



EFS Täppisteaduste suvekool
18.-20. juuni 2010 Pärleseljal

Kvantbioloogia “tondimaailm”

Arvi Freiberg

TÜ Füüsika Instituut

TÜ Molekulaar- ja Rakubioloogia Instituut



Õiendus pealkirja asjas

- Pealkiri on tõlkelaen aadressilt:
<http://www.hplusmagazine.com/articles/bio/spooky-world-quantum-biology>
- Vihje Einstein-Rosen-Podolsky kvant-vastastikmõjude mittelokaalsuse paradoksile (1935)



Millest jutt?

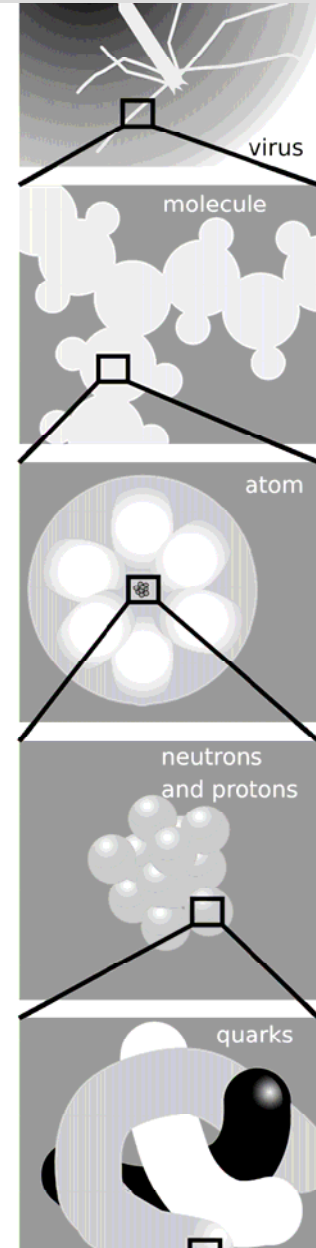
- Motivatsioon: Miks selline teema?
- Enne sõtta minemist tuleb vaenlast tundma õppida: Kvantfüüsika erijooni
- Pro/con argumente elu kvantfüüsikalise päritolu kohta
- “Lihtne” näide meie endi otsingutest kvant/klassikalise füüsika piirimal
- Füüsikainstituudi biofüüsika labor



Miks selline teema?

- Bioloogia on
 - suur
 - soe
 - märg
 - mürarikas
- Kvantefektid avalduvad
 - mikromastaapides
 - absoluutse 0 lähedastel temperatuuridel
 - kui energiakvandid on suured võrreldes $k_B T$
 - gaasides ja tahkistes, kuid reeglina vedelikes mitte

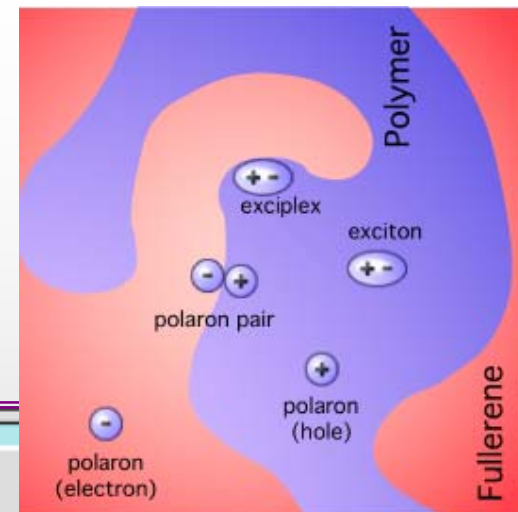
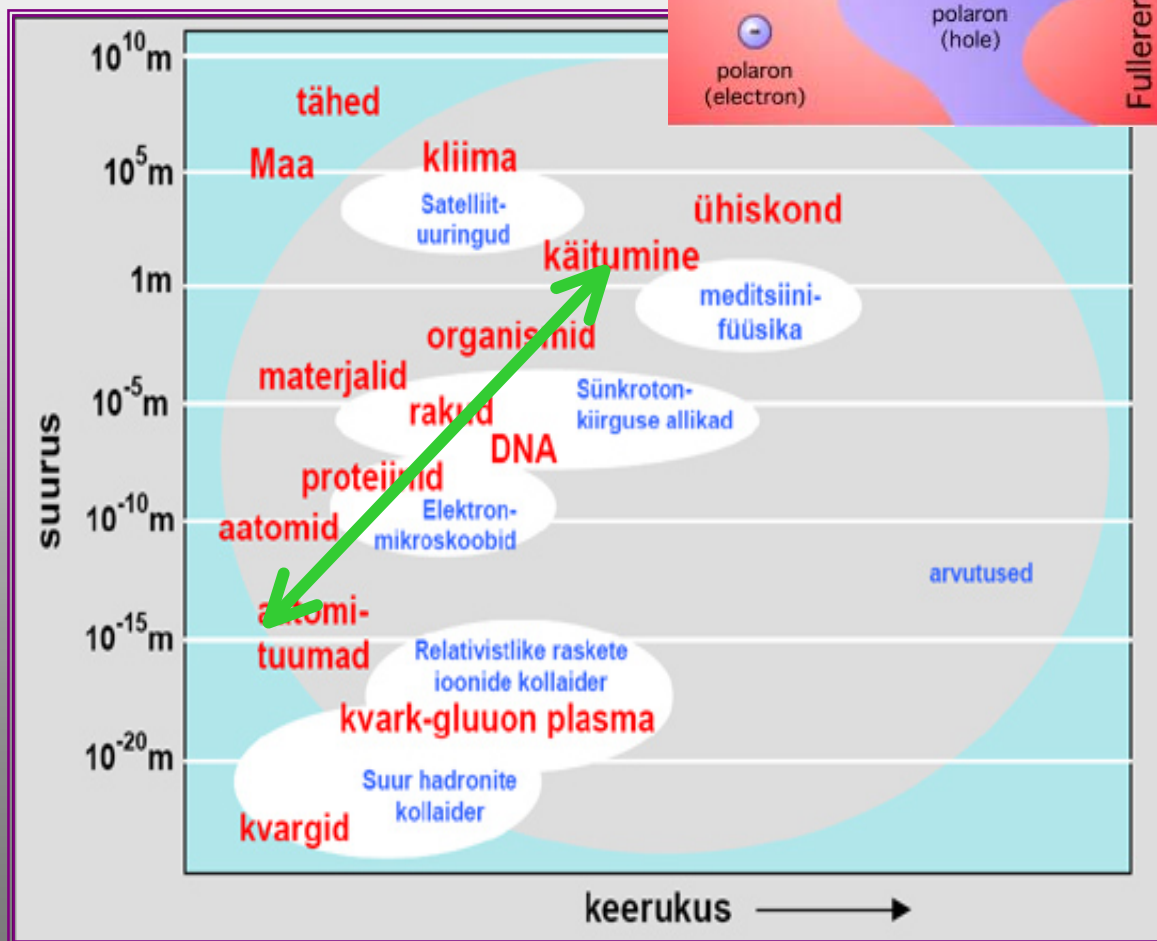
Bioloogia



Füüsika

Suur pilt

- See G. W. Bushi teadusnõuniku J. Marburgeri joonisel põhinev graafik võrdleb erinevaid teadusvaldkondi skaalal suurus-suhteline keerukus
- Tegelikult on valdkondade piirid üsna ähmased ja eri valdkonnad kohati kattuvad
 - biokeemia
 - bioloogiline füüsika





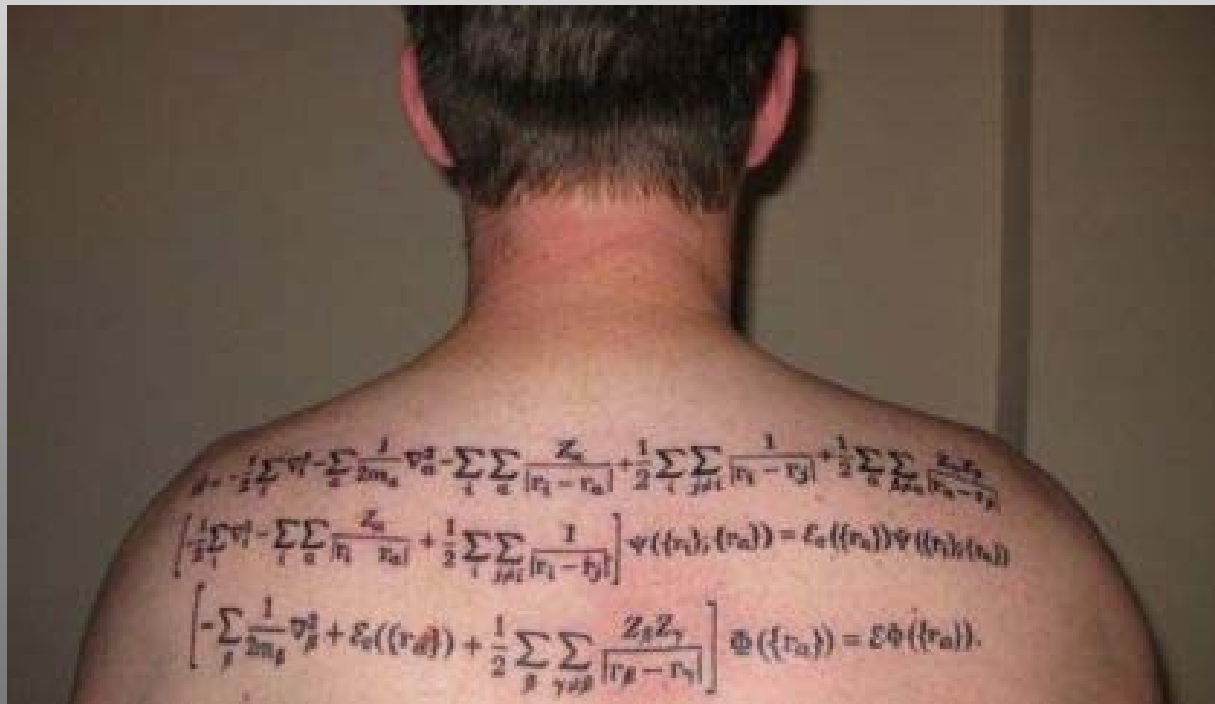
Motivatsioon

- Elu (ja bioloogia kui elusainet uuriva teaduse) olemust pole puhtalt klassikaliste mudelitega õnnestunud rahuldavalt seletada
- Kõrgemal organisatsioonilisel tasandil ilmnevad **kvalitatiivselt uued omadused** (*emerging properties*), mida pole võimalik madalama taseme seaduspärasustest otse tuletada
 - Keeruliste organismide kujunemine ühestainsast rakust (inimesel $\sim 10^{13}$ rakku, $\sim 10^9$ aminohapet rakus)
 - Elu ja teadvuse tekkimine algsest elutus Universumis
- **Põhimõtteline küsimus:**
Kas elu seadused (kui need peaks kunagi leitama) tulevad klassikalisest või kvantfüüsikast?



