

Az intramolekuláris vibrációk szerepe a fotoszintetikus excitonenergia-transzferben



Juhász Imre Benedek

Témavezető:
Dr. Csurgay Árpád

A PhD értekezés tézise

PÁZMÁNY PÉTER KATOLIKUS EGYETEM
INFORMÁCIÓS TECHNOLÓGIAI ÉS BIONIKAI KAR
ROSKA TAMÁS MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

Budapest, 2017

1. Bevezetés

1.1. Kontextus és motiváció

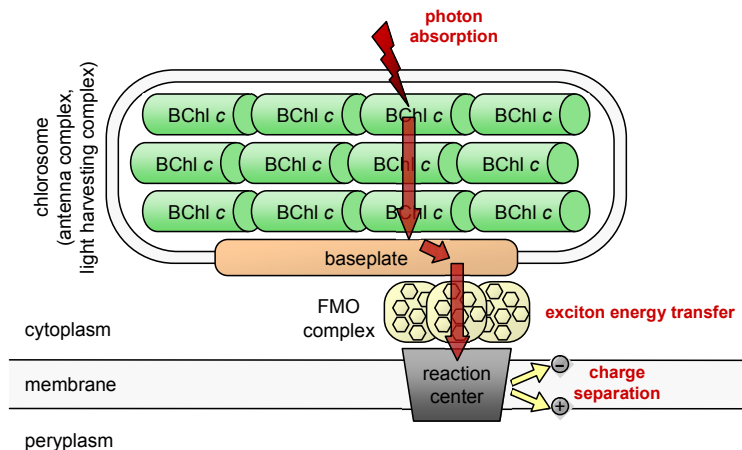
A mikroszkopikus világban gyakoriak az olyan jelenségek, melyek ellentmondanak a hétköznapi életben szerzett tapasztalatainknak: a részecskék felbukkanhatnak olyan helyeken, melyek eléréséhez klasszikusan nincs elegendő energiájuk (ezt a jelenséget nevezik kvantum-alagutazásnak), lehetnek egyszerre több állapotban (kvantum-szuperpozíció), és viselkedhetnek úgy, mintha össze lennének kapcsolva – még akkor is, ha távol vannak egymástól (kvantum-összefonódás). Egyre növekvő mennyiségű adat utal arra, hogy ezek a kvantumjelenségek meglepő módon bizonyos élettani folyamatokban is szerepet játszanak [11]–[14] – magas ($\gg 0\text{ K}$) hőmérsékleten, az élő anyag alkotta nyüzsgő közegben.

A kvantumbiológiának nevezett kutatási terület legintenzívebben kutatott témája valószínűleg a fotoszintézis első szakaszában zajló excitonenergia-transzfer. A folyamat során a fénygyűjtő (*light-harvesting*) komplexek (más néven antennakomplexek) által elnyelt fotonok energiáját pigment (kromofór) molekulák szállítják a reakciócentrumba feltűnően magas hatékonysággal: az antennakomplex fajtájától és a fényviszonyoktól függően egy-egy elnyelt foton energiája 50–90%-os valószínűséggel alakul át egy pár szétválasztott töltés energiájává [15] (1. ábra). A folyamat megértése mérnöki szempontból is fontos, hiszen a biológiai rendszerektől eltanult tervezési elvek talán új típusú napelemekben és bionikus szenzorokban is kiaknázzhatóak lesznek.

Az energiáttranszfert sokáig a Förster-elmélettel [17] magyarázták, amely szerint az exciton rendezetlenül ugrál pigmentről pigmentre [18], [19]. Századunk első évtizede azonban meglepő felfedezéseket hozott: koherenciájukat sokáig megtartó kvantumállapotokat figyeltek meg kísérletileg fotoszintetikus rendszerekben [20], még élettani hőmérsékleten is [21], [22]. Nem sokkal ezután azt is közölték, hogy az ilyen állapotok szerepet játszanak az energiáttranszferben [23].

1.2. Célkitűzések

A fotoszintetikus excitonenergia-transzfer korábbi modelljei a résztvevő molekuláknak kizárólag az elektronikus állapotaira összpontosítottak. Az elmúlt



1. ábra. A zöld kénbaktériumok fénygyűjtő apparátusa. A napfényt a kloroszóma BChl-*c* molekulái nyelik el. Ezután a befogott energia az alaplemezen (*baseplate*) és a Fenna–Matthews–Olson-komplexen (FMO-komplexen) keresztül a reakciócentrumba szállítódik, ahol töltésszétválasztó folyamatot vált ki. A [13] és [16] forrásokból átdolgozva.

években azonban a molekulákon belüli vibrációkra növekvő figyelem irányult, és számos cikk jutott arra a következtetésre, hogy ezek a rezgések fokozhatják az excitonenergia-transzferet [24]–[33], habár volt néhány olyan közlemény is, mely arra a következtetésre jutott, hogy a fokozódás kismértékű, ha a rendszer kölcsönhat a környezetével [30], [34]. Másrészt csak kevés és ellentmondó megállapítást találtam azzal kapcsolatban, hogy az intramolekuláris vibrációs módusok csillapítása hogyan befolyásolja az energiatranszferet.

Értekezésemben az intramolekuláris vibrációs módusoknak a fotoszintetikus excitonenergia-transzferben betöltött szerepét vizsgálom. Bemutatok egy általános, közelítő, Lindblad-típusú mesteregyenlet formájában megfogalmazott modellt. E modell alapján elkészítettem egy szimulátor programot, melynek segítségével dimer és heptamer modellelrendezéseket vizsgáltam különféle paraméterek módszeres változtatása mellett. (Az új modell, illetve a szimulációs eredmények egy az *AIP Advances* című folyóiratban publikálásra elfogadott cikkben is bemutatásra kerültek [1].)

