

***The Emergence and Evolution of Life
in a "Fatty Acid World"
based on Quantum Mechanics***

Arvydas Tamulis, Mantas Grigalavicius (2010)

Origins of Life and Evolution of Biospheres, DOI: 10.1007/s11084-010-9211-4

December 1st, 2010

Wolfgang Sakuler

Einleitung

- **These:**

- ***Fundamentalste minimale lebende Zellen (künstlich und natürlich) sind durch quantenmechanische Wechselwirkungen zwischen Molekülen hervorgegangen.***
- ***Alle makromolekularen lebenden Systeme sind selbst-aggregierend aufgrund von Wechselwirkungen durch schwache elektrostatischen Kräfte (Shift in Valenz-Elektronen-Wolken) und andere quantenmechanische Effekte (H-Brücken).***
- ***Die Entstehung von natürlichem oder künstlichem Leben hängt a priori von der Existenz dieser schwachen quantenmechanischen Elektron-Korrelations-Wechselwirkungen ab***

Einleitung

- **Synthese von künstlichen selbst-reproduzierenden minimalen Zellen liefert Einsicht, wie lebende Protozellen auf Erde entstanden sein könnten**
- **Rasche Entwicklung von Computer-Technologie und quantenmechanischen Methoden und Programm-Paketen (Quanten-Molekular-Dynamik) ist Basis, um Simulationen der Selbst-Aggregation und Photosynthese von minimalen künstlichen Zellen (die bis zu 2000 Atomen bestehen) durchführen zu können**
- **Grundlegende Arbeiten:**
 - *Steen Rasmussen, James Bailey, Hans Ziock, (Los Alamos National Laboratory—LANL) (Rasmussen et al. 2003, 2008; DeClue et al. 2009);*
 - *Liaohai Chen (Argonne National Laboratory)*
 - *the Center for Fundamental Living Technology at the University of Southern Denmark (Steen Rasmussen)*
 - *Pier Luigi Luisi's group (RomaTre University)*
 - *Guenter von Kiedrowski (Ruhr-Universitaet Bochum)*
 - *John S. McCaskill, Uwe Tangen and Patrick Wagler in Biomolecular Information Processing research group (Ruhr-Universitaet Bochum)*
 - *European Center for Living Technology, Venice.*

Einleitung

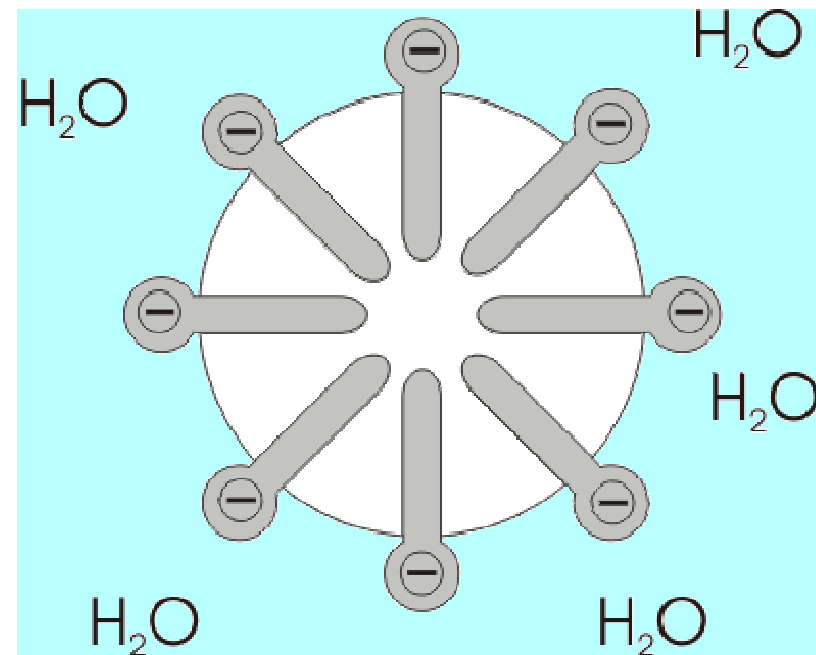
- **Künstliche minimale lebende Zelle:**