Teema on igatahes pop

Joe, kelle seljalt sellise tätoveeringu leiab, on ametilt biokeemik ja molekulaar-biofüüsik





Argumente elu kvantfüüsikaline olemuse kohta

- Maailm lihtsalt **on** kvantmehhaaniline. Kvantteooria on fundamentaalne mudel, klassikaline füüsika vaid selle lähendus parameetrite valitud piirkonnas
- Elu/bioloogia on molekulaarne. Molekulide keemia allub kvantmehhaanilistele printsiipidele nagu Pauli tõrjutusprintsiip, Heisenbergi määramatus jne
- Darwini/Mendeli päritavuse alus geneetiline kood on **diskreetne** (valkude aminohapped kodeeritakse nuklotiidide triplettidena). Diskreetsus on kvantfüüsika “näpujälgi”
- Valke kui elu ehituskive eristavad konformatsioonilised fluktuatsioonid erinevates ajadiapsoonides
- Selle funktsionaalse dünaamika aluseks on nõrgad kvantmehhaanilised Londoni jõud (tugevad kulonilised jõud taanduvad väidetavalt välja)
- Samad jõud juhivad selliseid elutähtsaid protsesse nagu immuunreaktsioonid, rakkude jagunemine jne
- **Järeldus: Kvantmehhaanika on seega paratamatult elu masinavärgi loomulik osa**



Vastuväiteid



- Bioloogia on
 - *warm*
 - *wet*
 - *noisy*
- Dekoherentsi aeg isegi tsütoskeletoni hästiorganiseeritud mikrotuubulites on $\sim 10^{-20}$ s
- Ülalmainitud valkude konformatsiooniline dünaamika on hästi seletatav klassikalise füüsikaga
- Kvantmehhaanika pole siiani andnud midagi **kvalitatiivselt** uut bioloogia molekulaarsetest mehhanismidest arusaamiseks
 - **Kvantitatiivses** mõttes on kvantmehhaanika siiski väga kasulikuks osutunud, võimaldades jõudude/mõjude täpset väljarehkendamist

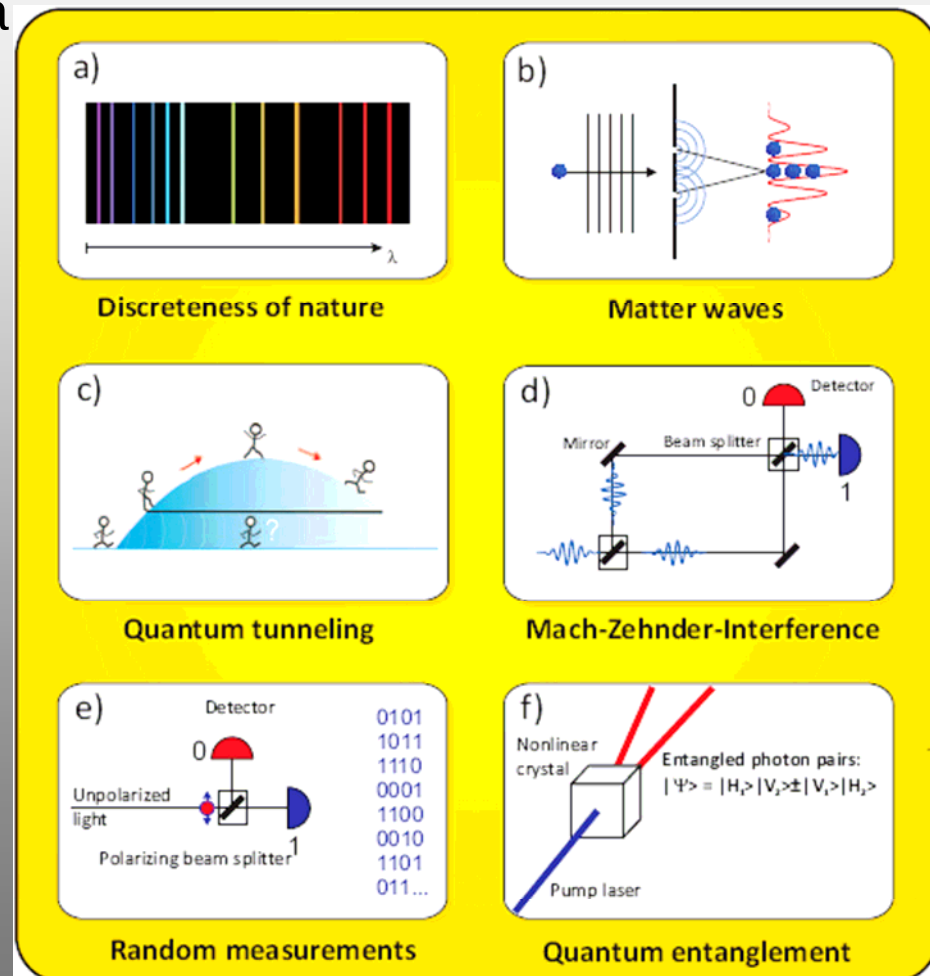


Lootus sureb viimasena

- Kõrgtemperatuursete ülijuhtide olemasolu tõestab, et kollektiivsed kvantnähtused “elavad üle” suhteliselt kõrgeid temperatuure
- Väide, et kvantefektid avalduvad vaid suurte energiatega võrreldes kT -ga, võib lihtsalt ekslik olla
- Väljapakutud pääseteed (seni katselise tõestuseta)
 - Biosüsteemide eriline arhitektuur võib keskkonna mõju ekraaneerida (*decoherence-free subspaces*)
 - Avatud, kaugel termodünaamilisest tasakaalust olevad, biosüsteemid võivad tavapärasest erinevalt käituda
 - Biosüsteemides toimib spontaanne vigade parandus

Kvantfüüsika “näpujälgi”

- **Diskreetsus:** Piiratud liikumisega kvantsüsteemi energia on diskreetne. Kvantmehhaanika on oma olemuselt digitaalne
- **Superpositsiooniprintsiip:** Üksteist välistavate olekute koosseksistents
- **Laine-osake dualism:** Mateerialained
- Osakeste kvant-tunneleerumine
- **Dualism kvant-juhuslikkusse ja determinismi vahel:** Kvantüsteemi mõõtmise tulemus on tõenäosuslik (objektiivne reaalsus või subjektiivselt puudulik teave maailma kohta?)





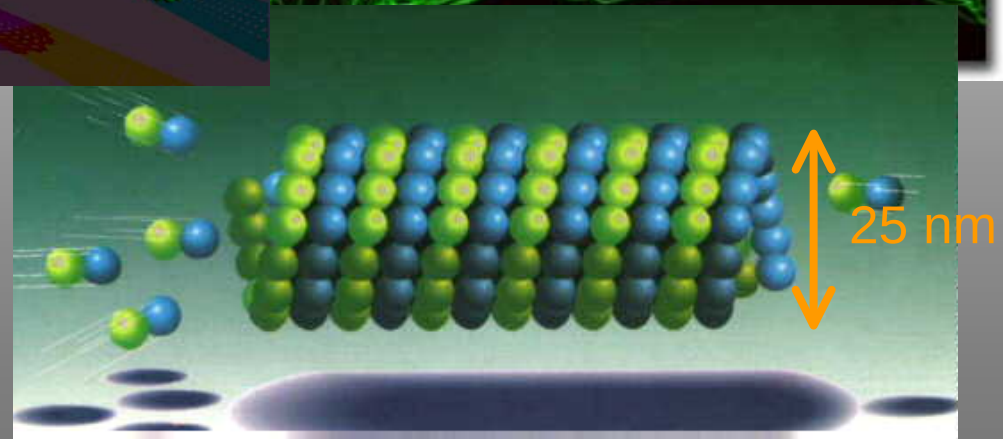
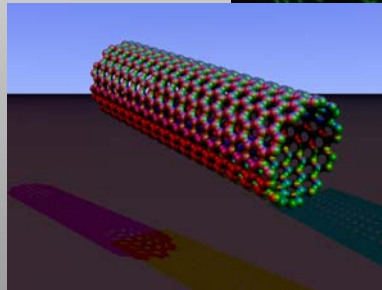
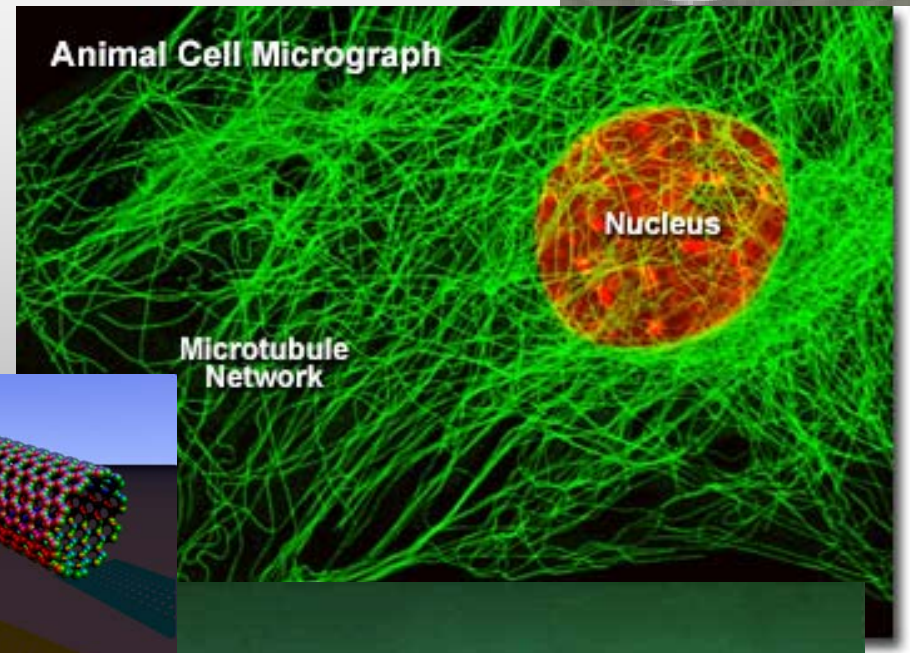
Mittetriviaalsed kvantnähtused

- Põimunus/sassis (*entangled*) olekud
 - Termin Schrödingerilt 1935
 - Sassis olekud on superpositsiooniprintsiibi järelm, kui osakesi on rohkem kui üks
 - Sassis olekutel puudub klassikaline analoog
 - Mõõtmisel sassis olekud taanduvad klassikalisteks olekuteks
- Sassis olekutega seonduvad sellised nähtused nagu
 - Kvant-mittelokaalsus
 - Kvant-teleportatsioon
 - Lainefunktsioonide suur raadius tähendab, et esineb väike, kuid 0-st erinev tõenäosus, et ühel päeval ärkate üles hoopis teisel planeedil kauges galaktikas
 - Kvant-krüptograafia
 - Kvant-arvutid
 - Ülitihe infopakkimine

Kvantarvutavad mikrotoubulid?



- Stuart Hameroff & Roger Penrose'i hüpotees (~1990): Teadvuse toimimise aluseks on ajurakkude mikrotoubulites toimuvad "kvantarvutused"
- Kriitika (Max Tegmark): Ebareaalselt lühikesed koherentsiajad
- Kvantarvutid vajavad infolekute (q-bittide) superpositsiooni, mis interakteeruvad/arvutavad mittelokaalselt
- Mõõtmisel sassis olekud taanduvad klassikalisteks olekuteks





Miks on kvantefektid bioloogias raskesti jälgitavad?