2. Elméleti háttér

A Schrödinger-egyenlet a nem-relativisztikus atomi rendszerek viselkedésének általános leírását nyújtja. Gyakorlati alkalmazhatóságát azonban két tényező alapvetően korlátozza: egyrészt az állapottér dimenziója a részecskék számával exponenciálisan nő, másrészt az egyenlet csak zárt kvantumrendszerek¹ esetén érvényes, melyek környezetükkel nem állnak kölcsönhatásban, mindazonáltal szigorú értelemben az egyetlen zárt rendszer maga az univerzum. Következésképpen az excitonenergia-transzfer *ab initio* modellezése teljességgel reménytelen. Ehelyett a nyílt kvantumrendszerek közelítő modelljeire kell támaszkodnunk.

Ebben a megközelítésben az explicit módon kezelt rendszert kisszámú, néhány állapottal jellemzett molekulára szűkítjük le, miközben a többi molekulát (pontosabban szabadsági fokot) a környezet részének tekintjük, melyet egyszerűsített, átlagolt módon, például hőtartályként írunk le.

A Lindblad-mesteregyenletet gyakran használják az excitonenergia-transzfer modellezésére. Ez a Liouville–Neumann-egyenletből vezethető le, mely pedig a Schrödinger-egyenlet általánosítása kevert állapotban lévő kvantumrendszerekre. A levezetés során három főbb közelítést hajtunk végre. A Born- és a Markov-közelítések azt feltételezik, hogy a rendszer–hőtartály csatolás gyenge, így elhanyagolják a hőtartály változásait. A harmadik, úgynevezett szekuláris vagy forgóhullám-közelítés (*rotating wave approximation*) pedig figyelmen kívül hagyja a rendszerdinamika nem-rezonáns, gyorsan oszcilláló tagjait feltételezve, hogy azok a számunkra érdekes időskálán nem befolyásolják lényegesen a dinamikát. A Lindblad-mesteregyenlet a rendszer–hőtartály kölcsönhatást másodrendben közelíti. Általános alakja

¹ A nyílt és zárt kvantumrendszereket az alapján különböztetem meg, hogy környezetükkel kölcsönhatnak-e vagy sem. Néhány szerző azonban zártnak nevez egy rendszert akkor is, ha arra külső erők hatnak, feltéve, hogy a rendszerdinamika leírható egy időfüggő Hamilton-operátorral; míg az időfüggetlen Hamilton-operátor által meghatározott rendszerekre az izolált kifejezést használja [35]. Más szerzők viszont a rendszer zárt, illetve nyílt voltát a rendszer és a környezete közötti kölcsönhatás reverzibilitásával, illetve irreverzibilitásával definiálják, miközben a környezettel kölcsönhatásban egyáltalán nem álló rendszereket izoláltaknak nevezik [36].

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_S(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{\rho}_S(t) \right] + \sum_j \gamma_j \left(\hat{A}_j \hat{\rho}_S(t) \hat{A}_j^\dagger \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \hat{A}_j^\dagger \hat{A}_j \hat{\rho}_S(t) - \frac{1}{2} \hat{\rho}_S(t) \hat{A}_j^\dagger \hat{A}_j \right), \end{aligned} \quad (1)$$

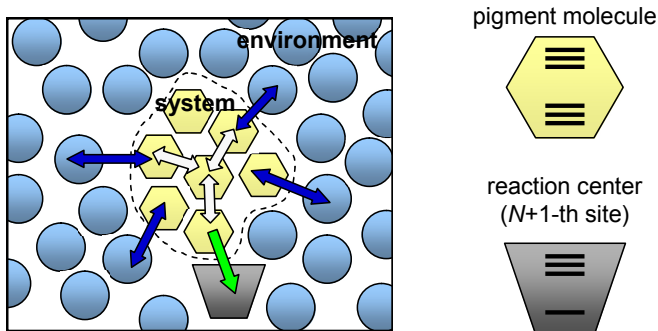
ahol $\hat{\rho}_S$ a rendszer állapotát reprezentáló sűrűségmátrix, \hat{H} a rendszer Hamilton-operátora, \hbar a redukált Planck-állandó, míg a szögletes zárójel a két operátor $[\hat{H}, \hat{\rho}_S] = \hat{H}\hat{\rho}_S - \hat{\rho}_S\hat{H}$ egyenlettel definiált kommutátora. Az \hat{A}_j Lindblad-operátorok a γ_j sebességi állandókkal együtt a rendszer és a hőtartály közötti csatolást fejezik ki [35].

3. Az új tudományos eredmények összefoglalása

1.a tézis: Megalkottam egy általános kvantummodellt, mely az intramolekuláris vibrációs módusok explicit figyelembevételével írja le a fotoszintetikus excitonenergia-transzferet.²

Az új modell egy N darab pigment molekulából álló rendszert ír le (2. ábra), molekulánként két elektronikus állapotot és egy explicit módon kezelt vibrációs módust tekintetbe véve (3(a) ábra). A modell tartalmaz egy további molekulát, mely a reakciócentrumot reprezentálja. A molekulák közötti csatolás a Franck–Condon átfedési integrálok segítségével kerül kiszámításra. A modellrendszer időbeli fejlődését egy Lindblad-típusú mesteregyenlet írja le, melyben a memóriamentes környezettel való kölcsönhatást Lindblad-operátorok fejezik ki fenomenologikusan. (A modellben szereplő állapotátmenetek a 3(b)–(e) ábrákon láthatóak.)

² Kifejtve a disszertáció 3. fejezetében.



2. ábra. A modellelrendezés általános vázlata. A rendszer N darab pigment molekulából (sárga hatszögek) áll, melyek csatolásban vannak egymással, a reakciócentrummal ($N + 1$. molekula) (szürke trapéz), valamint a környező molekulákkal (kék körök).

