

# Rauschen und Kohärenz

Welche Rolle spielen Quanteneffekte in der Biologie?

Martin B. Plenio

Während die klassische Physik biologische Systeme auf großen Zeit- und Längenskalen gut beschreibt, gelten auf der Ebene von Atomen und Molekülen die Gesetze der Quantenmechanik. Gibt es dazwischen einen Übergangsbereich, in dem biologische Prozesse kohärent ablaufen? Und ist diese Quantendynamik physiologisch relevant? Zeitaufgelöste Experimente an photosynthetischen Komplexen und eine Vielzahl theoretischer Arbeiten legen nahe, diese Fragen zu bejahen.

Selbstverständlich bestehen alle biologischen Systeme aus Atomen und Molekülen. Deren Eigenschaften, zum Beispiel die chemischen Bindungen, werden letztendlich durch die Quantenmechanik bestimmt. Die chemischen Bindungen und die daraus entstehenden Moleküle bilden aber zunächst einmal nur das Gerüst, auf dem diejenigen dynamische Prozesse ablaufen, die Leben ermöglichen. So findet auf unterschiedlichsten Längen- und Zeitskalen Transport von Elektronen, Protonen sowie Molekülen verschiedenster Größe statt, um damit das hochgradige Nichtgleichgewicht eines lebenden Organismus aufrechtzuerhalten.

Daher stellt sich die Frage, ob Quantenmechanik und Kohärenz, das heißt die Welleneigenschaften von Materie, die Dynamik von biologischen Systemen auf eine für die Physiologie wesentliche Weise prägen. Dies ist nicht selbstverständlich, denn biologische Systeme sind eingebettet in eine „warme und feuchte“ Umgebung, die wie jede unkontrollierte Wechselwirkung eines Quantensystems mit seiner Umgebung zu Dekohärenz führt. Dekohärenz zerstört die Welleneigenschaften eines Quantensystems, das sich daher immer mehr klassisch verhält. Auf hinreichend kurzen Zeit- und Längenskalen, wenn sich also die Dekohärenz durch die Umgebung noch nicht vollständig entfalten konnte, sollten jedoch die quantenmechanischen Eigenschaften dominieren. Damit stellt sich auch die Frage, auf welchen Zeit- und Längenskalen wir Quantendynamik in biologischen Systemen erwarten können und wenn ja, ob diese physiologisch relevant sind (Abb. 1). Hat die Natur im Laufe der Evolution gar gelernt, das Wechselspiel zwischen Quantendynamik und der unvermeidlichen Dekohärenz für ihre Zwecke zu optimieren? Wurde dazu die Kohärenz verstärkt, oder hat es sich im Gegenteil als vorteilhaft

