

## 8. Zusammenfassung (deutsch)

In der Moleküldynamik wird Modellreduktion überwiegend im Sinne der Identifikation von Reaktionskoordinaten verstanden; eher selten wird dabei auf das zugrunde liegende dynamische System abgehoben. Diese Dissertation schließt nun ebendiese Lücke, indem sie vorhandene Verfahren zur Modellreduktion, vor allem Mittelungs- und Bestapproximationsverfahren (optimale Vorhersage) aus der Himmelsmechanik und der Klimamodellierung, auf Molekülmodelle überträgt, wobei wir besonderes Augenmerk auf Strukturhaltung der jeweiligen dynamischen Systeme legen.

Die geometrische Mechanik bietet für unsere Zwecke die einheitliche mathematische Beschreibung der unterschiedlichen Modellierungsansätze, die zudem die Begriffe der statistischen Thermodynamik (Ensembles, Entropie etc.) einschließt. So können wir unter anderem beweisen, dass so verschiedenartige Systeme wie Hamiltongleichungen oder stochastische Differentialgleichungen gemeinsame Transformationseigenschaften besitzen. Die geometrische Sichtweise liefert uns auch ein sehr präzises Verständnis der einzelnen Beiträge zur freien Energie, die ein zentrales Paradigma der reduzierenden Modellierung ist. Insbesondere zeigen wir, dass eine spezifische Form der freien Energie, die *geometrische freie Energie*, als effektives Potential in der reduzierenden dynamischen Beschreibung molekularer Systeme auftaucht. Diese Eigenschaft der geometrischen freien Energie ist allein deshalb bemerkenswert, weil vergleichbare Zusammenhänge mit Reaktionsraten bisher nur aus der Theorie der Übergangszustände bekannt waren.

Zur numerischen Berechnung der freien Energie entwickeln wir zunächst eine verallgemeinerte *Blue-Moon-Umgewichtungsmethode*, die unabhängig von dem zugrunde liegenden dynamischen System funktioniert. (Das bisherige Blue-Moon-Verfahren beschränkt sich auf Differentialgleichungen zweiter Ordnung, das heißt mechanische Systeme.) Darauf aufbauend geben wir zwei neuartige Algorithmen an, die zur Klasse thermodynamischer Integrationsmethoden gehören: Ein hybrides Monte-Carlo-Verfahren und eine Langevindynamik, die es beide erlauben, bedingte Wahrscheinlichkeitsdichten entlang von Reaktionskoordinaten abzutasten. Mit Hilfe des zweiten Verfahrens ist es insbesondere möglich, mehrdimensionale Profile freier Energie ohne Umgewichtung und ohne zweite Ableitungen der Reaktionskoordinaten zu berechnen, was numerisch einen erheblichen Effizienzgewinn darstellt und unseres Wissens nach keines der bekannten Verfahren vermag.

Um die Güte der reduzierenden Modelle zu testen, betrachten wir zunächst das Molekül *n*-Butan. Dabei zeigt sich, dass sowohl die eindimensionale, gemittelte stochastische Differentialgleichung wie auch die Bestapproximation des mechanischen Systems die Dynamik zwischen den drei wesentlichen Konformationen exakt reproduziert. Zusätzlich liefert die reduzierende Beschreibung der Bestapproximationsmethode eine plausible physikalische Erklärung für die unterschiedlichen Metastabilitäten der verschiedenen Konformationen, die sich aus dem Wechselspiel von kinetischer Energie und geometrischer freier Energie ergeben: Die kinetische Energie (Rotationsenergie) stabilisiert die gestreckte *trans*-Konformation gegenüber der etwas "massigeren" *cis*-Transformation. Mathematisch lässt sich dieser Effekt durch die Riemannsche Struktur beschreiben, die von der Geometrie der Reaktionskoordinate (Torsionswinkel) induziert wird. Darüber hinaus untersuchen wir qualitativ die zweidimensionale Bestapproximation des Biomoleküls Glyzin-Dipeptidanalogen durch seine beiden zentralen Torsionswinkel. Auch bei diesem System erklärt derselbe Rotationsmechanismus die verschiedenen Metastabilitäten von C5 und C7 Konformationen.