1.b tézis: Az új modell alapján elkészítettem egy szimulátorprogramot.³

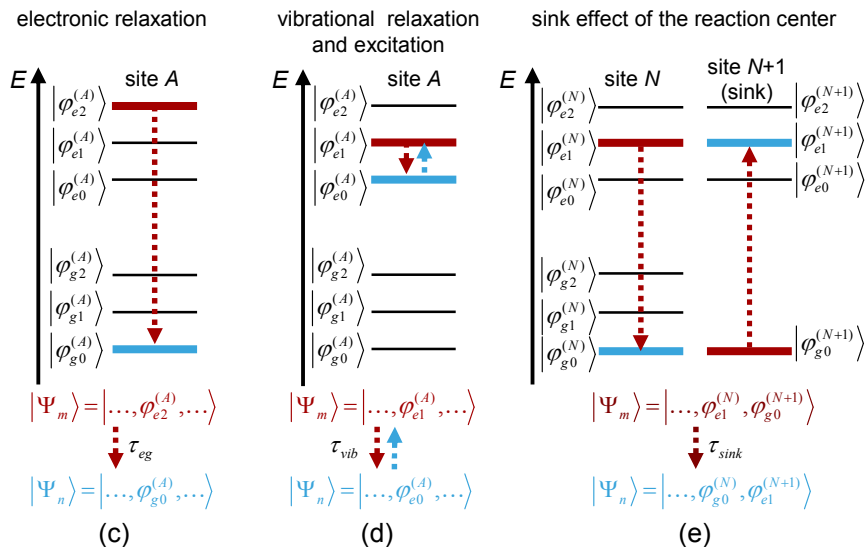
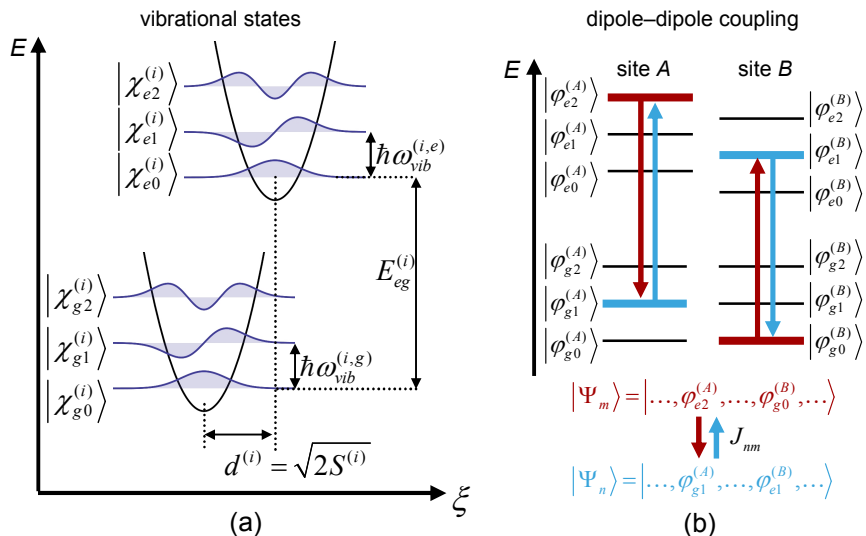
Az adott modellrendszer alapján a szimulátorprogram felépíti a megfelelő Lindblad-mesteregyenletet, melyet azután a *Quantum Toolbox in Python (Qutip)* [37], [38] beépített függvényei segítségével numerikusan old meg.

2. tézis: Egységes tanulmányban vizsgáltam meg, hogy a csillapítatlan, illetve csillapított intramolekuláris vibrációs módusok hogyan befolyásolják az excitonenergia-transzfert és különösen annak hatékonyságát.⁴

Az intramolekuláris vibrációs módusok szerepének feltárására különböző szcenáriókat hasonlítottam össze. A homodimer jól ismert esetében az exciton oda-vissza oszcillál a két molekula között, periodikusan egységnyi valószínűséggel lévén jelen az első majd a második molekulán. A molekulák elektronikus energiaszintjeinek elhangolása azonban csökkenti az exciton „áthelyeződésének” valószínűségét. Megerősítettem, hogy a transzfer ezen leromlását olyan

³ Kifejtve a disszertáció 4. fejezetében.

⁴ Kifejtve a disszertáció 5. és 6. fejezetében.



3. ábra. (a): egy molekula vibrációs állapotai (b)–(e): a modellben szereplő állapotátmenetek (a tiszta fáziscsillapítás nincs ábrázolva). [1]