- Plancki konstant ~ 0
 - Sellepärast on ka nt 1 m/s kiirusega liikuva täiskasvanud inimese de Broglie lainepikkus vaid $\sim 10^{-35}$ m ($p=h/\lambda$)
- Faasid keskmistuvad N_A osakesega keskkonnaga interaktsiooni tõttu väga kiiresti
- Sama kehtib sassis olekute dekoherentsi kohta
- Biomaterjalide kvantefektide jälgitavus ruumis (ruumiline delokalisatsioon) on seetõttu piiratud mõne nanomeetriga ning ajas (ajaline koherents) mõnesaja femtosekundiga



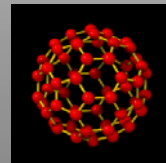
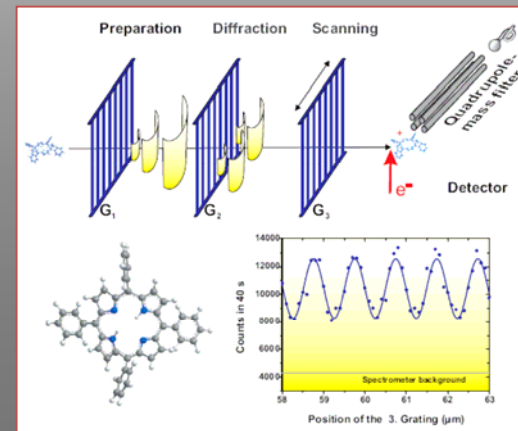
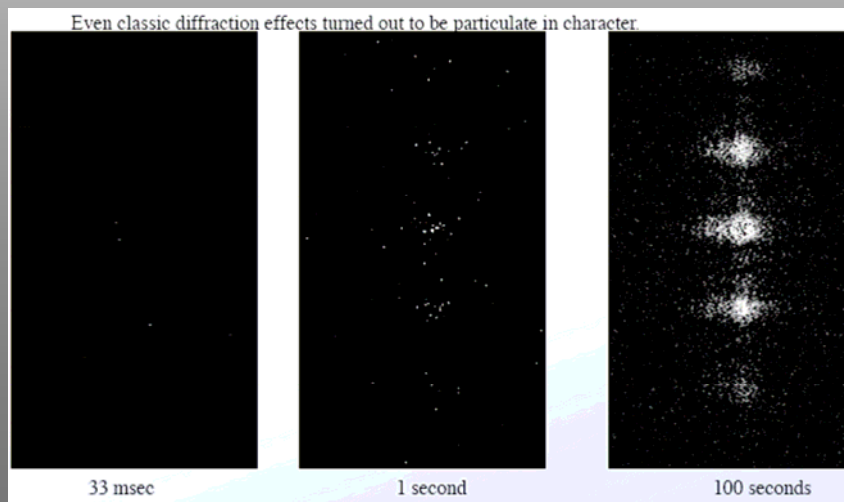
Superpositsiooniprintsiip ja laine-osake dualism kehtib ka biomolekulide jaoks

- Footonite kahe pilu katse (Young 1801)
- Elektronide interferents (Davisson, Germer, Thomson 1927)

$$|kass\rangle = \alpha |elus\rangle + \beta |surnud\rangle$$

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

- Tänapäeval on kvant-interferentsi jälgitud
 - aatomitel
 - (bio)molekulidel (Zeilingeri grupp 2003)
 - Bose-Einsteini kondensaatidel (kuni 10^6 aatomit)
- Järge ootavad viirused ja bakterid, mis sisaldavad $>10^9$ aatomit



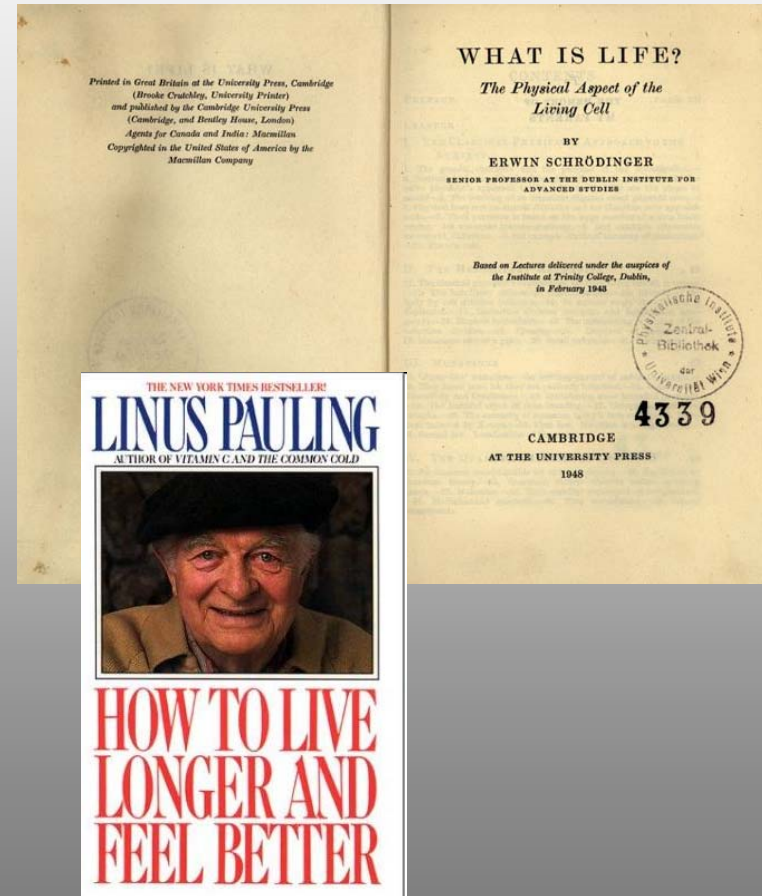
1999

2003



Kvantfüüsika ja bioloogia järk-järguline lähenemine

- Frank, Teller, Oppenheimer: eksitonid fotosünteesis 1938-1942
- Schrödinger: What is Life? 1944
- Pauling: valkude ehituse kvantmehhaaniline mudel 1951
- Fröhlich: koherentsed ergastused bioloogias 1968
- Davõdov: solitonid 1979
- Abbot et al. Quantum Aspects of Life. Imperial College Press, 2008





Tõestatud bioloogilisi kvantnähtusi võib ühe käe sõrmedel üles lugeda!

- Footonite kvantüleminekud
 - Fotosüntees
 - Nägemine
 - Bioluminestsents
- Elektroni/prootoni tunneleerumine
 - Fotosüntees
 - Ensümaatilised reaktsioonid
 - Haistmine
- Lindude/putukate magnetnavigatsioon
- Kvant-Browni mootorid rakuprotsessides
- Casimiri efekt

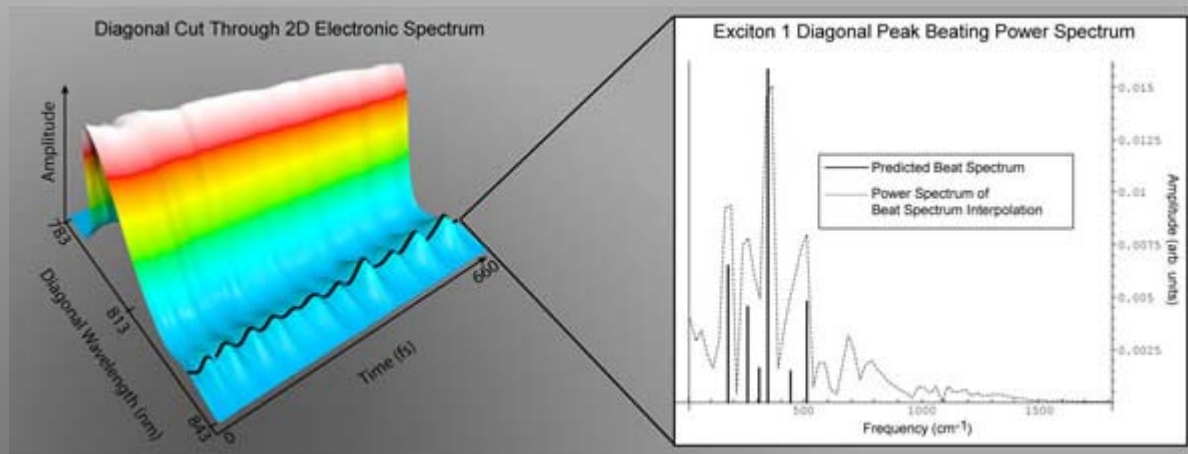




Quantum Secrets of Photosynthesis Revealed (April 12, 2007)

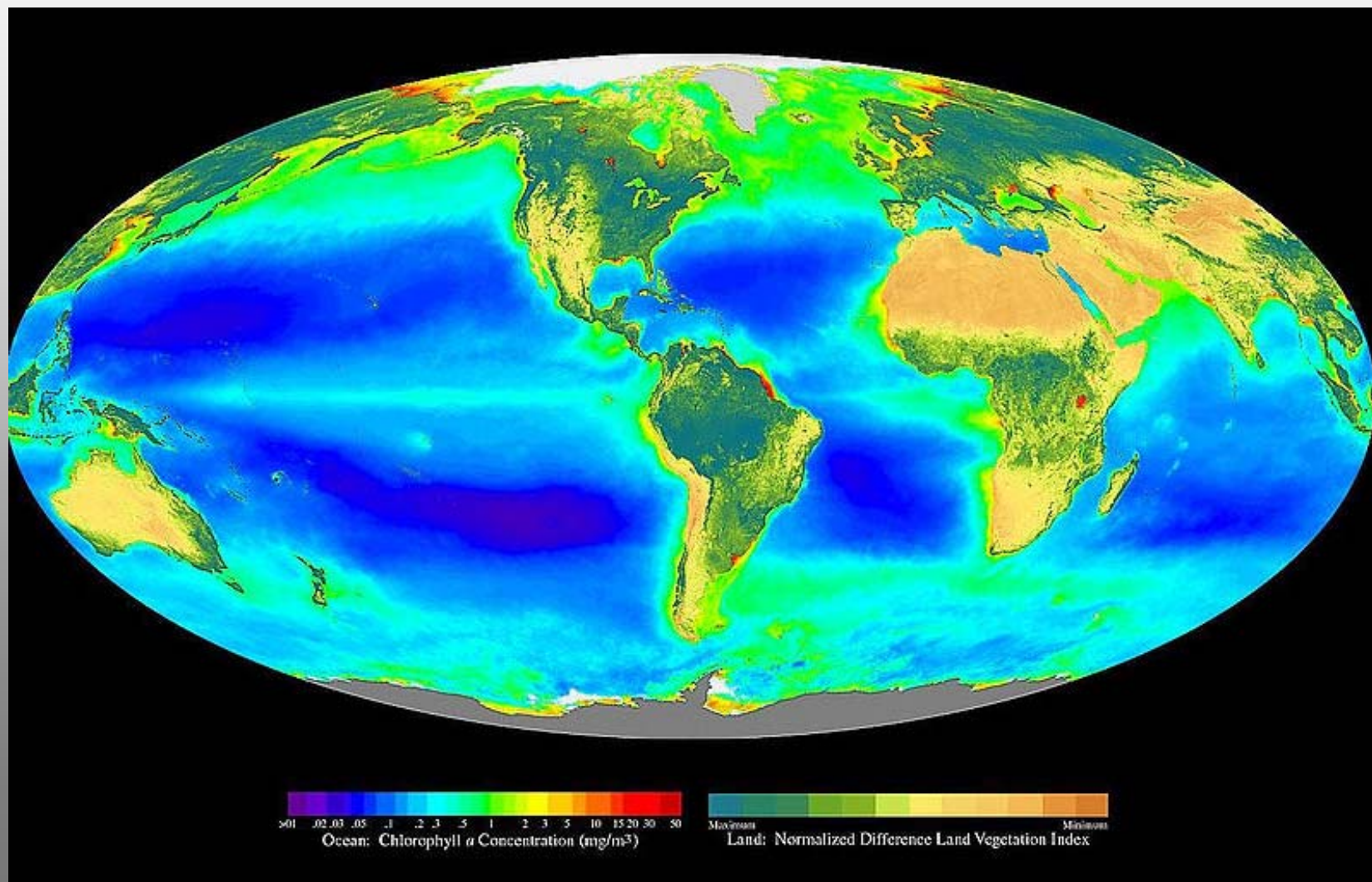
- 2-D electronic spectroscopy developed in the research group of Berkeley Lab's Graham Fleming enables scientists to follow the flow of light-induced excitation energy through molecular complexes with **femtosecond temporal resolution**.

In this 2-D electronic spectrum, the amplitude of the **quantum beating signal for exciton 1** is plotted against population time. The black line covers the exciton 1 peak amplitude at **77K**.