- **Eigenschaften:**

- *Mizelle, dient als Container*
 - *Größe: 4-6 nm*
 - *Metabolismus*
 - *Genetisches System*

Einleitung

- **Mizelle:**
 - **Assoziationskolloid**
 - **Aggregate aus amphiphilen Molekülen**
(*amphiphil: sowohl hydrophile als auch hydrophobe Komponenten*)
 - **Lagern sich in Dispersionsmedium (H_2O) zusammen**
 - **Hydrophiler Kopf, zu H_2O gerichtet**
 - **Hydrophobe Teile (Schwänze) lagern sich zu eigener Phase zusammen**



Einleitung

- **Container besteht aus amphiphilen Fett-Säure(FA)-Molekülen, die zu einer Mizelle selbst-aggregieren**
- **Hydrophobes Innere der Mizelle agiert als Haftmaterial für Photosensitizer, pFA (precursor fatty acid) (Nahrung) und dem genetischen Material**
- **Genetisches Material: Peptid-Nukleinsäure (PNA)**
- **Geometrische und elektronische Strukturen sind mittels semiempirischen quantenmechanischen Computer-Simulationen ermittelt worden**
- **Metabolismus:**
 - **Photo-Anregung eines Elektrons in verschiedenen Photosensitizern**
 - **Angeregtes Elektron bindet pFA zu anderen FA -> Wachstum, bis Teilung aufgrund von Instabilität => Replikation**

Einleitung

- ***Künstliche Zellen bestehen aus ca. 1000 Atomen***
- ***Alle Prozesse, Selbst-Aggregation, Absorption von Licht, und Metabolismus sollten im Prinzip mittels quantenmechanischer Methoden untersucht werden***
- ***Haupt-Ziel ist es, mittels quantenmechanischer Methoden zu zeigen, wie einfachste Formen von minimalen lebenden Organismen auf der Erde vor ca 3.9-3.6 Mrd Jahren oder auf anderen Planeten entstanden sein könnten***
- ***Haupt-Idee der Arbeit von Tamulis et al. ist, dass Leben auf der Erde oder auf anderen Planeten durch selbst-reproduzierende photoaktive Fettsäure Mizellen hervorgegangen sind, welche sich Schritt für Schritt durch Lichtabsorption zu Nukleotiden entwickelt haben***

Methodik

- *Beschreibung der quantenmechanischen (QM) Elektron-Korrelationen mittels sogenannter Dichtefunktionaltheorie (DFT) (Austausch-Funktional beschreibt Elektron-Korrelationen)*
- *Mittels quantenmechanischer Methoden erhält man tiefsten molekularen Energiezustand, parametrisiert durch Koordinaten der Kerne.*
- *Weitere Minimierung der Energie mittels Geometrie-Optimierungs-Prozedur (Minimierung in Bezug auf Position der Kerne)*
- *Zu beachten:*
 - *Qualität des gewählten Ausgangs-Dichtefunktionals*
 - *Qualität des Molekularen Orbitals*

Methodik

- **Quantenmechanische Methodik:**
 - **Biologische Moleküle, Supermoleküle und Supramoleküle (Mizellen) sind Quanten Systeme, die aus Quanten-Teilchen bestehen:**
 - Kerne (Kernladungszahl Z) + Elektronen
 - Komplexes Quanten-Viel-Teilchen-System
 - **Schrödinger-Gleichung: Hamilton-Operator H**