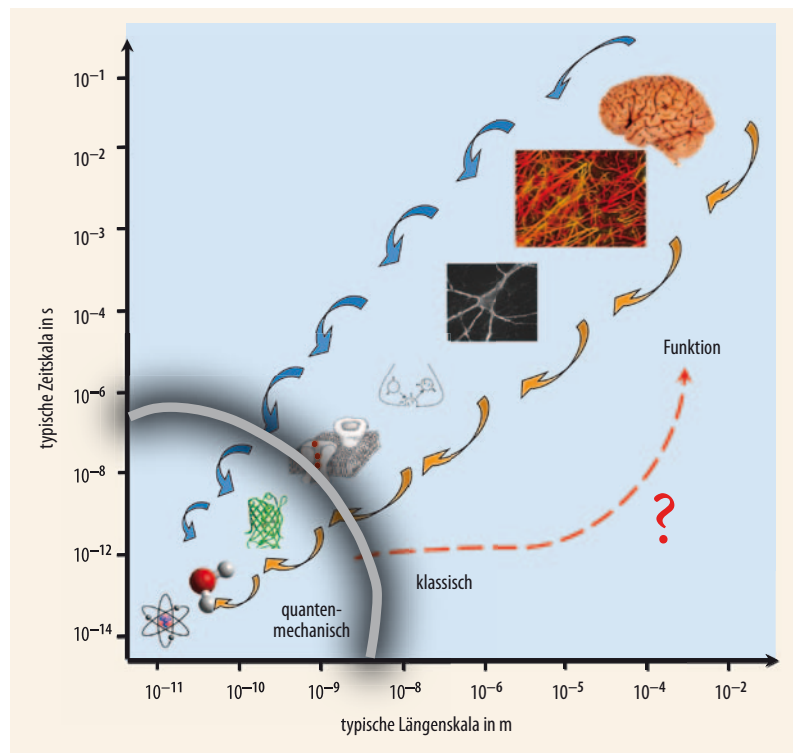


Abb. 1 Zwischen den Domänen der klassischen Physik und der Quantenmechanik ist ein Zwischenbereich zu erwarten, in dem dynamische Prozesse in biologischen Systemen noch kohärent ablaufen.

erwiesen, Kohärenz und Quanteneigenschaften zu unterdrücken?

Das Interesse an diesen Fragen ist in den letzten Jahren schnell angewachsen. Dazu beigetragen haben neue experimentelle Techniken, die es erlauben, die Quantendynamik in biologischen Systemen direkt

## KOMPAKT

- Zeitaufgelöste Experimente zum kohärenten Transport in photosynthetischen Komplexen haben gezeigt, dass die Kohärennzeiten mehr als eine Größenordnung größer sind als erwartet.
- Für den Ursprung dieser langlebigen Kohärenzen spielt das Wechselspiel zwischen der kohärenten Dynamik und der durch die Ankopplung an Vibrationen bedingten Dekohärenz eine entscheidende Rolle.
- Die dabei gefundenen Prinzipien sind nicht auf den Energietransport in photosynthetischen Komplexen beschränkt, sondern ebenso relevant für den Transport von Elektronen, Protonen oder Ionen.

Prof. Dr. Martin B. Plenio, Universität Ulm, Institut für Theoretische Physik, Albert-Einstein-Allee 11, 89069 Ulm – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Max-Born-Preises 2012.

zeitaufgelöst zu beobachten [1–3]. Seit 2009 gibt es die QuEBS-Konferenzserie zu „Quantum Effects in Biology“<sup>(1)</sup>, aus der nun ein erstes einführendes Buch zu dem Thema entsteht [4], und der gesamte Fragenkomplex wurde 2010 auf der Solvay-Konferenz „Quantum Effects in Chemistry and Biology“ sowie in einem „Focus Issue“ des New Journal of Physics eingehend diskutiert [5]. Die untersuchten biologischen Systeme reichen vom Transport der Anregungsenergie bei der Photosynthese [2, 6, 7] über den Magnetfeldsinn von Vögeln [8], Ionenkanäle in Zellmembranen [9] bis hin zum molekularen Mechanismus, der dem Geruchssinn zugrunde liegt [10, 11].