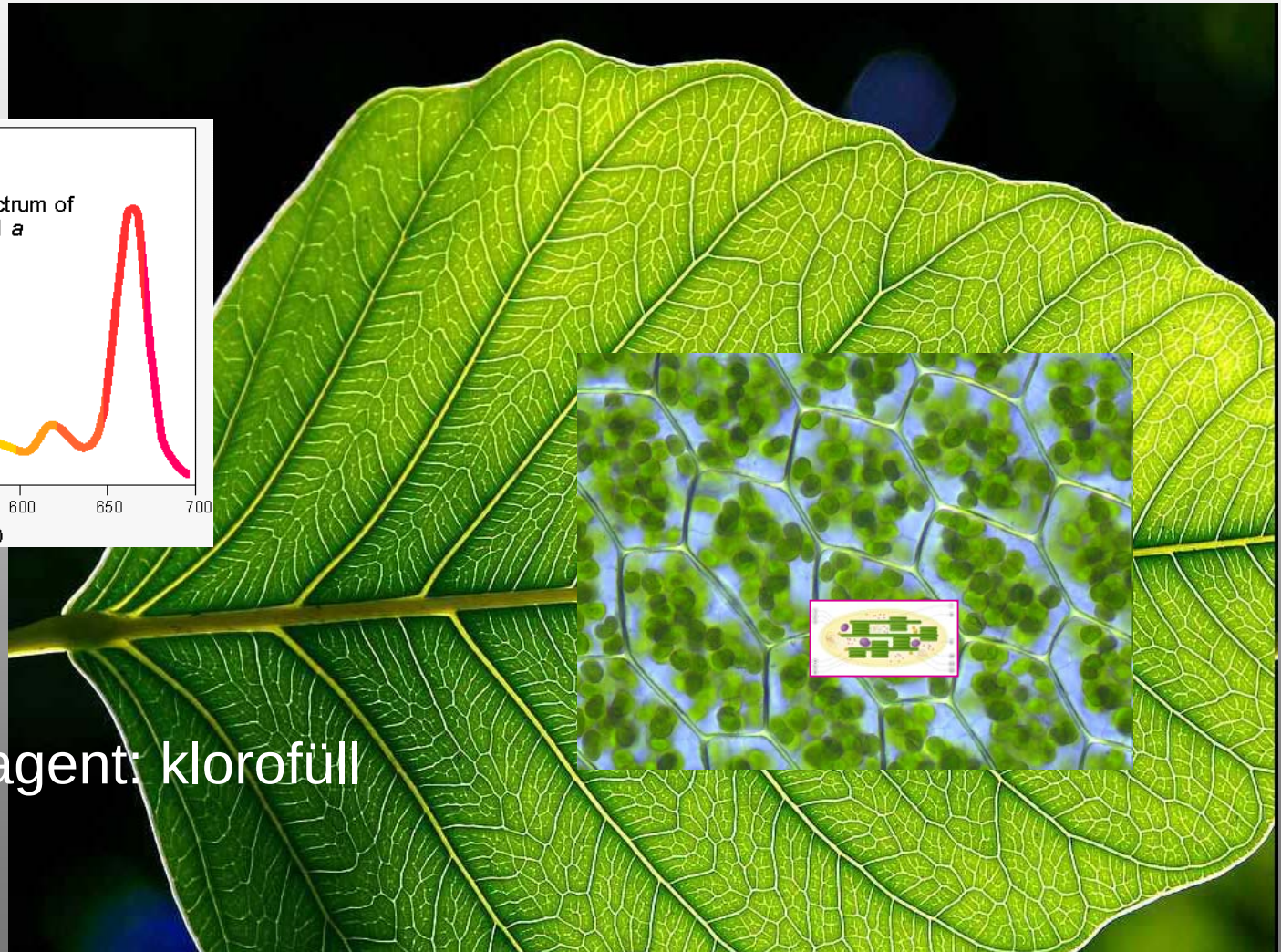
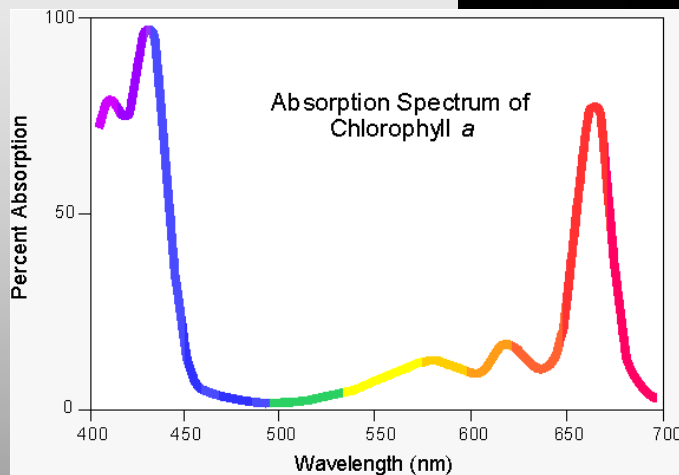


Fotosüntees:

Taimed, vetikad & bakterid



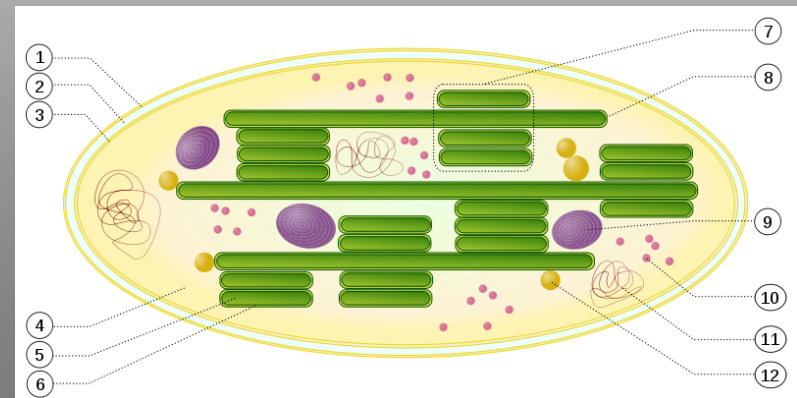
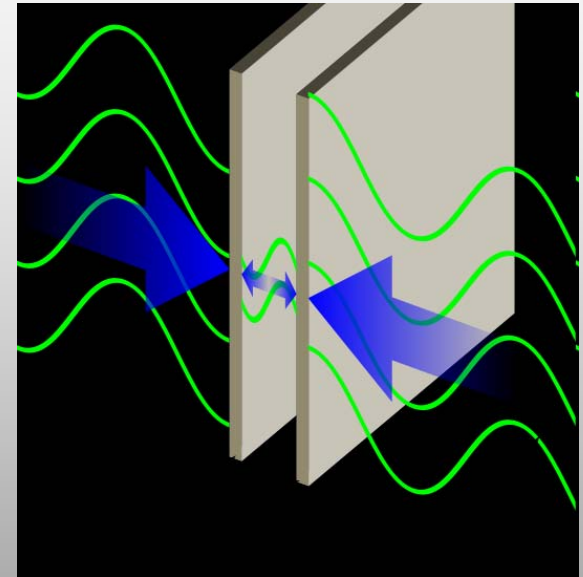
Taimede ja vetikate fotosünteesiaparaat



Valgustundlik agent: klorofüll

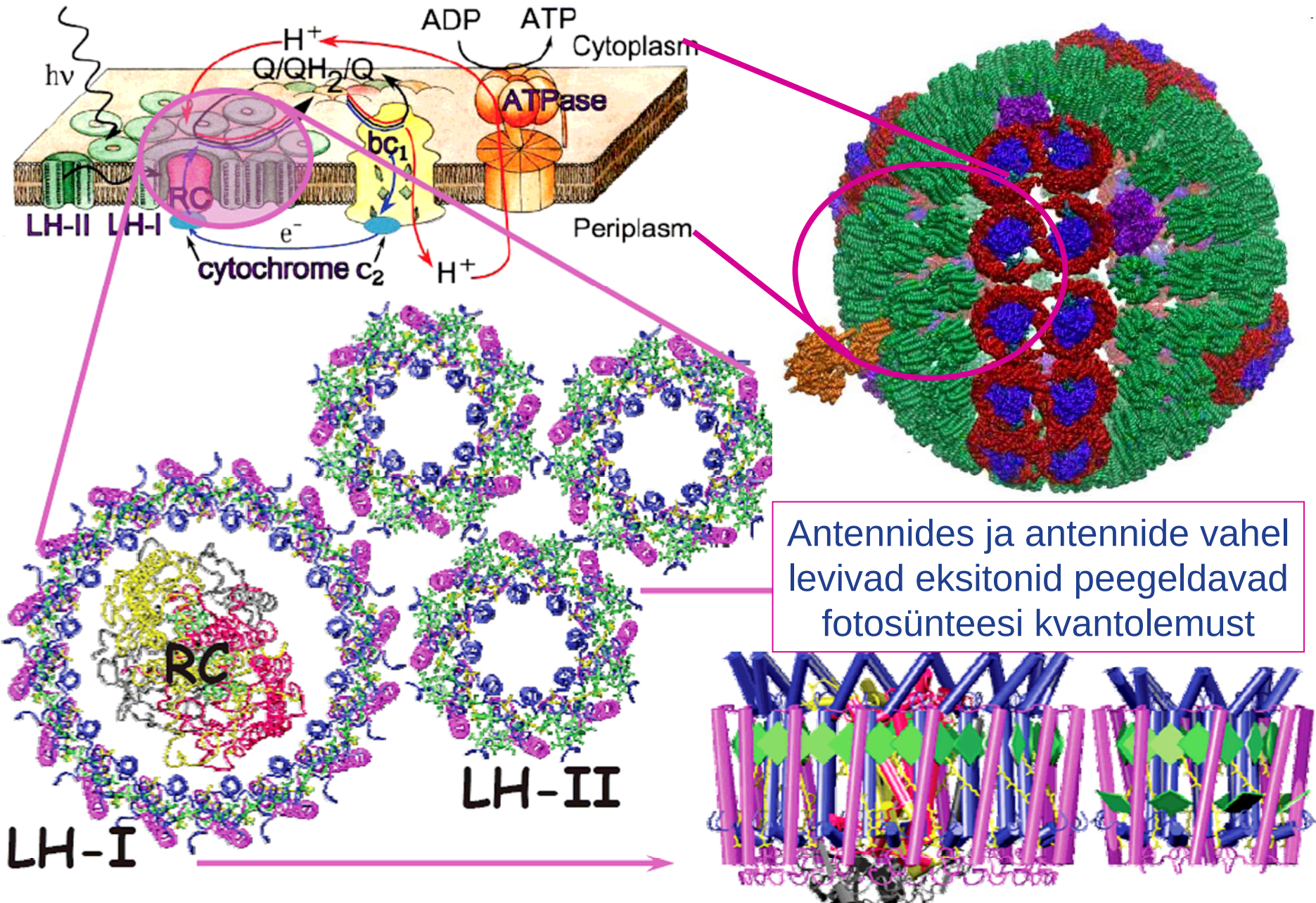
Casimiri efekt (1948): Jõud mitte-millestki

- Lähedalasuvate kehade vahel ilmneb kvantiseeritud elektromagneetilise välja null-võnkumiste fluktuatsioonidest tingitud jõud
 - 10 nm kaugusel asuvatele molekulidele mõjub rõhk ~1 atm
- Põhjendab van der Waalsi jõude/interaktsioone



Kloroplasti sisevaade, kus on näha
tülakoidmembraanid

Bakterite aparaat erineb taimede omast



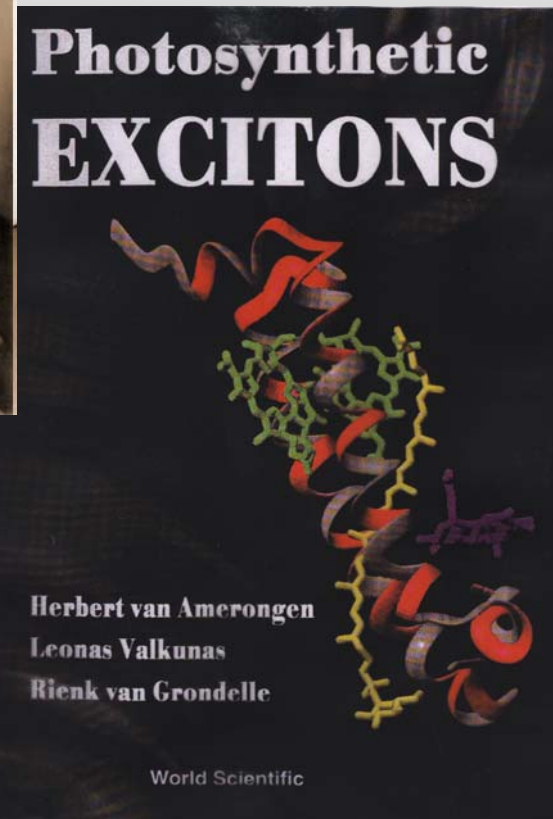


Eksitonid peegeldavad fotosünteesi kvantolemust

- H. Sumi (2001):
Bacterial photosynthesis begins with quantum-mechanical coherence
- Molekulaarsed eksitonid (Frenkel 1931)
- Fotosünteeilised eksitonid (Franck, Teller, Robinson, Knox, Pearlstein, Small, Sauer, Schulten, Novoderezhkin, Fleming, van Grondelle)