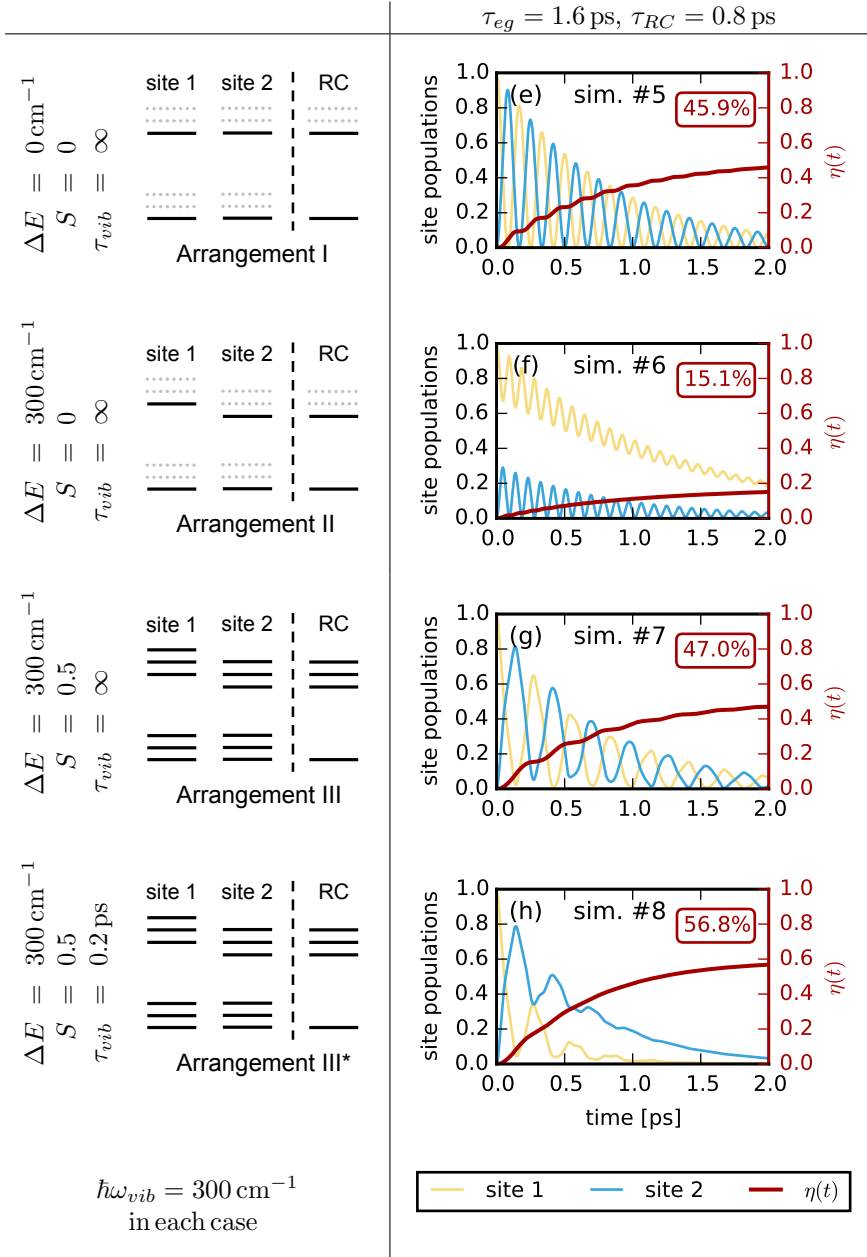
intramolekuláris módusok jelenléte kompenzálhatja [24]–[33], melyek rezonáns energiaszinteket hoznak létre a két molekulán, feltéve, hogy a Huang–Rhys-faktorok kellően nagyok ezeknek az állapotoknak az egymáshoz csatolásához. Megmutattam továbbá, hogy ezen vibrációs módusok csatolása jelentős mértékben tovább fokozhatja az energiatranszferet (4. ábra). Az utóbbi eredmény összhangban van a [26], [28], [39] forrásokkal, de ellentmond a [31], [33] források megállapításainak.

A hatékonyság javulása azzal magyarázható, hogy a vibrációs relaxáció az excitont olyan állapotba viheti, mely energetikailag el van hangolva annak a molekulának az összes állapotától, ahonnan az exciton érkezett, ez pedig megakadályozza az excitonnak az előző molekulára való visszaterjedését (5. ábra). A vibrációs relaxáció tehát egyirányúsíthatja az energiatranszferet, továbbá csapdába ejtheti az excitont a reakciócentrumhoz kapcsolódó molekulán magasabb hatékonyságot eredményezve ezáltal. Erre a fajta transzportfolyamatra a *vibrációs-relaxáció-fokozta excitonenergia-transzfer* (*vibrational-relaxation-enhanced exciton energy transfer*, *VREET*) kifejezést használom.

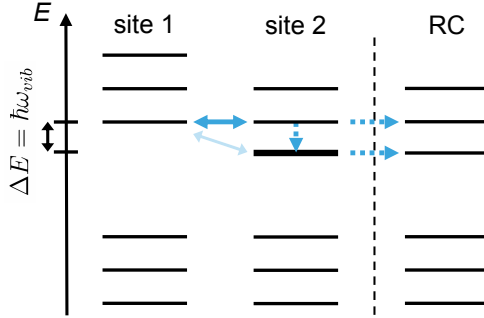
2.a tézis: Megmutattam, hogy az excitonenergia-transzfer hatékonyságának a vibrációs relaxáció által okozott relatív növekedése többszöröse a tiszta fáziscsillapítás (pure dephasing) okozta relatív növekedésnek.⁵

Elhagyva a vibrációs relaxáció (és gerjesztés) populációtranszferet okozó hatását, bevezettem a modellbe a tiszta fáziscsillapítást. Megmutattam, hogy ez a folyamat szintén képes az energiatranszfer hatékonyságának növelésére (mint ahogy azt korábban leírták [40], [41]), azonban a tiszta fáziscsillapítás által okozott javulást a vibrációs relaxáció által okozott jelentősen felülmúlja (mind a dimer modellben 0 K-en, mind a Fenna–Matthews–Olson-komplex (FMO-komplex) heptamer modelljében 0 K-en és 300 K-en) (6. ábra).

⁵ Kifejtve a disszertáció 5.4, 6.2 és 6.3 szakaszaiban.



