

*Estadía del Dr. Agustín Aucaer en el Instituto de Física de Partículas y Gravedad “Van Swinderen”*

*Universidad de Groningen (Países Bajos)*

La ley de no conservación de paridad (PNC, por sus siglas inglesas) establece que la simetría espacial de la naturaleza, para los fenómenos físicos conocidos, se rompe debido a la existencia de interacciones nucleares débiles. Cuando esta ley se aplica a sistemas moleculares, las fuerzas electromagnéticas también juegan un rol importante. La teoría de interacciones electrodebiles indica que el intercambio de bosones  $Z^0$  entre electrones y núcleos debe causar un desdoblamiento de energía electrónica entre los dos enantiómeros de una molécula quiral, debido a efectos de PNC.

La violación de paridad fue predicha por primera vez por Lee y Yang en 1956 [1], y confirmada inmediatamente por dos experimentos hechos en paralelo en el área de la física nuclear [2,3]. Unos meses más tarde, Lee y Yang recibieron el Premio Nobel en Física de 1957. A partir de la década de 1970, se ha intentado averiguar si los sistemas atómicos también exhiben efectos de violación de paridad, y muchos grupos de investigación han confirmado la existencia de PNC en átomos, realizando mediciones en diferentes elementos [4,5]. En particular, la violación de paridad fue detectada en Cesio en el año 1997, y luego otros experimentos se han concentrado en estudiar otros átomos como Tl, Pb, Bi y Yb.

Estos resultados también confirman el éxito del Modelo Estándar de física de partículas, que unifica las fuerzas electromagnéticas con la nucleares débiles. Es esperable, además, observar efectos de violación de paridad en sistemas más complejos, como moléculas quirales, donde se puede predecir que las interacciones débiles entre los electrones y los quarks dentro de los núcleos deberían dar lugar a una diferencia de energía entre los dos enantiómeros [6]. Esta diferencia de energía sería muy pequeña, de acuerdo a los estudios teóricos realizados hasta el momento, pero podría tener un profundo impacto en nuestro entendimiento de los orígenes de la vida. Una de las más grandes preguntas no resueltas en biología es la emergencia de la biohomoquiralidad: los “ladrillos” más importantes que se necesitan para construir todos los sistemas biológicos conocidos, como los aminoácidos y azúcares, aparecen en la naturaleza sólo en forma de uno de los enantiómeros (azúcares tipo-D y aminoácidos tipo-L), mientras que el otro enantiómero es biológicamente incompatible.

La violación de paridad a nivel molecular puede ayudar a explicar el origen de la biohomoquiralidad: debido a las diferencias energéticas originadas en efectos de violación de paridad, los enantiómeros de menor energía estarían presentes en un pequeño exceso en una mezcla en equilibrio. Amplificado este fenómeno en el tiempo, esto podría llevar al dominio de un enantiómero sobre el otro [7-9]. Aún cuando esta hipótesis es fuente de fuertes debates [10,11], no deja de sugerir una fuerte motivación para investigar efectos de violación de paridad en moléculas quirales, al mismo tiempo que abre una perspectiva de emplear mediciones precisas de estos efectos como una prueba rigurosa de las predicciones del Modelo Estándar, y de búsquedas de materia oscura en el Universo [12-14].

Sin embargo, a pesar del sólido sustrato teórico y la enorme importancia potencial, hasta el momento no se han observado efectos de violación de paridad en moléculas. La diminuta magnitud que se espera tengan estos efectos requiere una sensibilidad experimental extremadamente alta, y hace que estas mediciones sean enormemente desafiantes. A lo largo de las últimas cinco décadas, se han propuesto varios métodos para observar efectos de no conservación de la paridad en moléculas quirales: (i) la comparación de frecuencias de transición en espectros de enantiómeros quirales, por medio de espectroscopías de microondas, infrarroja y Mössbauer; (ii) la observación de actividad óptica dependiente del tiempo en moléculas quirales; y (iii) el uso de técnicas de interferencia Stark en moléculas diatómicas (en [12, 13, 15] se pueden encontrar excelentes resúmenes de estos esfuerzos experimentales y teóricos). Sin embargo, a pesar de todos estos intentos aún no se han logrado medir efectos de violación de paridad en sistemas moleculares. Los únicos experimentos hechos hasta el momento para obtener estrictos límites superiores de efectos de violación de paridad en moléculas quirales fueron realizados en el “Laboratoire de Physique des Lasers (LPL)” en París [16, 17].

Un método alternativo para observar efectos de violación de paridad molecular es el uso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Con esta técnica, sería posible detectar diferencias en el corrimiento químico de un núcleo en los dos enantiómeros de una molécula quiral. En los experimentos de RMN, despreciando los efectos de no conservación de paridad, se espera observar idénticos corrimientos químicos para ambos enantiómeros. Sin embargo, si las contribuciones de violación de paridad son consideradas en el Hamiltoniano electrónico, el corrimiento químico de este núcleo ya no será el mismo en las dos moléculas.