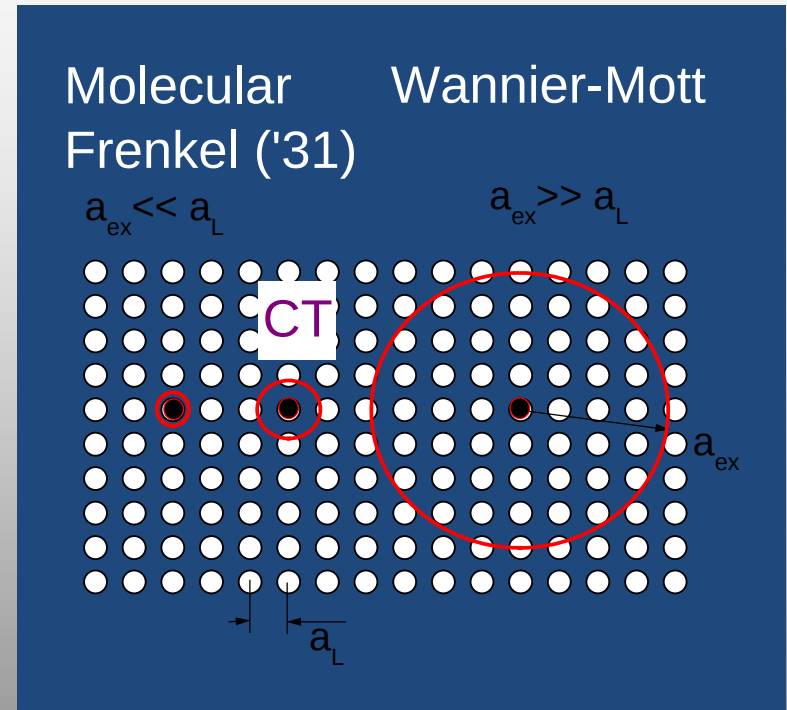
Yakov I. Frenkel (1894-1952)



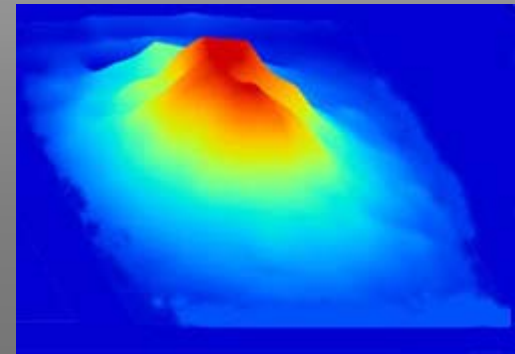
Mis on eksiton?

- Valgusega ergastatav kvaasiosake (reeglina) regulaarses keskkonnas (dielektrik, pooljuht)
- Iseloomustab
 - energia(spekter)
 - efektiivne mass
 - liikumine/kvaasiimpulss
 - koherents
 - jne.

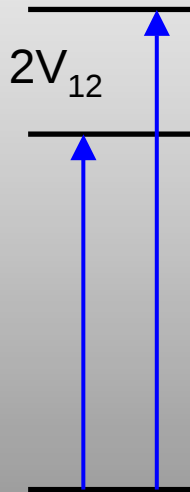
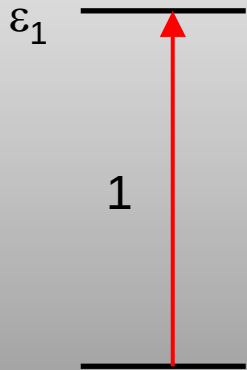
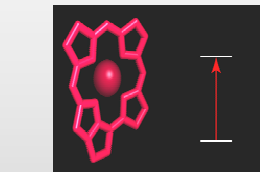
$$|kass\rangle = \alpha |elus\rangle + \beta |surnud\rangle$$
$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$



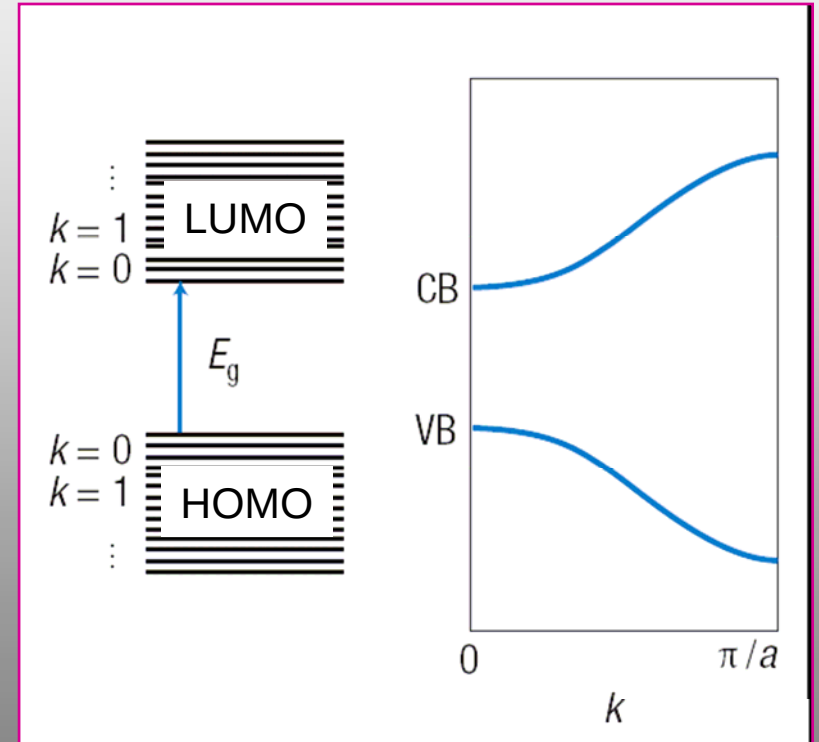
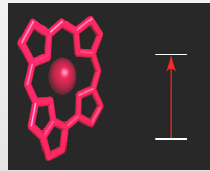
Matsuda et al. [PRL 91 \(2003\) 177401](#)



Eksitonide energiaspekter

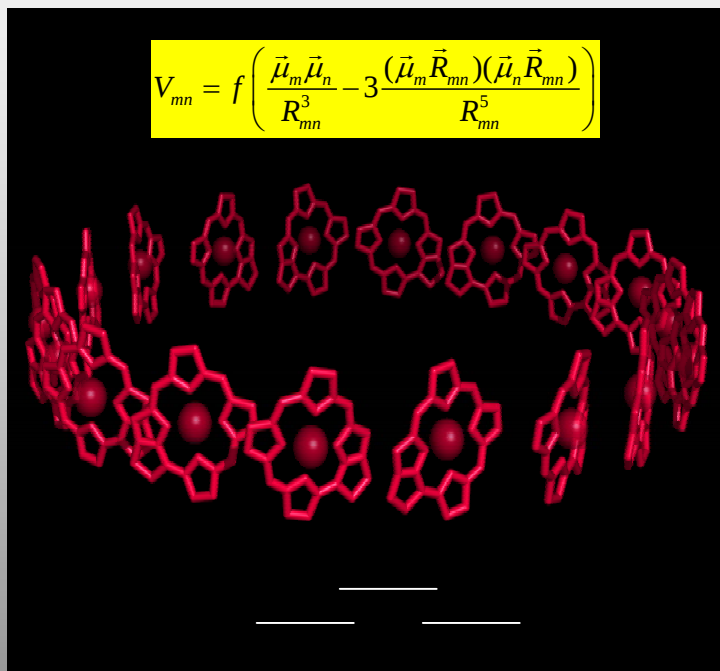


Dimeer

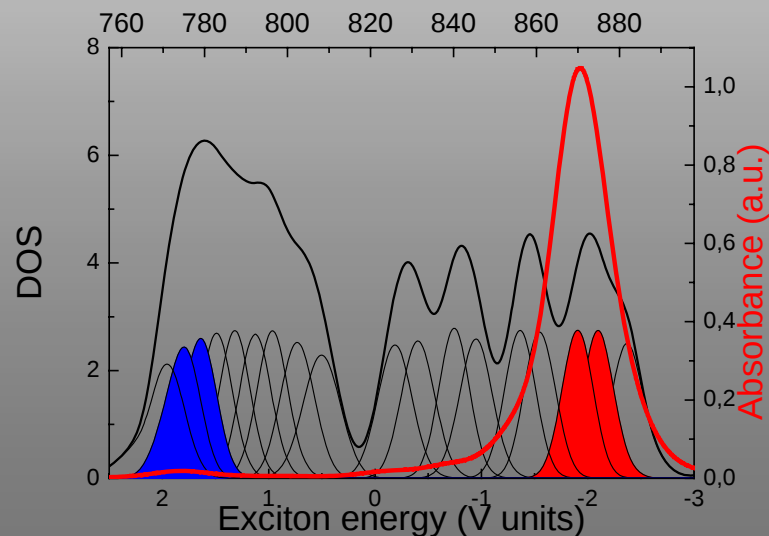
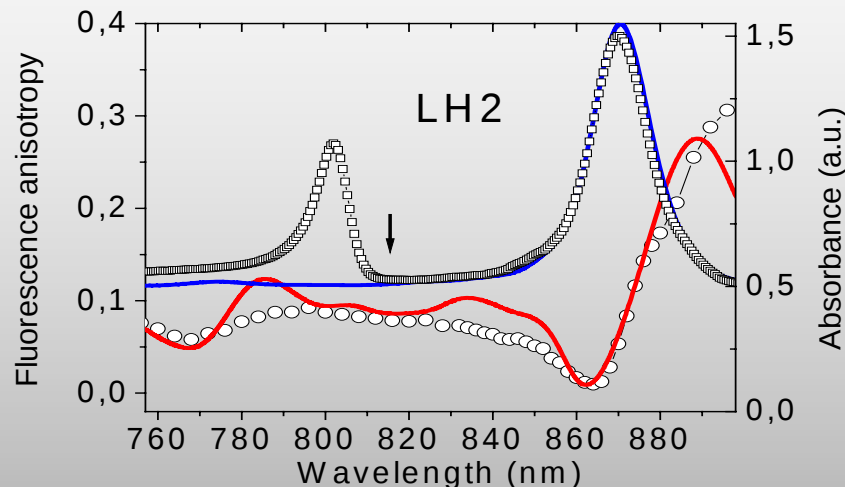


Tahkis

Ringikujulise antenni-eksitoni energiaspektri kvantstruktuur



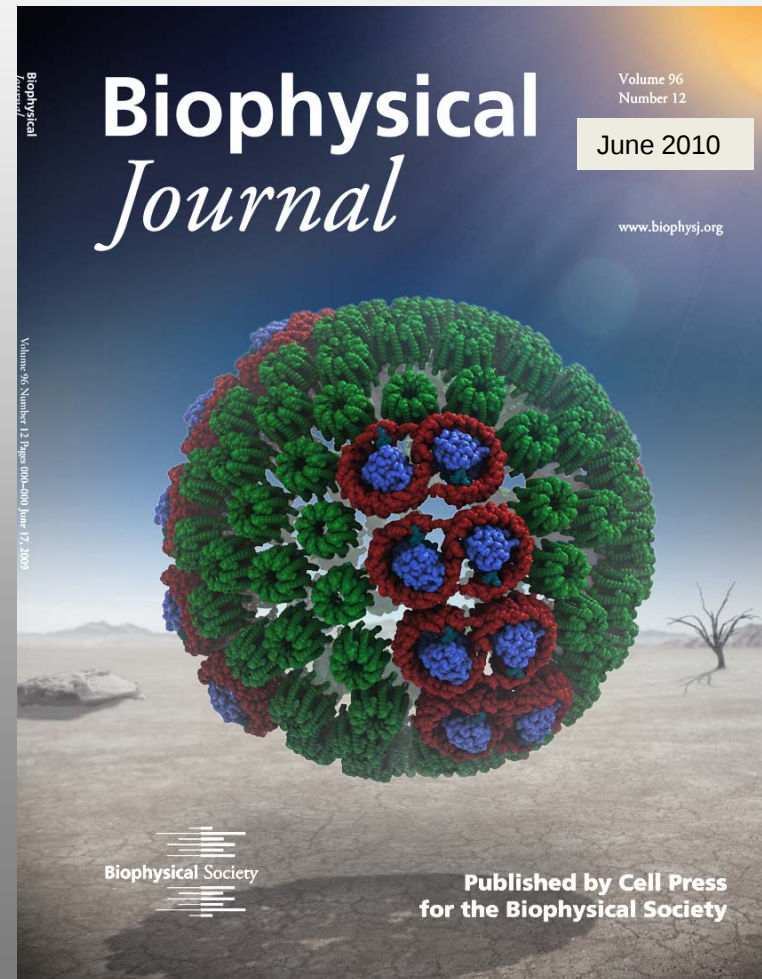
$$V_{mn} = f \left(\frac{\vec{\mu}_m \vec{\mu}_n}{R_{mn}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_m \vec{R}_{mn})(\vec{\mu}_n \vec{R}_{mn})}{R_{mn}^5} \right)$$