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

Methodik

- **Viel-Teilchen Hamilton-Operator H :**

$$H = T + V$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Methodik

- **Born-Oppenheimer Näherung:**
 - **Schwere Kerne auf fixer Position "eingefroren"**
 - > **kinetische Energie $T_{\text{Kern } i} = 0$**
 - > **potentielle Energie $V_{\text{Kern } i, \text{Kern } j} = \text{const.}$**

$$H = T + V + V_{ext}$$

Methodik

- **Dichtefunktionaltheorie (DFT):**
 - **Berechnungs-Methodik für Quanten-Viel-Teilchen-Systeme**
 - **Eigenschaften mittels Elektron-Dichte-Funktional bestimmt**
 - **Anwendung in Festkörperphysik, Computational Physics, Computational Chemistry**
 - **Selbstkonsistentes Lösungsverfahren (iterativ, rechen-intensiv)**
 - **Verwendete DFT Methode: Zeit-Abhängige Dichtefunktionaltheorie (TD DFT)**

Methodik

- **Hohenberg-Kohn Theoreme:**

1) **Grundzustandsdichte $\rho(r)$ des Viel-Elektronensystems bestimmt eindeutig Potential $V_{ext}(r)$ und somit Zustand des Systems**

Viel-Teilchen Problem mit N Elektronen, d.h. $3N$ Freiheitsgraden auf 3 räumliche Koordinaten reduziert

2) **Hohenberg-Kohn Potential $F_{HK}[\rho]$ ist universell, und korrekte Grundzustandsdichte $\rho(r)$ minimiert Energie-Funktional**

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \psi | T + V | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

Methodik

- **Kohn-Sham Gleichungen:**

- **Viel-Teilchen Problem (wechselwirkend) -> Ein-Teilchen Problem (nicht-ww, effektives V)**

$$H \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

=>

$$H_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}$$

Methodik

- **Kohn-Sham Gleichungen:**

- **Dichte des N-Teilchen-Systems:**

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

- **Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}[\rho]$**
 - **Die wesentliche Unbekannte in Kohn-Sham Gleichung**
 - **Verschiedene Approximationen :**
 - **Local Density Approximation (LDA)**
 - **Generalized Gradient Approximation (GGA)**
 - **Linearkombinationen von diverser Approx.**

Methodik

- **Kohn-Sham Gleichungen:**

- **Selbstkonsistentes Problem:**

$$H_{KS}[\rho] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

- **Anfangs-Lösung vorgeben, iterativ selbstkonsistent mit Computer lösen**

Resultate

- **Quantenmechanische DFT Methoden beschreiben selbst-aggregierende photoaktive FA Mizellen**
- **Quantenmechanische Elektron-Korrelationen sind Ursache der schwachen Wasserstoff und Van-der-Waals Bindungen, die kritisch für das Verhalten des Systems sind**
- **Wachstum durch Anbinden von FA an die Mizelle -> Erreichen einer kritischen Größe -> Teilung, Selbstreproduktion**

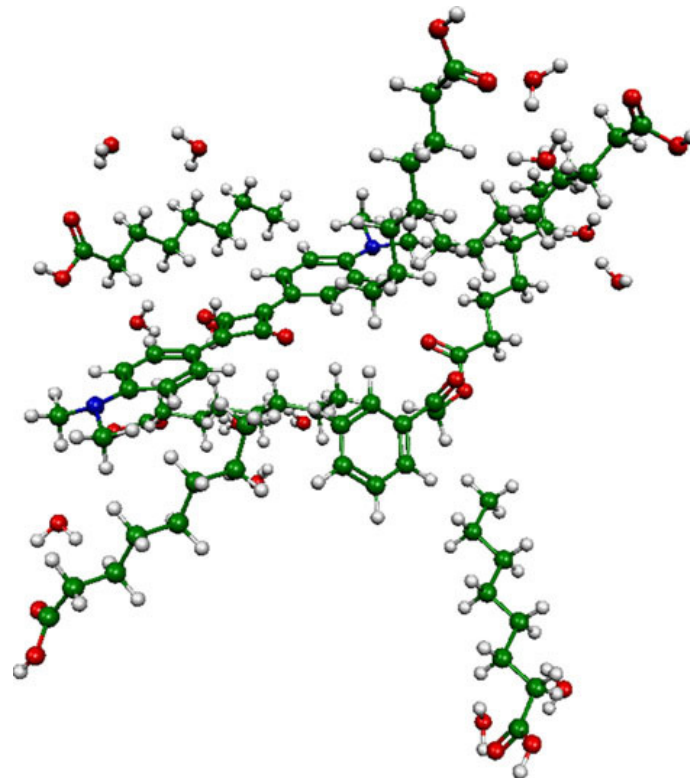
=> Selbstreproduzierende photoaktive FA Mizellen = Fatty Acid World