Del mismo modo, así como estas interacciones electro débiles contribuyen al corrimiento químico (y por tanto, al apantallamiento magnético nuclear), también contribuirán al tensor de acoplamiento indirecto  $J$ , y al tensor de acoplamiento spin-rotación [18]. En todas estas propiedades, sería posible observar desdoblamientos de frecuencias para un núcleo en los dos enantiómeros de una molécula quiral. Las herramientas computacionales necesarias para realizar cálculos de contribuciones de PNC en apantallamientos de RMN están disponibles, y existen muchas investigaciones sobre estas contribuciones, enfocadas sobre todo en pequeños sistemas de prueba, y no en moléculas reales que puedan estudiarse en un laboratorio [19-26].

Siguiendo las sugerencias de Bouchiat, quien advirtió que las búsquedas experimentales de efectos de violación de paridad en sistemas moleculares podrían resultar en las primeras observaciones de fuerzas que producen violación de paridad en sistemas estáticos [4], es que abordamos el Proyecto de Investigación en que se enmarca mi estadía en el Instituto de Física de Partículas y Gravedad “Van Swinderen” de la Universidad de Groningen. Nuestros estudios se concentran específicamente en el análisis de efectos de no conservación de paridad en un contexto relativista de cuatro-componentes en uno de los parámetros antes mencionados: el tensor de spin-rotación.

Recientemente, he publicado un artículo en colaboración con la Prof. Anastasia Borschevsky (Groningen), en el que hemos estudiado el rol de los efectos de no conservación de paridad en tensores de spin-rotación relativistas [27]. Allí hemos derivado el primer formalismo teórico para describir estas contribuciones, partiendo de la teoría relativista de Dirac, y luego hemos aplicado esta teoría para realizar la correspondiente implementación computacional en el código DIRAC [28,29], del que soy desarrollador. De este modo, hemos obtenido los primeros resultados teóricos de efectos de violación de paridad en tensores de spin-rotación mediante cálculos basados en el formalismo de cuatro componentes (completamente relativistas) que parte de la formulación Hamiltoniana de Dirac. En aquel trabajo hemos analizado los núcleos  $X$  (con  $X = O, S, Se, Te$  y  $Po$ ) en la serie de moléculas  $H_2X_2$ , llevando a cabo un extenso estudio computacional. Este desarrollo teórico, junto con la implementación computacional, abren un nuevo terreno para la búsqueda de efectos de PNC en propiedades de RMN y de espectroscopía de microondas.

Durante mi estadía en Groningen, realizamos una búsqueda exhaustiva de sistemas moleculares donde las contribuciones de violación de paridad en tensores de spin-rotación son mayores a aquellas encontradas en los estudios previos. Las moléculas estudiadas durante esta estadía (de la serie  $NWXYZ$ , con  $X, Y, Z = H, F, Cl, Br$  y  $I$ ) nos han permitido examinar efectos de estructura electrónica, sustituyentes y otras características moleculares que influyen en la magnitud de los efectos de PNC, como la relatividad y la correlación electrónica. Estas investigaciones nos brindan un valioso conjunto de herramientas y descriptores prácticos para la búsqueda de moléculas adecuadas, es decir con óptima sensibilidad para la detección experimental de efectos de no conservación de paridad.