Meie panus fotosünteesiliste eksitonide idee kinnistamisse

- Eksitonide keskmise eluea määramine funktsionaalses membraanis (1983)
- Mittehomogeensuse olulise mõju tuvastamine eksitonide spektritele (1988)
- Eksitoni relaksatsioonikiiruse määramine (2000)
- Eksiton-polaron mudel (2003)
- Eksitontsooni laiuse (st ka eksitonenergia) katseline kindlakstegemine (2004)
- Eksiton-foononinteraktsiooni sõltuvus mittehomogeense spektri asukohast (2004)

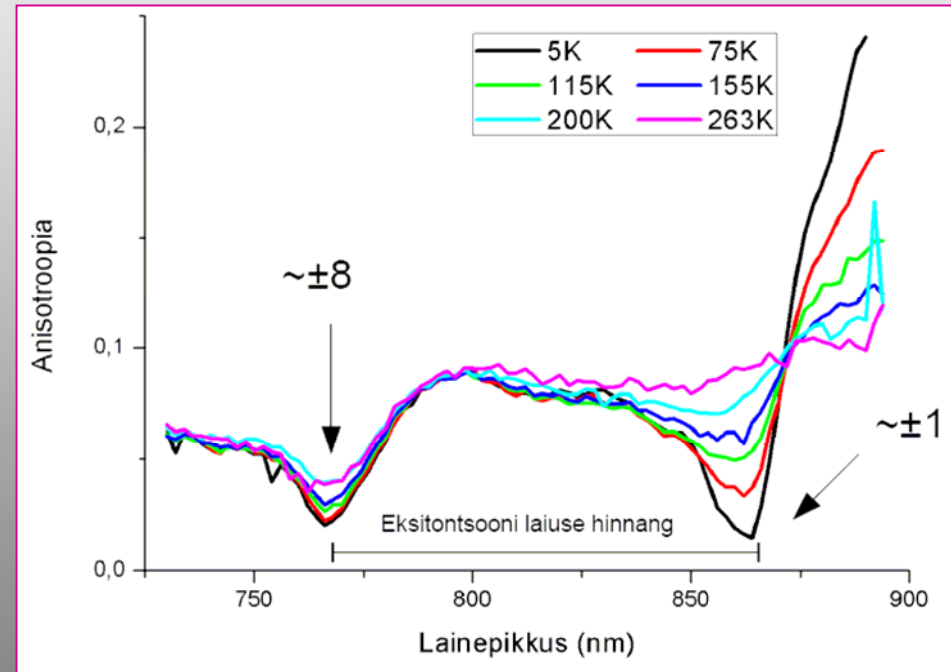




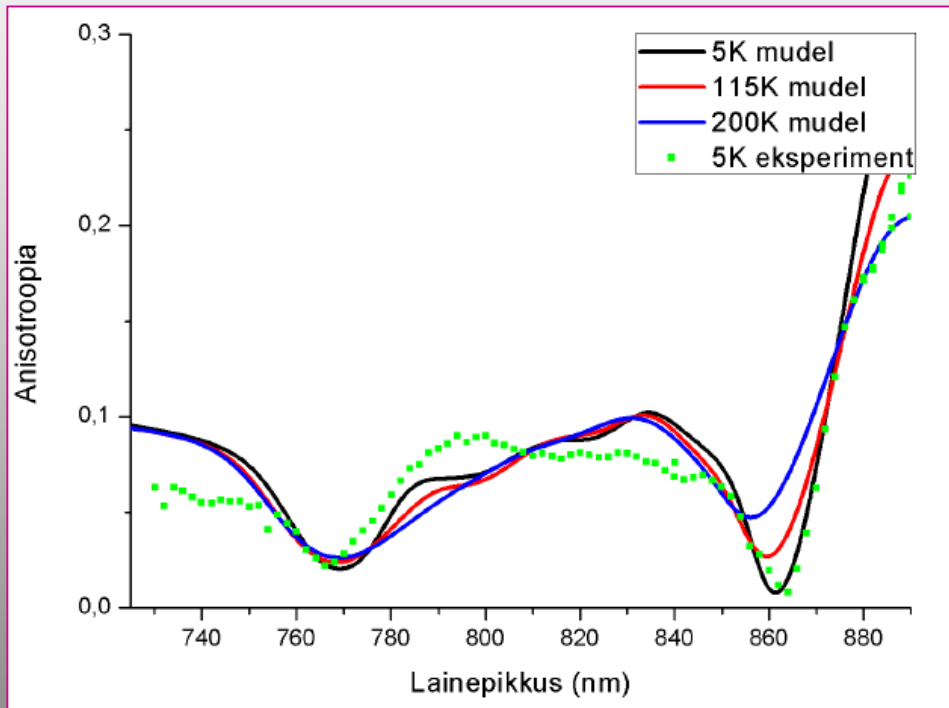
“Lihtne” fundamentaalne küsimus

- Kas fotosünteetilised eksitonid “elavad üle” füsioloogiliste temperatuuride pörgukuumuse?
- Otsekohene vastus: Kui antenni-eksitonide kvantstruktuur säilib, siis jah, kui ei säili, siis mitte

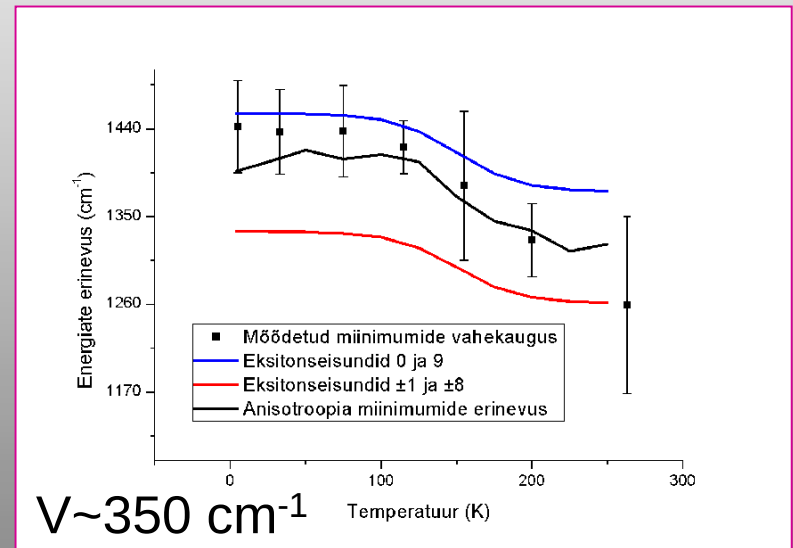
- Katse



Katse ja mudeli võrdlus



Mihkel Pajusalu magistitöö 2010



- Järeldus: Fotosünteesiliste fotoergastuste kvantomadused on olulised samuti füsioloogilistel temperatuuridel ning statsionaarsete seisundite puhul!



Füüsikainstituudi biofüüsika labor



- **Arvi Freiberg**
- **Erko Jalviste**
ülikiire spektroskoopia
- **Liina Kangur**
biokeemia
- **Veera Krasnenko**
kvantkeemia
- **Kristjan Leiger**
kõrgete rõhkude füüsika
- **Margus Rätsep**
kõrglahutusspektroskoopia
- **Kõu Timpmann**
ülikiire spektroskoopia
- **Hain Salujärv**
insener
- **Mihkel Pajusalu** -
doktorant *to be*
- **Mikk Välbe** - doktorant

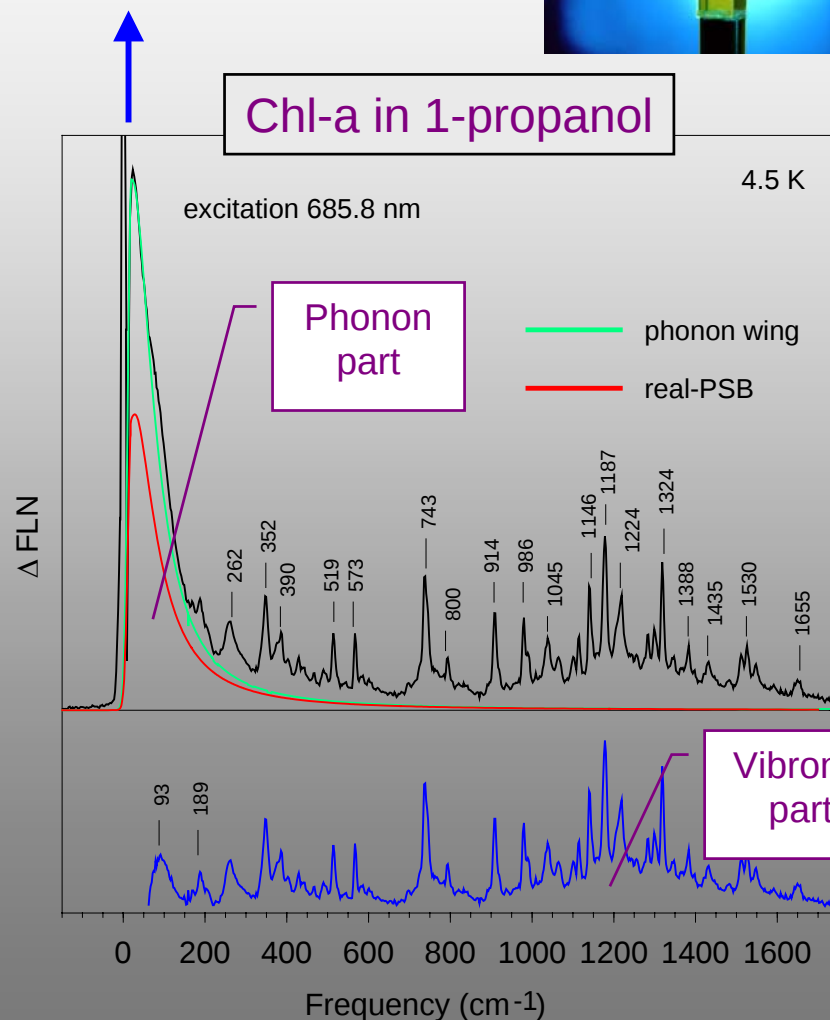
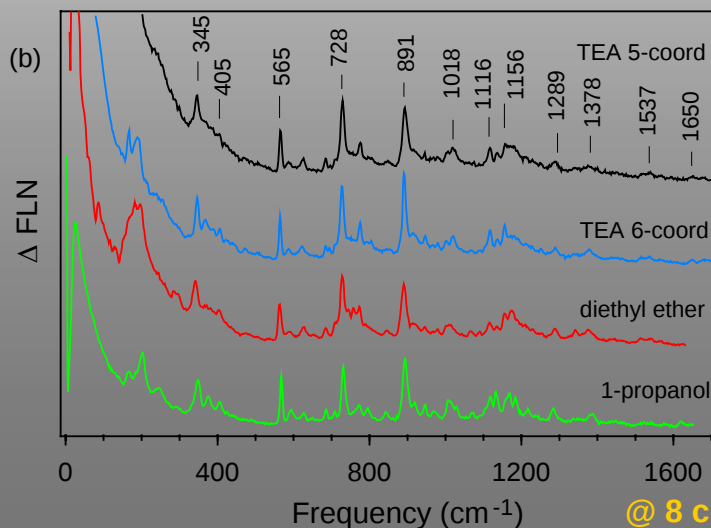
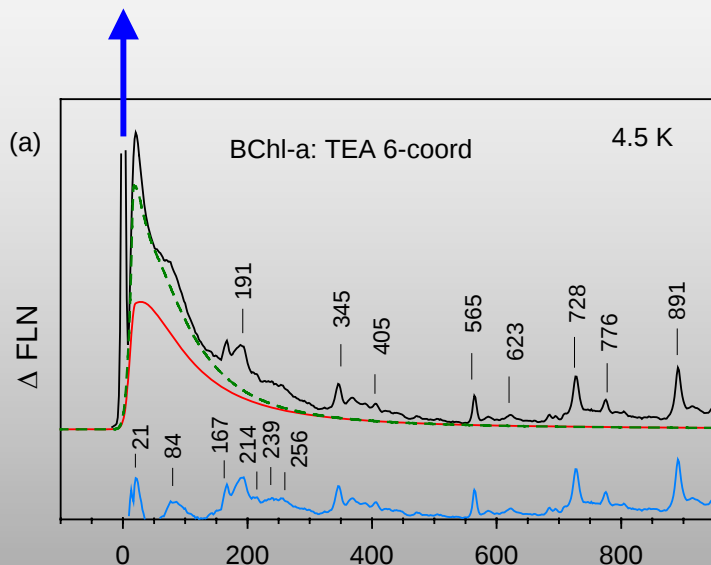
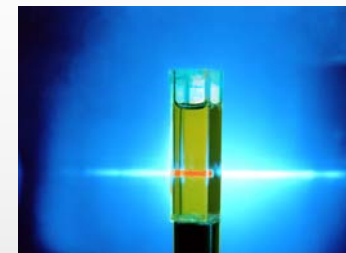