## Ein nichttriviales Wechselspiel

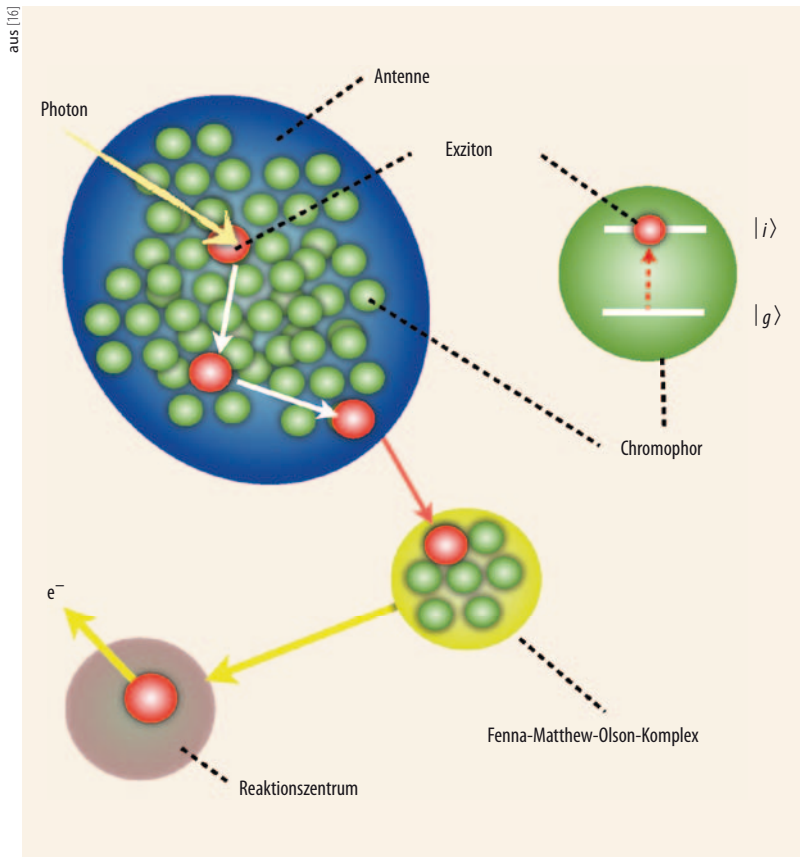
Ein instruktives Beispiel, an dem sich das Wechselspiel von kohärenter Dynamik und Dekohärenz analysieren lässt, ist der Transport von Anregungen bei der Photosynthese. Dabei absorbiert die Antenne eines Lichtsammelkomplexes Photonen. Die dadurch entstehenden Exzitonen wandern aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung von einem Pigment (Chromophor) zum nächsten (Abb. 2). In grünen Schwefelbakterien spielt beim Transport zum Reaktionszentrum, wo die eigentliche Energieumwandlung stattfindet, der Fenna-

Matthew-Olson-Komplex (FMO) eine besondere Rolle. Neue spektroskopische Methoden haben es in den letzten Jahren erlaubt, die Ausbreitung der Exzitonen in diesem Netzwerk von Chromophoren zu analysieren [1–3]. Dabei hat sich gezeigt, dass der Transport nicht wie bei einem inkohärenten klassischen System einem einfachen Ratenprozess folgt, sondern wellenartig stattfindet, wobei die Anregungen für mehrere Pikosekunden kohärent zwischen verschiedenen Chromophoren hin und her oszillieren. Dieser Zeitraum entspricht einem erheblichen Teil der gesamten Energietransportzeit und ist deutlich länger, als man es aus exzitonischen Systemen in der Festkörperphysik erwartet hätte.

Die Modellierung dieses Prozesses hat gezeigt, dass die Transporteffizienz am höchsten ist, wenn die Wechselwirkung zwischen Komponenten des Systems etwa von der gleichen Größenordnung ist wie die Wechselwirkung dieser Systemkomponenten mit der Umgebung. In anderen Worten: Kohärente Dynamik und Dekohärenz sind etwa gleich stark. Für sehr schwache und sehr starke Dekohärenz wäre der Transport sehr viel langsamer und letztendlich weniger effizient als im Experiment zu beobachten ist [6, 7]. Offenbar liegt hier ein nichttriviales Wechselspiel zwischen Kohärenz und Dekohärenz vor. Die zugrundeliegenden fundamentalen Mechanismen, die in einer Reihe von theoretischen Arbeiten untersucht und aufgeklärt worden sind [6, 7, 12–15], möchte ich im Folgenden vorstellen und anwenden, um auch den Ursprung der überraschend langlebigen Kohärenzen in photosynthetischen Komplexen zu verstehen. Die grundlegende Beobachtung besteht darin, dass die eigentlich unkontrollierte Wechselwirkung zwischen System und Umgebung eine wichtige Rolle für die Transportdynamik spielt und zur umgebungsverstärkten Transportdynamik führt.