Resultate

- ***H-Brücken und schwache Van-der-Waals Bindungen (Dispersions-Kräfte) spielen fundamentale Rolle in den QM Elektron-Korrelations-Wechselwirkungen, die für Selbst-Aggregation und photosynthetische Prozesse der künstlichen minimalen Zelle ausschlaggebend sind***
- ***Elektron-Korrelations-Wechselwirkungen zwischen polaren Lösungsmittel (H_2O , Methanol), FA, pFA, führt zu zusätzlichen Anziehungs-Kräften (Dispersions-Kräfte) und H-Brücken***
- ***Im Vakuum (kein Lösungsmittel) hingegen ist keine Selbst-Aggregation möglich***
- ***Resultate (aus DFT berechnete Energie-Level-Übergänge) stimmen mit spektroskopischen Experimenten bis 0.3 nm überein (innerhalb experiment. Fehler)***
- ***Alle FA Mizellen sind selbst-aggregierend aufgrund schwacher elektrostatischer Wechselwirkungen und QM Effekten (Dispersion, H-Brücken)***
- ***=> Die Entstehung von künstlichem und natürlichem Leben hängt a priori von der Existenz dieser schwachen QM Elektron-Korrelations-Wechselwirkungen ab***

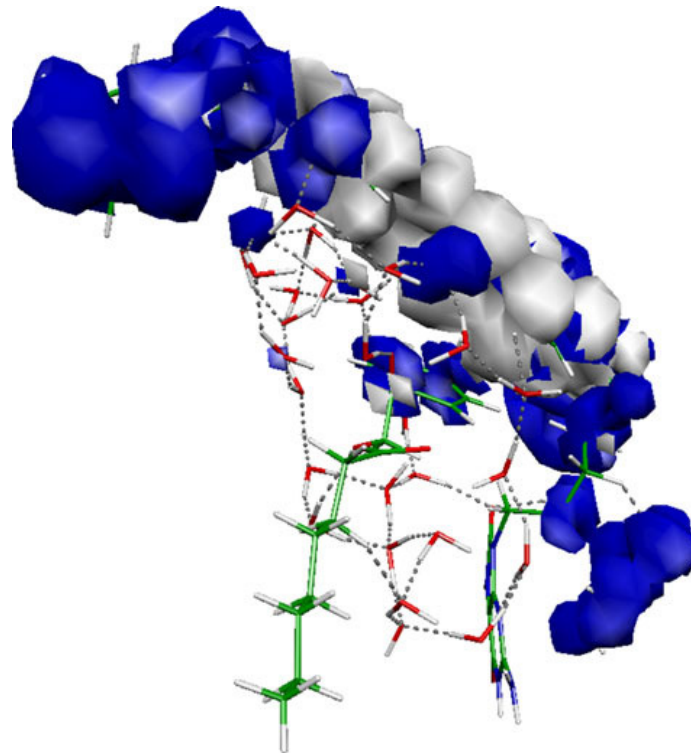
Resultate

- **Selbst-reproduzierendes FA Mizellen-Systems:**



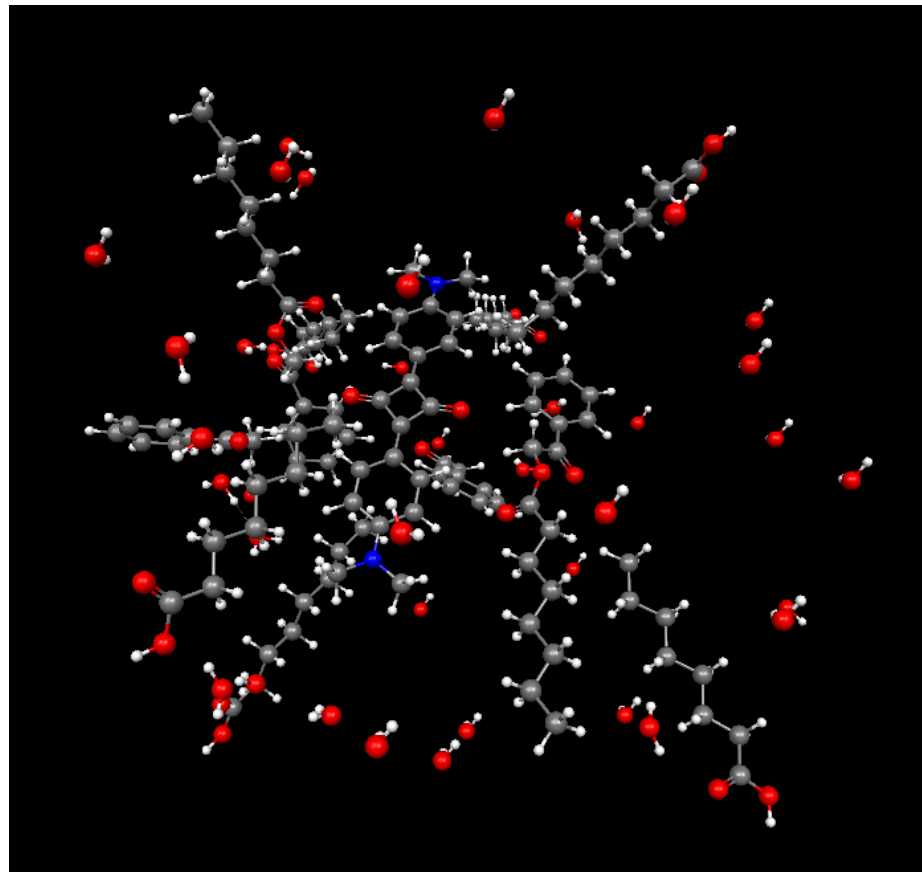
Resultate

- *Visualisierung des Elektron-Ladung-Tunnels:*



Resultate

- *Geometrische Optimierung des selbst-reproduzierenden FA Mizellen-Systems*



References