Mida & kuidas me püüame?

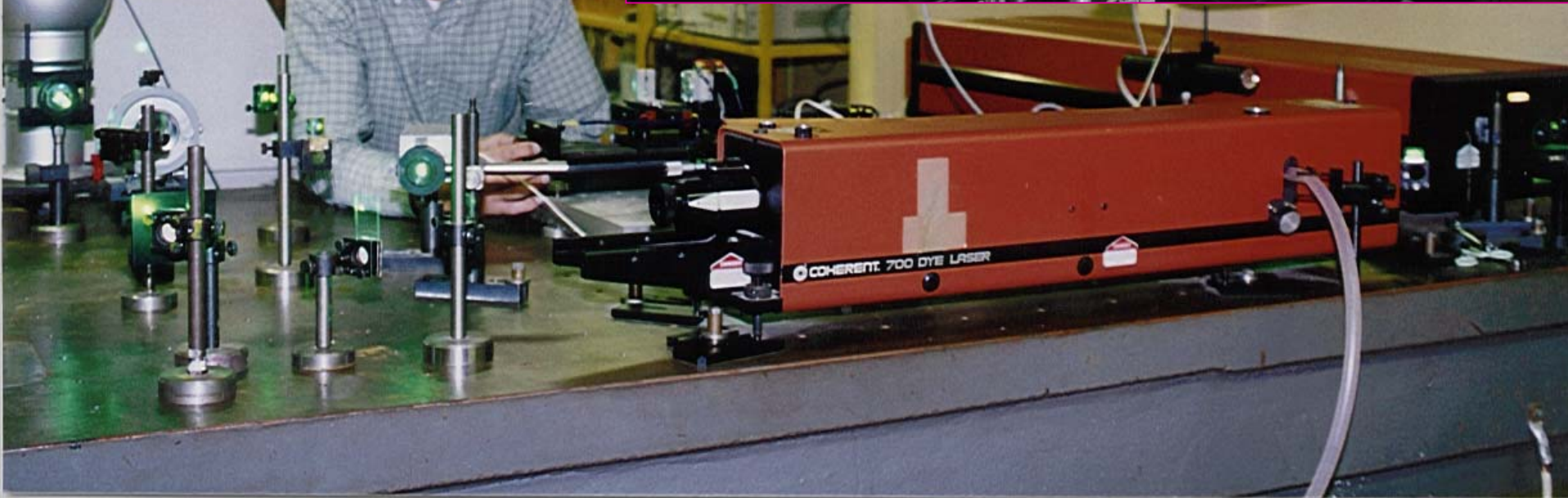
- Fotosünteesi molekulaarprotsessid
- Elektron-foonon vastastikmõju biosüsteemides
- Üksik vs molekulide ansambli käitumine
- Keemiliste sidemete tekitamine ja lõhkumine hüdrostaatilise rõhu toimet
- Valkude stabiilsuse termodünaamilised alused
- Interaktsioonid biomembraanis
- Selektiivspektroskoopia
 - Spektraalne augusälgamine (SHB)
 - Diferentsiaalne fluorestsentsi-kitsenemine (ΔFLN)
- Femto-pikosekund-spektroskoopia
- Kõrged rõhud
- Laserpintsetid
- Kvantmehhaanilised ja kavantkeemilised mudelid

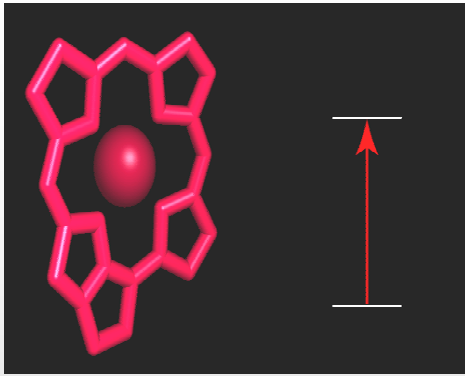
Tõenäoliselt parimad klorofüllispektrid maailmas!



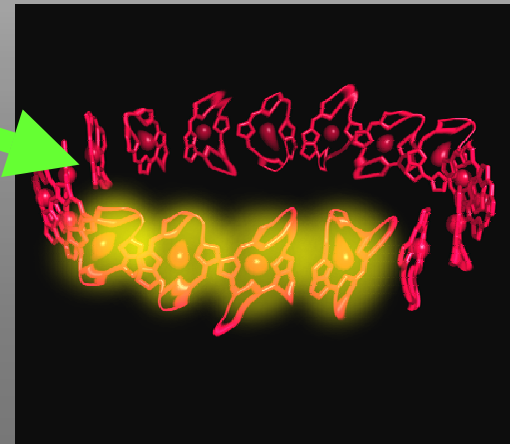
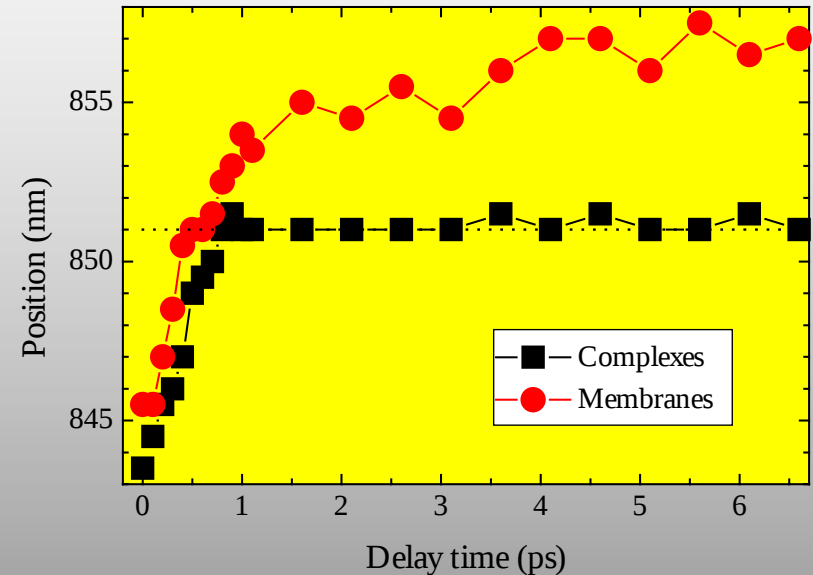
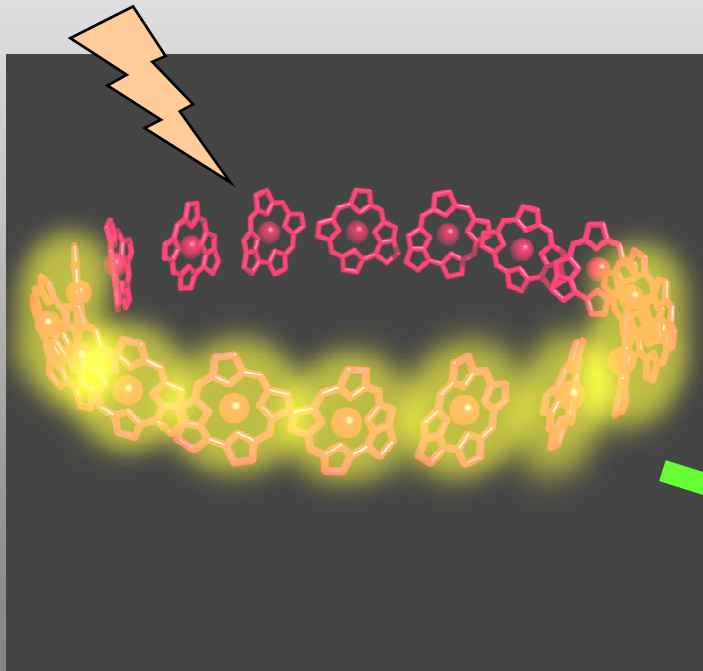
@ 8 cm⁻¹ resolution, the ZPL at spectral origin is truncated @ 2-3% level

Ülikiire spektrokronograafia

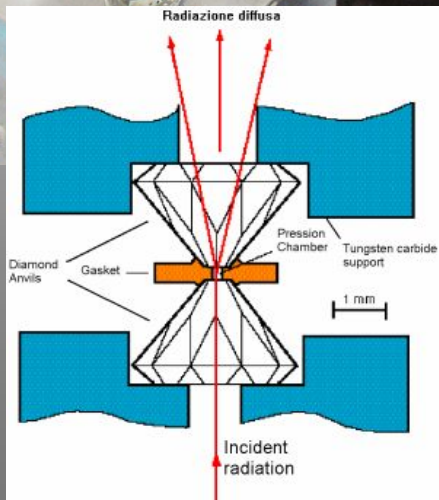
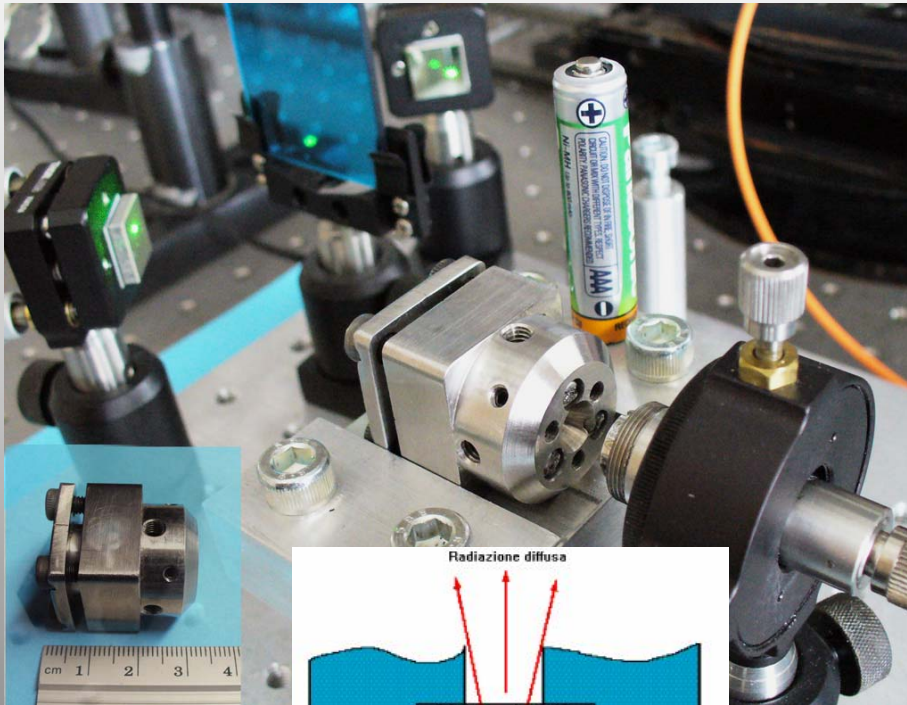