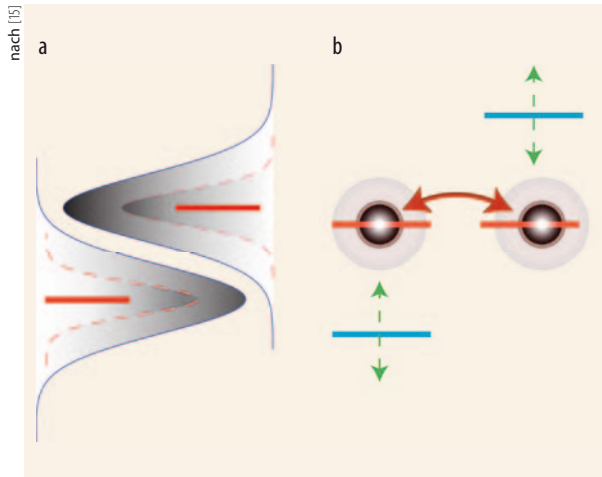
### Energielücken und blockierte Pfade

Pigment-Protein-Komplexe wie der FMO-Komplex bestehen aus einer moderaten Anzahl von Chromophoren mit leicht unterschiedlichen Anregungsenergien. Falls die Energiedifferenz zwischen zwei Chromophoren größer ist als ihre Wechselwirkungsenergie, können Anregungen nicht mehr von einem Chromophor zum nächsten wandern – es sei denn, eine zusätzliche Energiequelle ist vorhanden. Dies leistet das thermische Rauschen der Umgebung, die durch die Schwingungsfreiheitsgrade des Proteins gegeben ist, welches die Chromophore fixiert. Anschaulich lässt sich dieser Vorgang auf zwei Arten verstehen: Schwingungen des Proteinkomplexes ändern die lokale Struktur um die Chromophore und damit deren Anregungsenergien, die somit zeitlich fluktuieren. Hin und wieder kommen sich diese Anregungsenergien nahe genug, um einen Übergang der Anregung von einem Chromophor zum anderen zu erlauben (Abb. 3b). In einem äquivalenten Bild, welches vielleicht Quantenoptikern eher liegt, interpretiert man die Dekohärenz als eine Linienverbreiterung der Anregungsener-



**Abb. 2** Absorbiert die Antenne des Lichtsammelkomplexes eines grünen Schwefelbakteriums Photonen, entstehen Exzitonen. Diese wandern zwischen Chromophoren über den FMO-Komplex zum Reaktionszentrum. Dort wird ihre

Energie zunächst für eine Ladungstrennung genutzt und später in chemische Energie umgewandelt. Fluktuationen in der Proteinstruktur führen zu stochastischen Schwankungen der Exzitonenergie und damit zu Dekohärenz.



**Abb. 3** Zufällige Fluktuationen der Anregungsenergien zweier Chromophore führen zu einer endlichen Linienbreite dieser Anregungsniveaus und damit einem größeren Überlapp zwischen den Anregungsenergien (a). Bei einer dynamischen Betrachtung der gleichen Situation kommen sich die Anregungsenergien hin und wieder so nahe, dass ein direkter Energieübergang möglich ist (b).

gien. Wenn die so verbreiterten Linien zu überlappen beginnen, werden Übergänge möglich (Abb. 3a). Sehr kleine Fluktuationen der Anregungsenergien (kleine Linienbreite) helfen daher dem Transport wenig, weil die Linien kaum überlappen. Sehr große Fluktuationen wiederum machen es unwahrscheinlich, dass die Anregungsenergien zweier Chromophore für einen Übergang hinreichend lange nahe genug beieinander liegen. Daher ist ein Optimum bei einer mittleren Dekohärenzrate zu erwarten.

Wie diese Überlegungen zeigen, kann starke Dekohärenz auch Übergänge zwischen Chromophoren unterdrücken. Dies kann durchaus von Nutzen sein, wenn ein solcher Übergang die Anregung in einen ungünstigen Bereich führt, in dem sie zum Beispiel nur noch langsam propagiert [14].