## Referencias

- [1] T. Lee and C. Yang, Question of parity conservation in weak interactions, *Phys. Rev.* 104, 254 (1956).
- [2] C.-S. Wu, E. Ambler, R. Hayward, D. Hoppes, and R. Hudson, Experimental test of parity conservation in beta decay, *Phys. Rev.* 105, 1413 (1957).
- [3] R. L. Garwin, L. M. Lederman, and M. Weinrich, Observations of the failure of conservation of parity and charge conjugation in meson decays: the magnetic moment of the free muon, *Phys. Rev.* 105, 1415 (1957).
- [4] M.-A. Bouchiat, Atomic parity violation: Early days, present results, prospects, *Il Nuovo Cimento C* 35, 78 (2012).
- [5] M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, Derek F. Jackson Kimball, A. Derevianko, and Charles W. Clark, Search for new physics with atoms and molecules, *Rev. Mod. Phys.* 90, 025008 (2018).
- [6] V.S. Letokhov, On difference of energy levels of left and right molecules due to weak interactions, *Phys. Lett. A* 53, 275 (1975).
- [7] Y. Yamagata, A hypothesis for the asymmetric appearance of biomolecules on Earth, *J. Theor. Biol.* 11, 495 (1966).
- [8] S. Mason, Origins of biomolecular handedness, *Nature* 311, 19 (1984).
- [9] G. Tranter, Parity-violating energy differences of chiral minerals and the origin of biomolecular homochirality, *Nature* 318, 172 (1985).
- [10] R. Wesendrup, J. K. Laerdahl, R. N. Compton, and P. Schwerdtfeger, Biomolecular Homochirality and Electroweak Interactions. I. The Yamagata Hypothesis, *J. Phys. Chem. A* 107, 6668 (2003).
- [11] M. Quack, How Important is Parity Violation for Molecular and Biomolecular Chirality? *Angew. Chem.* 41, 4618 (2002).
- [12] P. Schwerdtfeger, The search for parity violation in chiral molecules, in *Computational Spectroscopy* (Wiley-VCH Verlag) Chap. 7, p. 201 (2010).
- [13] R. Berger and J. Stohner, Parity violation, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 9, e1396 (2019).
- [14] K. Gaul, M. G. Kozlov, T. A. Isaev, and R. Berger, Chiral Molecules as Sensitive Probes for Direct Detection of P-Odd Cosmic Fields, *Phys. Rev. Lett.* 125, 123004 (2020).
- [15] M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, High-resolution spectroscopic studies and theory of parity violation in chiral molecules, *Annu Rev. Phys. Chem.* 59, 741 (2008).
- [16] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. Nguyen, C. J. Borde, and C. Chardonnet, Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of achiral molecule by laser spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1554 (1999).
- [17] M. Ziskind, C. Daussy, T. Marrel, and C. Chardonnet, Improved sensitivity in the search for a parity-violating energy difference in the vibrational spectrum of the enantiomers of CHFCIBr, *Eur. Phys. J. D* 20, 219 (2002).
- [18] I. A. Aucar, S. S. Gomez, M. C. Ruiz de Azúa, and C. G. Giribet, Theoretical study of the nuclear spin-molecular rotation coupling for relativistic electrons and non-relativistic nuclei, *J. Chem. Phys.* 136, 204119 (2012).
- [19] A. Soncini, F. Faglioni, and P. Lazzeretti, Parity-violating contributions to nuclear magnetic shielding, *Phys. Rev. A* 68, 033402 (2003).
- [20] G. Laubender and R. Berger, Ab Initio Calculation of Parity-Violating Chemical Shifts in NMR Spectra of Chiral Molecules, *Chem. Phys. Chem.* 4, 395 (2003).
- [21] V. Weijs, P. Manninen, and J. Vaara, Perturbational calculations of parity-violating effects in nuclear-magnetic-resonance parameters, *J. Chem. Phys.* 123, 054501 (2005).
- [22] G. Laubender and R. Berger, Electroweak quantum chemistry for nuclear-magnetic-resonance-shielding constants: Impact of electron correlation, *Phys. Rev. A* 74, 032105 (2006).
- [23] R. Bast, P. Schwerdtfeger, and T. Saue, Parity nonconservation contribution to the nuclear magnetic resonance shielding constants of chiral molecules: A four-component relativistic study. *J. Chem. Phys.* 125, 064504 (2006).
- [24] V. Weijs, R. Bast, P. Manninen, T. Saue, J. Vaara, Methodological aspects in the calculation of parity-violating effects in nuclear magnetic resonance parameters, *J. Chem. Phys.* 125, 30791 (2007).
- [25] Nahrwold and R. Berger, Zeroth order regular approximation approach to parity violating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.* 130, 214101 (2009).
- [26] S. Nahrwold, R. Berger, and P. Schwerdtfeger, Parity violation in nuclear magnetic resonance frequencies of chiral tetrahedral tungsten complexes NXYZ (X, Y, Z = H, F, Cl, Br or I), *J. Chem. Phys.* 140, 024305 (2014).
- [27] **I. A. Aucar** and A. Borschevsky, Relativistic study of parity-violating nuclear spin-rotation tensors, *J. Chem. Phys.* 155, 134307 (2021).
- [28] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC22 (2022), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, A. S. P. Gomes, T. Saue and L. Visscher, with contributions from **I. A. Aucar**, V. Bakken,

C. Chibueze, J. Creutzberg, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, L. Halbert, E. D. Hedegård, T. Helgaker, B. Helmich-Paris, J. Henriksson, M. van Horn, M. Iliáš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J. K. Lærdahl, C. V. Larsen, Y.S. Lee, N. H. List, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Papadopoulos, Y.C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, J. V. Pototschnig, R. Di Remigio, M. Repisky, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, B. Senjean, A. Shee, J. Sikkema, A. Sunaga, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, M. L. Vidal, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto and X. Yuan (available at <http://www.diracprogram.org>).

[29] T. Saue, R. Bast, A. S. P. Gomes, H. J. Aa. Jensen, L. Visscher, **I. A. Aucar**, R. Di Remigio, K. G. Dyall, E. Eliav, E. Fasshauer, T. Fleig, L. H., E. D. Hedegård, B. Helmich-Paris, M. Iliáš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, J. K. Laerdahl, M. L. Vidal, M. K. Nayak, M. Olejniczak, J. M. H. Olsen, M. Pernpointner, B. Senjean, A. Shee, A. Sunaga, and J. N. P. van Stralen, The DIRAC code for relativistic molecular calculations, *J. Chem. Phys.* 152, 204104 (2020).