4. ábra. Az excitonenergia-transzfer dinamikája különböző dimer modellrendszerekben. [1]

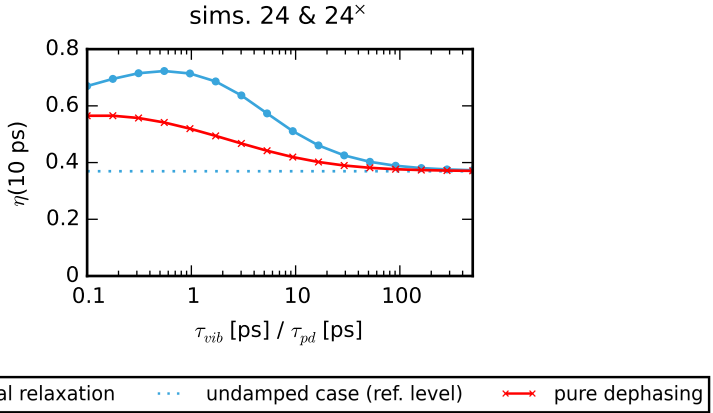


5. ábra. A vibrációs-relaxáció-fokozta excitonenergia-transzfer (*vibrational-relaxation-enhanced exciton energy transfer, VREEET*) útvonala az 1-es molekulától a reakciócentrumba (RC). Az energetikailag rezonáns $|\varphi_{e0}^{(1)}\rangle$ és $|\varphi_{e1}^{(2)}\rangle$ állapotok dipól-dipól kölcsönhatásban állnak egymással, így az exciton oszcillálhat közöttük. A vibrációs relaxáció azonban a 2-es molekulát a $|\varphi_{e1}^{(2)}\rangle$ állapotból a $|\varphi_{e0}^{(2)}\rangle$ állapotba viszi (az utóbbit vastag vonal jelöli), ahonnan az excitonnak az 1-es molekulára való visszaterjedése (a vékony kettős nyíl mentén) az energiakülönbség miatt gátolt. Végeredményben az exciton a 2-es molekula $|\varphi_{e0}^{(2)}\rangle$ állapotában csapda kerül, ahonnan a reakciócentrum elnyeli az energiáját. [1]

2.b tézis: Megmutattam, hogy a vibrációs relaxáció számos paraméter széles tartományában jelentős mértékben és robusztus módon képes fokozni az excitonenergia-transzferet.⁶

Megvizsgáltam a VREEET számos paramétertől való függését. Dimer modellrendszereken 300 K-en végzett szimulációkkal megmutattam, hogy a VREEET kevésbé érzékeny mind a pigmentek elektronikus energiaszintjeinek párhuzamos megváltoztatására, mind a pigmentek közötti csatolás erősségének módosítására. Szemléltettem, hogy a gyorsabb vibrációs relaxáció nagyobb mértékben fokozza az energiatranszferet, valamint hogy minél lassabb a reakciócentrum nyelő hatása, annál nagyobb a transzfer hatékonyságának relatív növekedése. Demonstráltam továbbá, hogy a VREEET akkor mutatja a legnagyobb hatásfokot, ha a szomszédos molekulák elektronikus energiaszintjei

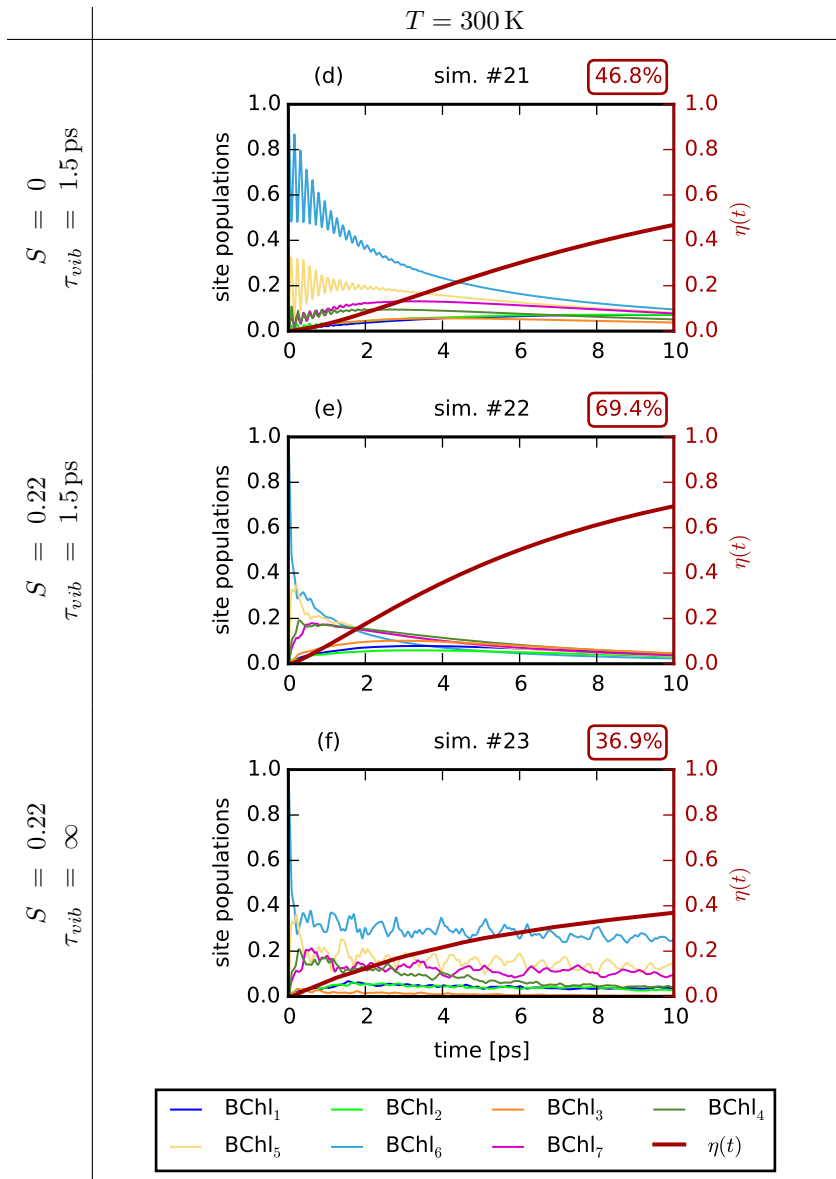
⁶ Kifejtve a disszertáció 5.5 és 6.3 szakaszaiban.