**Konstruktive und destruktive Interferenz**

In quantenmechanischen Systemen treten verschiedene Interferenzeffekte auf, welche sowohl konstruktiv als auch destruktiv sein können. Um einen für den Anregungstransport wesentlichen Effekt an einem möglichst einfachen Beispiel zu verdeutlichen, betrachten wir hier ein Netzwerk, welches aus drei Chromophoren besteht (Abb. 4). Der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{k=1}^3 E_k |i\rangle\langle i| + \sum_{k=1}^2 J_k (|k\rangle\langle 3| + \text{h.c.}) \quad (1)$$

beschreibt die kohärente Wechselwirkung, wobei der Zustand  $|i\rangle$  einer Anregung auf Chromophor  $i$  entspricht. Der Einfachheit halber sei  $J_1 = J_2$ . Für eine einzelne Anregung in der kohärenten Überlagerung

$$|\psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \quad (2)$$

zeigt eine einfache Rechnung, dass sich die Übergangsamplitude in den Zustand  $|3\rangle$  durch destruktive Interferenz auslöscht. Damit bleibt die Anregung in

den Chromophoren 1 und 2 im Zustand  $|\psi^-\rangle$  gefangen und kann nicht in das Chromophor 3 und von dort in das Reaktionszentrum gelangen.

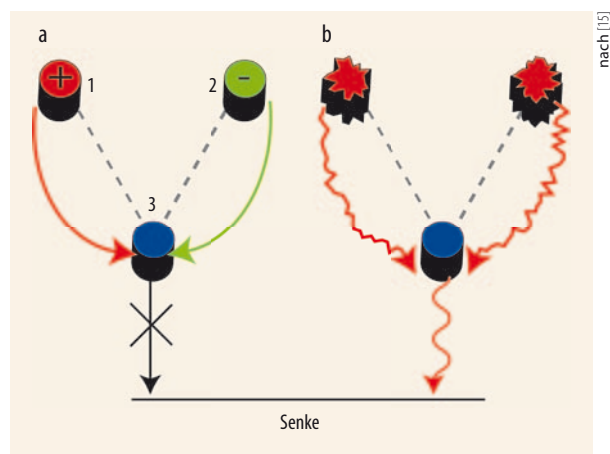
Natürlich ist kaum zu erwarten, dass bei einer Anregung direkt der Zustand  $|\psi^-\rangle$  besetzt wird. Im FMO-Komplex gelangt die Anregung aus der Antenne auf ein spezifisches Chromophor, sodass  $|1\rangle$  der Anfangszustand ist. Allerdings kann man diesen auch als kohärente Überlagerung des symmetrischen Zustands  $|\psi^+\rangle = (|1\rangle + |2\rangle)/\sqrt{2}$  und des antisymmetrischen Zustands  $|\psi^-\rangle$  betrachten, d. h.

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi^-\rangle + |\psi^+\rangle). \quad (3)$$

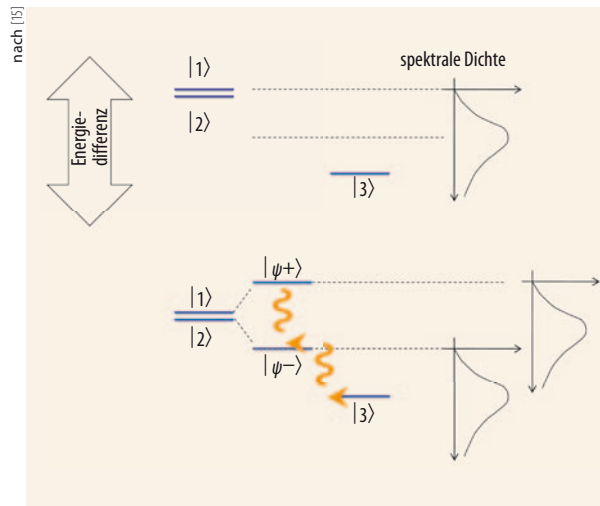
Dank konstruktiver Interferenz koppelt  $|\psi^+\rangle$  sehr stark an das Chromophor 3 und erreicht von dort schnell das Reaktionszentrum. Da der Anteil  $|\psi^-\rangle$  unverändert bleibt, werden also nur 50 % der Anregungen weiter transportiert. Der Rest verbleibt in den Chromophoren 1 und 2, bis er z. B. spontan zerfällt und damit die Energie verloren geht, anstatt im Reaktionszentrum umgewandelt zu werden.