Fotosünteesiliste eksitonide autolokalisatsiooni kineetika

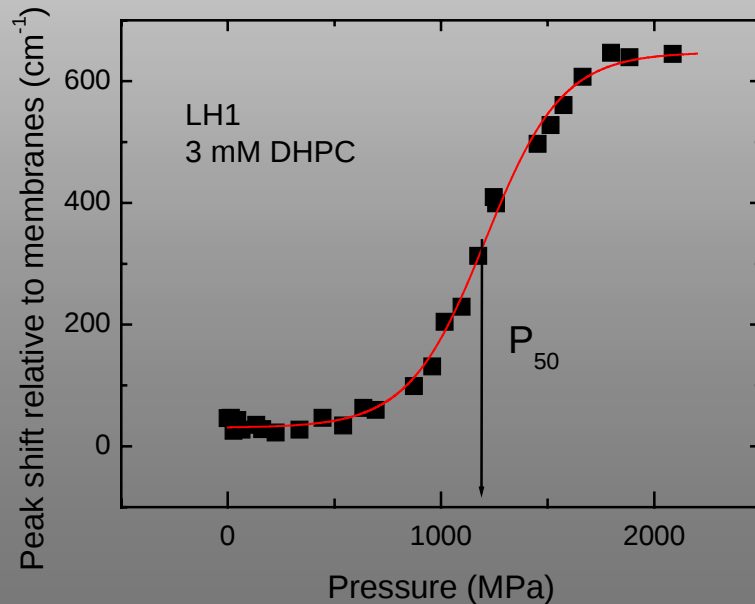
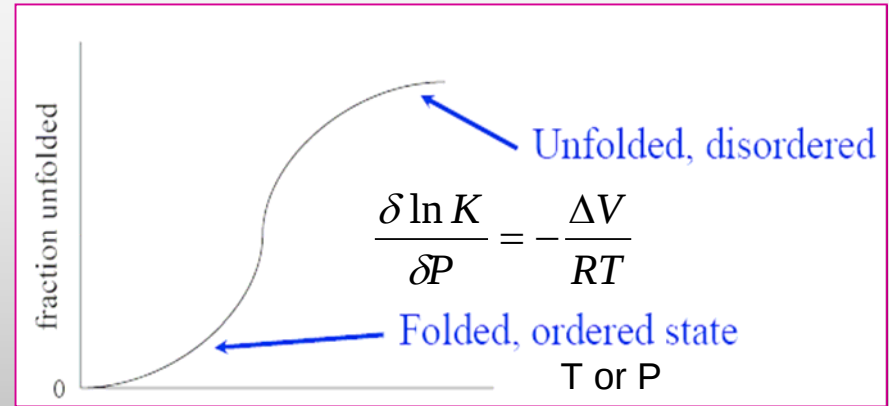
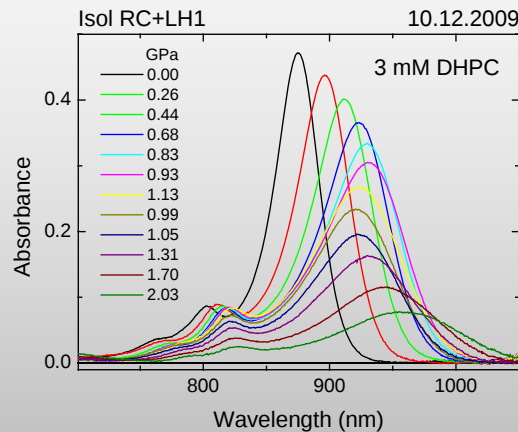


Spektroskoopia teemantlasite vahel

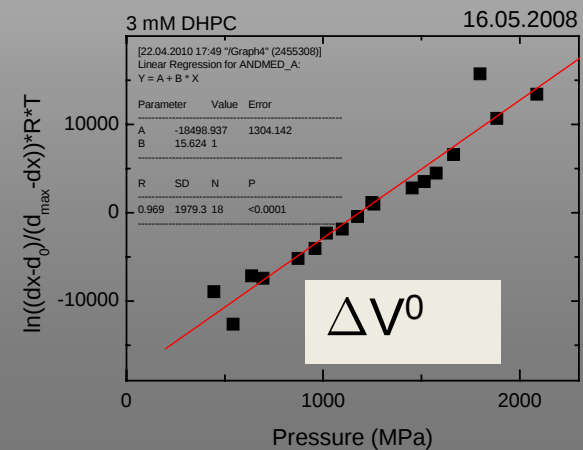


Krüogeenne vesrsioon tööks
temperatuuride vahemikus 10-300K

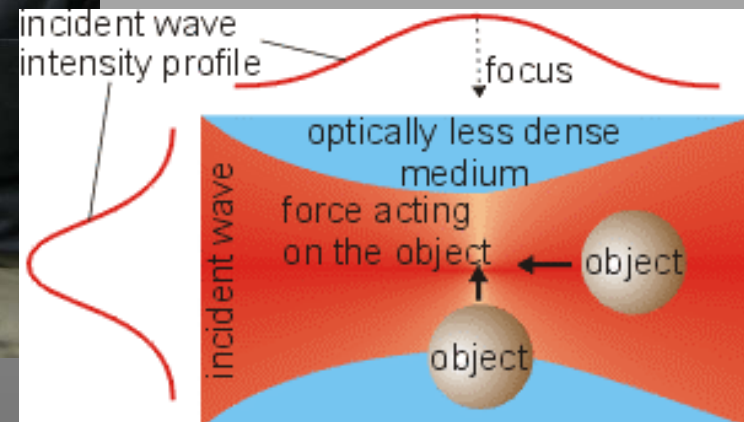
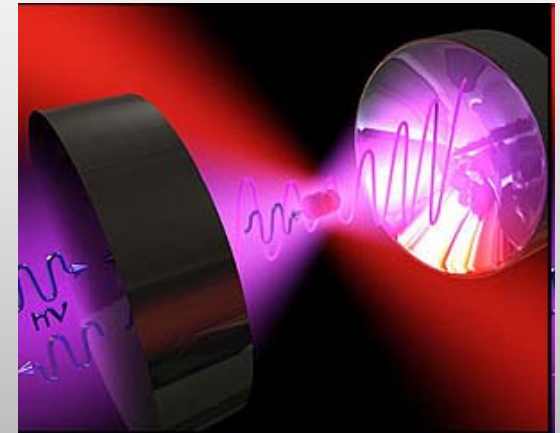
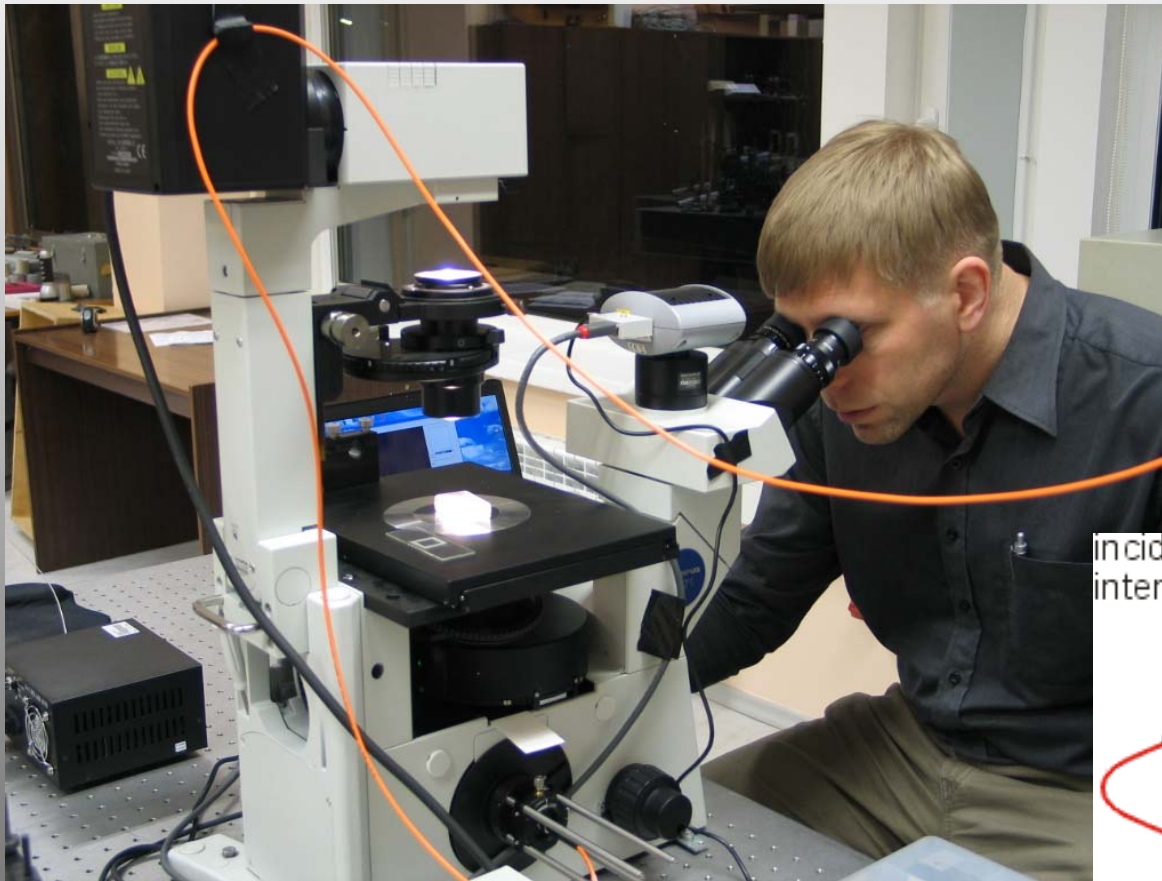
Valkude rõhuresistentsuse termodünaamiline analüüs



$$\ln \frac{\Delta v_p - \Delta v_{alg}}{\Delta v_{lpp} - \Delta v_p} = -\frac{\Delta V^0}{RT} p + \ln K^0$$



Laserpintsett bioobjektide hoolivaks käsitlemiseks





Perspektiiv



- Aeg on küps
 - bioloogia ja kvantfüüsika vahekorra tõsiseks järelekatsumiseks
 - otsimaks mittetriviaalseid kvantefekte bioloogias
 - H. Wiesenman: *A non-trivial quantum effect in biology is something that will make biologist to go out and take a second year quantum mechanics course*
- Korralik haridus ja väljaõpe kvantmehhaanikas ning üldiselt füüsikas on hea alus edukaks karjääriks eluteadustes 21. sajandil



Valik kirjandust edasipürgijale

- A.S. Davydov. Biologia i kvantovaja mehanika (Naukovo Dumka 1979; tõlge ik 1982)
- D. DeVault. Quantum mechanical tunnelling in biological systems. Quat. Rev. Biophys. 13 (1980) 387
- A.S. Davydov. Solitons in Molecular Systems (Reidel 1985)
- H. Van Amerongen et al. Photosynthetic Excitons (World Scientific 2000)
- S. Lloyd. Programming the Universe (Jonathan Cape 2006)
- G.D. Scoles, G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. Nature Materials 5 (2006) 686
- D. Abbott et al. Quantum Effects of Life (Imperial College Press 2008)
- A. Laisk et al. Photosynthesis *in silico* (Springer 2009)
- M. Arndt et al. Quantum physics meets biology. HFSP Journal 3 (2009) 386
- D.P. Sheenan. Casimir chemistry. J. Chem. Phys. 131 (2009) 104706