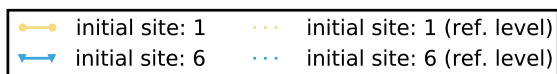
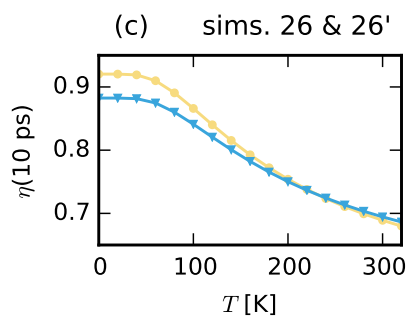
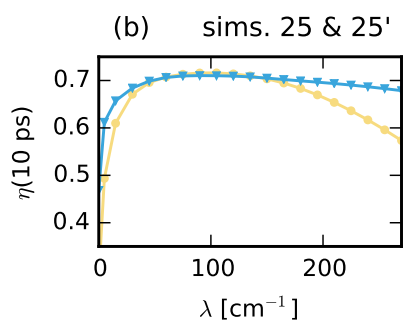
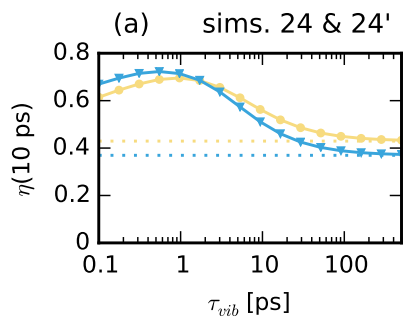
6. ábra. Az energiatranszfer hatékonysága az FMO-komplex heptamer modelljében, ha a rendszer τ_{vib} időállandójú vibrációs relaxációnak, illetve τ_{pd} időállandójú tiszta fáziscsillapításnak van kitéve. (Az exciton a 6-os molekuláról indul; $T = 300 \text{ K}$.)

közötti elhangoltság közepes nagyságú, a vibrációs módus kvázirezonáns ezen elhangoltsággal, és a molekulák Huang–Rhys-faktora elegendően nagy ahhoz, hogy a megfelelő vibronikus állapotokat egymáshoz csatolja. Azt tapasztaltam, hogy az energiatranszfer hatékonysága a hőmérséklet növekedésével romlik, de a vibrációs relaxáció által okozott javulás magasabb hőmérsékleten is számottevő marad. Megmutattam, hogy a vibrációs módusok frekvenciájának növelése (együtt a csatolt molekulák elektronikus szintjei közötti elhangoltság növelésével, hogy a kettő közötti rezonancia továbbra is fennálljon) mérsékli a hatékonyság hőmérsékletfüggését, mivel csökkenti a magasabb vibrációs szintek betöltési valószínűségét, melyeken keresztül az exciton visszafelé való terjedése történik.

Az FMO-komplex heptamer modelljére 300 K-en kapott eredmények hasonló trendet mutatnak, mint a dimerekre kapottak, és alátámasztják, hogy a vibrációs relaxáció az excitonenergia-transzfert bonyolultabb rendszerekben, szobahőmérsékleten is képes fokozni, akkor is, ha a vibrációs szintek nem szigorúan rezonánsak (7. és 8(a) ábrák). Ez megerősíti azt, hogy az excitontranszfer irányítottságát a hőmérséklet-kiegyenlítődés biztosítja [26], [42]–[44]. A legmagasabb érték, melyet a vibrációs relaxáció okozta relatív hatékonyság-



7. ábra. Populációdinamika az FMO-komplex heptamer modelljében 300 K-en, ha az exciton eredetileg a 6-os molekulán található. [1]



8. ábra. Az energiatranszfer hatékonyságának függése különböző rendszerparaméterektől az FMO-komplex heptamer modelljében. [1]

növekedésre kaptam, 96% volt. Rögzítve az intramolekuláris vibrációs módus frekvenciáját és változtatva a Huang–Rhys-faktort, azt tapasztaltam, hogy az FMO-komplex 300 K-en vett energiáttranszfer-hatékonysága erősen függ a reorganizációs energiától, és a maximumát a reorganizációs energia közepes értékénél éri el (8(b) ábra), amely trend a nem-markovi modellekkel kapott eredményekre jellemző [45], [46]. A szimulációk azt mutatták, hogy az energiáttranszfer hatékonysága a hőmérséklet növekedésével monoton csökken az FMO-komplex mindkét energiaterjedési útvonalán (8(c) ábra). Ez megfelel a 6-os molekulánál induló útvonalról korábban publikált adatoknak [45], de eltér az 1-es molekulánál kezdődő útvonalról közölt korábbi eredményektől [45], [46].

A VREEET a vizsgált paraméterek széles tartományában jelentkezett mind az egyszerű, „beállított” dimer modellrendszerekben, mind az FMO-komplex bonyolultabb, „rendezetlen” heptamer modelljében. Ez – feltételezve, hogy a bemutatott mechanizmus a valós, nagyszámú vibrációs módussal rendelkező molekulák esetében is működik – arra utal, hogy a VREEET gyakori lehet az energiagyűjtő komplexekben, és hozzájárulhat a fotoszintézis kezdeti szakaszában zajló excitonenergia-transzfer magas hatékonyságához.

4. Alkalmazások

Az újonnan felbukkanó kvantumtechnológiákban rejlő potenciál elsősorban a kvantumkoherenciában, azaz a különböző állapotok együttes létezésének lehetőségében gyökerezik. A koherencia és a környezet által előidézett dekoherencia megértése tehát kulcsfontosságú. A kvantumszámítógépek működéséhez hosszan tartó kvantumkoherenciára van szükség, másképp fogalmazva esetükben a környezet zaját ki kell küszöbölni. Másrészt viszont a kvantumrendszer és környezete közötti kölcsönhatás hasznos is lehet, és úgy tűnik, a természet ezt ki is használja, például a fotoszintézisben. Az ennek alapjául szolgáló mechanizmusok – köztük a jelen disszertációban tárgyaltak – a kibontakozóban lévő második kvantumforradalom során talán mesterséges fénygyűjtő rendszerekben, illetve szenzorokban is alkalmazhatóak lesznek.

5. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, *Csurgay Árpád professzornak* sokévnnyi útmutatását és még inkább a barátságát. Hálás vagyok hosszú és mély beszélgetéseinkért. Hálás vagyok feleségének, *Csurgay Ildikónak* is, akinek mindig volt egy jó szava, és még otthonukban is vendégül látott.

Köszönöm *Roska Tamás professzornak* és *Szolgay Péter professzornak*, a doktori iskola korábbi és jelenlegi vezetőinek a kutatómunka technikai és pénzügyi hátterének megteremtését, valamint a kar adminisztratív alkalmazottainak, különösen *Vida Tivadarnénak*, a segítségét.

Köszönöm *Fekete Ádámnak*, *Handbauer Máténak*, *Csány Gergelynek*, *Mák Józsefnek*, *Nagy Ádámnak* és *Rácz Zoltánnak* az inspiráló beszélgetéseket és a fizikáról való közös gondolkodást, valamint *Jani Mátýásnak*, *Juhász Jánosnak* és *Jády Attilának* baráti társaságukat. Hálás vagyok azoknak a hallgatónak is, akiket gyakorlatvezetőként taníthattam. Élveztem a közös munkát, és sokat tanultam annak során.

Legfőképpen pedig hálás vagyok *Édesanyúmnak* és *Édesapámnak*, akik szeretetükkel és gondoskodásukkal mindvégig támogattak.

A kutatást részben az Európai Unió támogatta az Európai Szociális Alappal közös finanszírozásban (EFOP-3.6.3-VEKOP-16-2017-00002).

A szerző publikációi

Folyóiratcikkek

- [1] **I. B. Juhász** and Á. I. Csurgay, “Impact of undamped and damped intramolecular vibrations on the efficiency of photosynthetic exciton energy transfer”, *AIP Advances*, accepted for publication.
- [2] **I. B. Juhász** and Á. I. Csurgay, “Fluorescence in two-photon-excited diffusible samples exposed to photobleaching: a simulation-based study”, *Journal of Biomedical Optics*, vol. 20, no. 1, p. 015 001, 2015.
- [3] Á. I. Csurgay, **I. B. Juhász**, and P. P. Civalleri, “Toward engineering design of quantum circuits”, *International Journal of Circuit Theory and Applications*, vol. 45, no. 7, pp. 882–896, 2017.

További közlemények

- [4] **I. B. Juhász** and Á. I. Csurgay, “Simulation-based investigation of the three-dimensional distribution of fluorescence and photobleaching in multi-photon excited samples”, in *Proceedings of SPIE*, F. Wyrowski, J. T. Sheridan, J. Tervo, and Y. Meuret, Eds., vol. 9131, Brussels, 2014, 91310S.
- [5] **I. B. Juhász**, Á. Fekete, and Á. I. Csurgay, “Engineering QED – Quantum Circuits”, in *Proceedings of the Workshop on Information Technology and Bionics: Symposium in Memory of Tamás Roska*, Budapest: Pázmány University ePress, 2015.
- [6] **I. B. Juhász**, “Simulation of energy transfer between coupled two-state atoms”, in *PhD Proceedings Annual Issues of the Doctoral School*, G. Prószéky and P. Szolgay, Eds., Budapest: Pázmány University ePress, 2015, pp. 145–148.
- [7] **I. B. Juhász**, “Simulation-based study of the spatial profile of fluorescence and photobleaching in two-photon-excited samples”, in *PhD Proceedings Annual Issues of the Doctoral School - 2014*, T. Roska, G. Prószéky, and P. Szolgay, Eds., Budapest: Pázmány University ePress, 2014, pp. 121–125.
- [8] **I. B. Juhász**, “Simulation-based Investigation of Temporal and Spatial Characteristics of Photodynamics in Two-Photon Microscope”, in *Proceedings of the Interdisciplinary Doctoral School in the 2012-2013 Academic Year*, T. Roska, G. Prószéky, and P. Szolgay, Eds., vol. 8, Budapest: Pázmány University ePress, 2013, pp. 41–45.
- [9] **I. B. Juhász**, Á. Fekete, and Á. I. Csurgay, “Two-photon and Stimulated Emission Microscopy: Quantum Electrodynamics in Simulations”, conference talk at *Bionics: At the crossroads of Biotechnology and Information Technologies*, Budapest, 2013.
- [10] **I. B. Juhász**, “Simulation-based investigation of the effect of two-photon microscope operating parameters on the image quality and photobleaching”, poster presentation at *From Medicine to Bionics*, Budapest, 2013.

Irodalom

- [11] G. R. Fleming, G. D. Scholes, and Y.-C. Cheng, “Quantum effects in biology”, *Procedia Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 38–57, 2011.
- [12] P. Ball, “The dawn of quantum biology”, *Nature*, vol. 474, pp. 272–274, 2011.
- [13] N. Lambert, Y.-N. Chen, Y.-C. Cheng, C.-M. Li, G.-Y. Chen, and F. Nori, “Quantum biology”, *Nature Physics*, vol. 9, no. 1, pp. 10–18, 2012.
- [14] J. C. Brookes, “Quantum effects in biology: golden rule in enzymes, olfaction, photosynthesis and magnetodetection”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, vol. 473, no. 2201, p. 20160822, 2017.
- [15] A. Chenu and G. D. Scholes, “Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis”, *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 1, pp. 69–96, 2015.
- [16] G. Hauska, T. Schoedl, H. Remigy, and G. Tsiotis, “The reaction center of green sulfur bacteria”, *Biochimica et Biophysica Acta*, pp. 260–277, 2001.
- [17] T. Förster, “Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz”, *Annalen der Physik*, vol. 437, no. 1-2, pp. 55–75, 1948.
- [18] J. Wu, F. Liu, J. Ma, R. J. Silbey, and J. Cao, “Efficient energy transfer in light-harvesting systems: Quantum-classical comparison, flux network, and robustness analysis”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 17, p. 174111, 2012.
- [19] A. Ishizaki and G. R. Fleming, “Quantum Coherence in Photosynthetic Light Harvesting”, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 3, no. 1, pp. 333–361, 2012.
- [20] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, “Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems”, *Nature*, vol. 446, no. 7137, pp. 782–786, 2007.