Dekohärenz unterdrückt nun sowohl konstruktive als auch destruktive Interferenz und führt dazu, dass die symmetrische sowie die antisymmetrische Überlagerung mit etwa der gleichen Rate durch das Netzwerk propagieren. Daher ist Dekohärenz hier nützlich. Eine weitere Möglichkeit, die destruktive Interferenz im Zustand  $|\psi^-\rangle$  zu umgehen, besteht darin, die Anregungsenergien der beteiligten Chromophore unterschiedlich zu wählen. Damit ändert sich die relative Phase zwischen den beiden Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  und führt zu Übergängen zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$  und damit zu Transport unabhängig vom Anfangszustand. Natürlich darf der Unterschied zwischen den Anregungsenergien nicht zu groß sein.

Diese Argumentation hängt im Wesentlichen nicht vom spezifischen mikroskopischen Modell ab, das



**Abb. 4** In diesem Netzwerk koppeln die Plätze 1 und 2 mit gleicher Stärke an Platz 3, der seine Anregungsenergie an das Reaktionszentrum verliert. Entspricht die Anregung zu Beginn einem antisymmetrischen Zustand, so ist kein Transport zu Platz 3 und damit auch nicht zum Reaktionszentrum möglich (a). Unterdrückt Dekohärenz diese destruktive Interferenz, so kann die Anregung über Platz 3 zum Reaktionszentrum propagieren (b).



**Abb. 5** Chromophor 1 nimmt eine Anregung auf, die in das Chromophor 3 transferiert werden soll. Eine kohärente Wechselwirkung mit einem energetisch benachbarten Chromophor führt zu neuen Eigenzuständen  $|\psi^\pm\rangle$ , deren Energiedifferenz proportional zur Wechselwirkung ist. Stimmt diese Differenz mit dem Maximum der spektralen Dichte der Vibrationen der Umgebung überein, wird die Übergangsrate zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$  maximiert.

der Dekohärenz zugrunde liegt. Daher bleiben die beschriebenen Effekte auch bei Variation des Modells und dessen Parametern qualitativ unverändert. Vom Standpunkt eines biologischen Systems aus ist dies sicher sehr wünschenswert, da die Bedingungen einer natürlichen Variation unterliegen.

Nun wollen wir Effekte betrachten, die empfindlicher auf die Eigenschaften der Proteinumgebung sowie die elektronischen Eigenschaften der Chromophore reagieren. Dies ist notwendig, um die Transporteigenschaften sowie die physikalische Grundlage für die langen beobachteten Kohärenzzeiten weiter aufzuklären. Die Vibrationsfreiheitsgrade des Proteins spielen dabei eine wichtige Rolle.

## Die Phononenantenne

Das Vibrationspektrum eines Proteinkomplexes entspricht keinem weißen Rauschen, sondern besitzt eine endliche Breite und reichhaltige Struktur. Im Wesentlichen besteht es aus einem kontinuierlichen Anteil, den viele recht stark gedämpfte Moden erzeugen, sowie einigen diskreten Vibrationsmoden, die von längerlebigen Moden des Proteins oder des Chromophors selbst herrühren. Um diese Struktur auszunutzen, müssen die Anregungsenergien sowie die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren optimiert werden.