- *Arvydas Tamulis, Mantas Grigalavicius, „The Emergence and Evolution of Life in a “Fatty Acid World” Based on Quantum Mechanics”, Online First in the journal Origins of Life and Evolution of Biospheres, since May 05, 2010*
- *A. Tamulis, M. Grigalavicius, S. Krisciukaitis, G. Medzevicius, “Quantum Processes in 8-Oxo-Guanine-Ru(bipyridine)₃2+ Photosynthetic Systems of Artificial Minimal Cells”, accepted for publication in the Central European Journal of Physics, June 24, 2010.*
- *Arvydas Tamulis, „Quantum Mechanical Investigations of Photosynthetic Systems of Artificial Minimal Cells Based on 8-Oxo-Guanine-Ru(bipyridine)₃2+”, accepted for publication in the journal of Computational and Theoretical Nanoscience, Jun 8, 2010.*
- *Arvydas Tamulis and Vykintas Tamulis, “Quantum Mechanical Design of Molecular Electronics OR Gate for Regulation of Minimal Cell Functions”, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, vol. 5 No 4, p.p. 545-553, 2008.*
- *A. Tamulis, “Quantum Mechanical Control of Artificial Minimal Living Cells”, NeuroQuantology, vol. 6, p.p. 311-322, 2008.*
- *Rasmussen S, Chen L, Nilsson M, Abe S (2003) Bridging nonliving and living matter. Artificial Life 9:267–316*
- *Nilsson M, Rasmussen S (2003) “Cellular Automata for Simulating Molecular Self-Assembly”, Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science AB(DMCS), 2003, 31–42*

Links

- ***Tamulis Home-Page:***

<http://www.itpa.lt/~tamulis>

- ***Rasmussen Home-Page:***

<http://www.ees.lanl.gov/staff/steen>