- [21] E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, and G. D. Scholes, “Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature”, *Nature*, vol. 463, no. 7281, pp. 644–647, 2010.
- [22] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship, and G. S. Engel, “Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 29, pp. 12 766–12 770, 2010.
- [23] G. Panitchayangkoon, D. V. Voronine, D. Abramavicius, J. R. Caram, N. H. C. Lewis, S. Mukamel, and G. S. Engel, “Direct evidence of quantum transport in photosynthetic light-harvesting complexes”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 52, pp. 20 908–20 912, 2011.
- [24] A. Kolli, E. J. O’Reilly, G. D. Scholes, and A. Olaya-Castro, “The fundamental role of quantized vibrations in coherent light harvesting by cryptophyte algae”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 17, p. 174 109, 2012.
- [25] Y. Sato and B. Doolittle, “Influence of intra-pigment vibrations on dynamics of photosynthetic exciton”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 18, p. 185 102, 2014.
- [26] E. K. Irish, R. Gómez-Bombarelli, and B. W. Lovett, “Vibration-assisted resonance in photosynthetic excitation-energy transfer”, *Physical Review A*, vol. 90, no. 1, p. 012 510, 2014.
- [27] N. Killoran, S. F. Huelga, and M. B. Plenio, “Enhancing light-harvesting power with coherent vibrational interactions: A quantum heat engine picture”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 15, p. 155 102, 2015.
- [28] Z. Zhang and J. Wang, “Assistance of Molecular Vibrations on Coherent Energy Transfer in Photosynthesis from the View of a Quantum Heat Engine”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 13, pp. 4662–4667, 2015.

- [29] P. Malý, O. J. G. Somsen, V. I. Novoderezhkin, T. Mančal, and R. van Grondelle, “The Role of Resonant Vibrations in Electronic Energy Transfer”, *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 9, pp. 1356–1368, 2016.
- [30] M. H. Lee and A. Troisi, “Vibronic enhancement of excitation energy transport: Interplay between local and non-local exciton-phonon interactions”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 7, p. 075101, 2017.
- [31] E. J. O’Reilly and A. Olaya-Castro, “Non-classicality of the molecular vibrations assisting exciton energy transfer at room temperature”, *Nature Communications*, vol. 5, p. 3012, 2014.
- [32] V. Abramavicius and D. Abramavicius, “Excitation transfer pathways in excitonic aggregates revealed by the stochastic Schrödinger equation”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 6, p. 065103, 2014.
- [33] P. Nalbach, C. A. Mujica-Martinez, and M. Thorwart, “Vibronically coherent speed-up of the excitation energy transfer in the Fenna-Matthews-Olson complex”, *Physical Review E*, vol. 91, no. 2, p. 022706, 2015.
- [34] Y. Fujihashi, G. R. Fleming, and A. Ishizaki, “Impact of environmentally induced fluctuations on quantum mechanically mixed electronic and vibrational pigment states in photosynthetic energy transfer and 2D electronic spectra”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 21, p. 212403, 2015.
- [35] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*. New York: Oxford University Press, 2002.
- [36] P. P. Civalleri, *Finite-dimensional open quantum systems*, Lecture notes, Politecnico di Torino, 2011.
- [37] J. R. Johansson, P. D. Nation, and F. Nori, “QuTiP: An open-source Python framework for the dynamics of open quantum systems”, *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 8, pp. 1760–1772, 2012.
- [38] J. R. Johansson, P. D. Nation, and F. Nori, “QuTiP 2: A Python framework for the dynamics of open quantum systems”, *Computer Physics Communications*, vol. 184, no. 4, pp. 1234–1240, 2013.

- [39] X. Liu and O. Kühn, “Vibrational and vibronic coherences in the dynamics of the FMO complex”, *Chemical Physics*, vol. 481, pp. 272–280, 2016.
- [40] M. B. Plenio and S. F. Huelga, “Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules”, *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 11, p. 113 019, 2008.
- [41] P. Rebentrost, M. Mohseni, I. Kassal, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, “Environment-assisted quantum transport”, *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 3, p. 033 003, 2009.
- [42] R. E. Blankenship, *Molecular mechanisms of photosynthesis*. Oxford: Blackwell Science, 2002.
- [43] A. Ishizaki and G. R. Fleming, “Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 41, pp. 17 255–17 260, 2009.
- [44] M. Schmidt am Busch, F. Müh, M. E.-A. Madjet, and T. Renger, “The Eighth Bacteriochlorophyll Completes the Excitation Energy Funnel in the FMO Protein”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 93–98, 2011.
- [45] J. Wu, F. Liu, Y. Shen, J. Cao, and R. J. Silbey, “Efficient energy transfer in light-harvesting systems, I: optimal temperature, reorganization energy and spatial–temporal correlations”, *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 10, p. 105 012, 2010.
- [46] C. Kreisbeck, T. Kramer, M. Rodríguez, and B. Hein, “High-Performance Solution of Hierarchical Equations of Motion for Studying Energy Transfer in Light-Harvesting Complexes”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, no. 7, pp. 2166–2174, 2011.