In der Tat kann man die starke kohärente Wechselwirkung zwischen verschiedenen Chromophoren ausnutzen, um das System an spezifische Vibrationsfrequenzen anzupassen und damit den Transport von Anregungen zu beschleunigen. Der fundamentale Mechanismus hierzu lässt sich an einem sehr einfachen Netzwerk aus drei Chromophoren erklären (Abb. 5). Dekohärenz führt zu zufälligen Änderungen der rela-

tiven Phase zwischen den Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  oder zu Übergängen zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$ .

Nehmen wir an, dass beide Chromophore in starker kohärenter Wechselwirkung stehen und damit die Eigenzustände des Systems durch  $|\psi^\pm\rangle = (|1\rangle \pm |2\rangle)/\sqrt{2}$  gegeben sind. Damit befindet sich die Anregung jeweils zu 50 % in den Zuständen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$ , und die Vibrationen des Proteinkomplexes erzeugen Übergänge zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$ . Die Energiedifferenz zwischen den Eigenzuständen ist proportional zur Stärke der kohärenten Wechselwirkung. Die Übergänge zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$  sind aber am stärksten, wenn die Energiedifferenz zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$  gerade mit dem Maximum der spektralen Dichte der Vibrationsfreiheitsgrade übereinstimmt. Auf diese Weise ist es möglich, durch Anpassung der Wechselwirkungsstärke im System die detaillierte Struktur der Fluktuationen in der Proteinumgebung optimal zu nutzen, um schnelle Übergänge und damit Transport zu erreichen. Die elektronischen Freiheitsgrade bilden daher eine durchstimmbare Antenne für die Proteinfuktuationen.

In der spektralen Dichte der Vibrationsfreiheitsgrade existieren neben dem kontinuierlichen Teil auch einige diskrete Beiträge, deren Ursache sehr wohldefinierte relativ langlebige Vibrationsmoden sind. Wird nun ein Chromophor angeregt, so verschiebt diese Anregung die Gleichgewichtslage von Atomkernen in deren Umgebung und regt damit Schwingungen an. Eine langlebige Vibrationsmode wird nun kohärente Oszillationen ausführen, und wenn die Energie dieser Mode der Energiedifferenz zwischen  $|\psi^+\rangle$  und  $|\psi^-\rangle$  entspricht, dann wird diese kohärente Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen induzieren (ganz analog zu der Wechselwirkung eines kohärenten Lasers mit einem Zweiniveaumatoms). Diese kohärenten Übergänge treten im Experiment als kohärente Oszillationen in Erscheinung, deren Lebensdauer der relevanten Vibrationsmode entspricht und damit leicht im Bereich von Pikosekunden liegen kann [16]. Die Kohärenzen an sich leben also nicht länger, werden dafür aber immer wieder von den Vibrationen regeneriert. Diese Beiträge liefern damit einen Mechanismus, der die beobachteten langlebigen kohärenten Oszillationen in den elektronischen Anregungen erklären kann.

## Ausblick

Die hier vorgestellten Überlegungen sollten deutlich gemacht haben, dass das Wechselspiel zwischen einem kohärent wechselwirkenden System und seiner Umgebung durchaus nichttrivial ist und die Möglichkeit eröffnet, unter Ausnutzung von Kohärenz und Dekohärenz die Effizienz der gewünschten Funktion zu optimieren. Der Ansatz, komplexe Vorgänge auf einfache Bausteine zurückzuführen, erlaubt ein besseres Verständnis der wesentlichen Aspekte dieser Dynamik. Die dabei gefundenen Prinzipien sind nicht auf den Energietransport in photosynthetischen Komplexen beschränkt, sondern ebenso relevant für den Transport

von Elektronen, Protonen oder Ionen. Natürlich sind diese Überlegungen sehr idealisiert, aber sie weisen den Weg für detaillierte Untersuchungen, die neuartige Simulationsmethoden und Vorschläge für neue, herausfordernde Experimente voraussetzen.

