soc.* *121*, 11235–11236 (1999)
- SOAI, K., SHIBATA, T., MORIOKA, H., and CHOJI, K.: Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule. *Nature* *378*, 767, 768 (1995)
- STOHNER, J., BEIL, A., HOLLENSTEIN, H., MONTI, O. L. A., and QUACK, M.: On the influence of parity violating weak nuclear potentials on vibrational and rotational frequencies in chiral molecules. In: 37th IUPAC Congress, *Frontiers in Chemistry: Molecular Basis of the Life Sciences*, 27th GDCh General Meeting Berlin, Germany, August 14–19, 1999; p. 525. Gesellschaft Deutscher Chemiker 1999
- SZABO-NAGY, A., and KESZTHELYI, L.: Demonstration of the parity-violating energy difference between enantiomers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* *96*, 4252–4255 (1999)
- 'T HOOFT, G.: Nobel lecture: A confrontation with infinity. *Rev. Mod. Phys.* *72*, 333–339 (2000)
- TOKUNAGA, S. K., STOEFFLER, C., AUGUSTE, F., SHELKOVNIKOV, A., DAUSSY, C., AMY-KLEIN, A., CHARDONNET, C., and DARQUIÉ, B.: Probing weak force-induced parity violation by high-resolution mid-infrared molecular spectroscopy. *Mol. Phys.* *111*, 2363–2373 (2013)
- TSIGUTKIN, K., DOUNAS-FRAZER, D., FAMILY, A., STALNAKER, J. E., YASHCHUK, V. V., and BUDKER, D.: Observation of a large atomic parity violation effect in ytterbium. *Phys. Rev. Lett.* *103*, 071601 (2009)
- VAN'T HOFF, J. H.: *La chimie dans l'espace*. Rotterdam: Bazendijk 1887 (Nachdruck mit Kommentar in BOURGOIS, C. (Ed.): *Sur la dissymétrie moléculaire*; pp. 109–222. Paris: Coll. Epistème Paris 1986)
- VAN'T HOFF, J. H.: *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie: Die chemische Statik*. Heft 2. Braunschweig: Vieweg 1899
- VAN'T HOFF, J. H.: *Die Lagerung der Atome im Raum*. 3. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1908
- VELTMAN, M. J. G.: Nobel lecture: From weak interactions to gravitation. *Rev. Mod. Phys.* *72*, 341–349 (2000)
- VESTER, F., ULBRICHT, T. L. V., und KRAUCH, H.: Optische Aktivität und die Paritätsverletzung im Beta-Zerfall. *Naturwissenschaften* *46*, 68 (1959)

- VIEDMA, C.: Chiral symmetry breaking and complete chiral purity by thermodynamic-kinetic feedback near equilibrium: Implications for the origin of biochirality. *Astrobiology* 7, 312–319 (2007)
- VOET, D., und VOET, J. G.: *Biochemie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 1992
- WEINBERG, S.: A model of leptons. *Phys. Rev. Lett.* 19, 1264–1266 (1967)
- WERNER, S.: Krebsentstehung als überschießende Wundheilung: Verlust einer wichtigen Balance. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 231–239 (2016)
- WIENHARD, A.: Geometrie durch Symmetrie. In: QUACK, M., und HACKER, J. (Hrsg.): *Symmetrie und Asymmetrie in Wissenschaft und Kunst*. Nova Acta Leopoldina NF Nr. 412, 261–275 (2016)
- WU, C. S., AMBLER, E., HAYWARD, R. W., HOPPES, D. D., and HUDSON, R. P.: Experimental test of parity conservation in beta decay. *Phys. Rev.* 105, 1413–1415 (1957)
- YAMAGATA, Y.: A hypothesis for the asymmetric appearance of biomolecules on earth. *J. Theor. Biol.* 11, 495–498 (1966)
- ZELDOVICH, Y. B.: Parity nonconservation in the 1st order in the weak-interaction constant in electron scattering and other effects. *Soviet Physics JETP-USSR* 9, 682–683 (1959)
- ZELDOVICH, B. Y., SAAKYAN, D. B., and SOBELMAN, II: Energy difference between right-hand and left-hand molecules, due to parity nonconservation in weak interactions of electrons with nuclei. *JETP Lett.* 25, 94–97 (1977)
- ZEPIK, H., SHAVIT, E., TANG, M., JENSEN, T. R., KJAER, K., BOLBACH, G., LEISEROWITZ, L., WEISSBUCH, I., and LAHAV, M.: Chiral amplification of oligopeptides in two-dimensional crystalline self-assemblies on water. *Science* 295, 1266–1269 (2002)

Prof. Dr. Martin QUACK
ETH Zürich
Laboratorium für Physikalische Chemie
CH-8093 Zürich
Schweiz
Tel.: +41 44 6324421
Fax: +41 44 6321021
E-Mail: martin@quack.ch