### Danksagung

Ich möchte allen meinen Mitarbeitern danken, ohne die unsere vielfältigen Arbeiten in der Quantenoptik, Quanteninformation und Quantenbiologie nicht möglich gewesen wären. Besonders möchte ich hierbei meine Frau und Kollegin, Prof. Susana Huelga, hervorheben, mit der ich z. B. die hier dargestellten Forschungen gemeinsam vorantreibe. Zum anderen sei Prof. Sir Peter Knight FRS dankend erwähnt, der meine Karriere über viele Jahre unterstützt hat. Für die finanzielle Unterstützung danke ich neben der Europäischen Gemeinschaft besonders der Alexander von Humboldt-Stiftung, die mich 1995 ans Imperial College exportiert hat, wo meine Karriere wirklich begann, und mich dann 2009 aufgrund der Initiative von Prof. Wolfgang Schleich mit einer sehr großzügig ausgestatteten Humboldt-Professur nach Deutschland zurückgeholt hat. Die Freiheit, die diese Professur mit sich bringt, hat mir Forschungen erlaubt, für die es wohl auf dem normalen Antragsweg keine Mittel gegeben hätte.

### Literatur

- [1] T. Brixner et al., *Nature* **434**, 625 (2005)
- [2] G. S. Engel et al., *Nature* **446**, 782 (2007)
- [3] G. Panitchayangkoon et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. Am.* **107**, 12766 (2010)
- [4] M. Mohseni, Y. Omar, G. S. Engel und M. B. Plenio (Hrsg.), *Quantum Effects in Biology*, Cambridge University Press (2012)
- [5] G. R. Fleming, G. D. Scholes und A. De Wit (Hrsg.), 22nd Solvay Conf. on Chemistry, *Procedia Chemistry* **3**, 1 (2011); G. R. Fleming, S. F. Huelga und M. B. Plenio, *New J. Phys.* **13**, 115002 (2011)

- [6] M. Mohseni et al., *J. Chem. Phys.* **129**, 174106 (2008)
- [7] M. B. Plenio und S. F. Huelga, *New J. Phys.* **10**, 113019 (2008)
- [8] T. Ritz, S. Adem und K. Schulten, *Biophys. J.* **78**, 707 (2000); I. A. Solov'ov, K. Schulten und W. Greiner, *Physik Journal*, Mai 2010, S. 23
- [9] A. Vaziri und M. B. Plenio, *New J. Phys.* **12**, 085001 (2010)
- [10] L. Turin, *Chem. Sens.* **21**, 773 (1996)
- [11] M. I. Franco et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. Am.* **108**, 3797 (2011)
- [12] A. Olaya-Castro et al., *Phys. Rev. B* **78**, 085115 (2008)
- [13] F. Caruso, A. W. Chin, A. Datta, S. F. Huelga und M. B. Plenio, *J. Chem. Phys.* **131**, 105106 (2009)
- [14] A. W. Chin, A. Datta, F. Caruso, S. F. Huelga und M. B. Plenio, *New J. Phys.* **12**, 065002 (2010)
- [15] A. W. Chin, S. F. Huelga und M. B. Plenio, *Phil. Trans. Act. Roy. Soc. A* **370**, 3638 (2012)
- [16] A. W. Chin, J. Prior, R. Rosenbach, F. Caycedo-Soler, S. F. Huelga und M. B. Plenio, E-print arXiv:1203.0776

### DER AUTOR

**Martin Plenio** hat in Göttingen Physik studiert und 1994 in theoretischer Quantenoptik promoviert. Nach einem Feodor Lynen-Stipendium und Positionen als Lecturer und Senior Lecturer wurde er 2003 Professor am Imperial College in London. Von 2005 an war er dort zudem Direktor des Quanteninformationsprogramms am Institute for Mathematical Sciences. Im Oktober 2009 ist er mit einer Alexander von Humboldt-Professur nach Deutschland zurückgekehrt und arbeitet nun als Direktor des Instituts für Theoretische Physik an der Universität Ulm, bleibt aber dem Imperial College und der Stadt London dank einer Teilzeitstelle weiter verbunden.

