

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt C5**5.1.1 Titel:**

Theorie zur Dynamik und Kontrolle photoinduzierter Prozesse in großen molekularen Systemen
Theory for dynamics and control of photoinduced processes in large molecular systems

5.1.1 Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Numerische Mathematik, theoretische Chemie und Biophysik

5.1.2 Leiter:**Prof. Dr. Christof Schütte**

geb. 10.04.1966
Dienst- Freie Universität Berlin
anschrift Fachbereich Mathematik und Informatik
Institut für Mathematik II
Arminiallee 6
14195 Berlin
Telefon 030 / 838 75353
FAX 030 / 838 75412
E-Mail schuette@math.fu-berlin.de

PD Dr. Burkhard Schmidt

geb. 03.06.1963
Dienst- Freie Universität Berlin
anschrift Fachbereich Mathematik und Informatik
Institut für Mathematik II
Arminiallee 6
14195 Berlin
Telefon 030 / 838 75369
FAX 030 / 838 75412
E-Mail burkhard.schmidt@fu-berlin.de

Prof. Dr. Caroline Lasser

geb. 05.01.1975
Dienst- Technische Universität München
anschrift: Zentrum für Mathematik
Boltzmannstr. 3
85747 Garching
Telefon: 089 / 289 – 17979
Telefax: 089 / 289 – 17985
Email: classer@ma.tum.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1 Bericht

Zusammenfassung: Bei der effizienten Modellierung mittlerer bis großer molekularer Systeme stellt die in Zeit und Raum mehrskalige Natur der molekularen Dynamik eine wesentliche Herausforderung dar. Dies hat die Entwicklung heterogener Ansätze für klassische und/oder quantenmechanische Simulationen in der Molekulardynamik erforderlich gemacht (UP III). In enger Zusammenarbeit mit experimentellen Partnern im SFB 450 werden diese Methoden auf die Konformations-Dynamik biologisch relevanter Moleküle in Gasphase, in Clustern und in Lösung (UP I) sowie auf die photo-induzierte Ausrichtung und Orientierung kleiner Moleküle in der Gasphase und in Edelgasmatrizen angewandt (UP II).

Berufungen: Während der letzten Förderperiode wurde eine Projektleiterin (Caroline Lasser) auf eine Professur an der Technischen Universität München berufen. Ein weiterer Mitarbeiter (Illia Horenko), dessen Doktorarbeit aus Mitteln des SFB 450 gefördert wurde, erhielt zunächst eine Juniorprofessur an der FU Berlin und wenig später eine volle Professur an der Università della Svizzera Italiana (USI) in Lugano (Schweiz).

UP I: Konformations-Dynamik von Poly-Peptiden

Die effektive Dynamik biomolekularer Systeme baut auf das Konzept metastabiler Untermengen des Konfigurations-Raumes, die im folgenden als **Konformationen** bezeichnet werden sollen [20,28]. Innerhalb dieser Konformationen ist die Dynamik durch (gedämpfte) Schwingungen kleiner Amplitude charakterisiert, während die (seltenen!) Übergänge zwischen Konformationen mit großräumigen Umlagerungen der Atome bzw. funktionalen Gruppen verbunden sind. Für die in diesem UP untersuchten Peptid-Ketten sind die prominentesten Beispiele die Sekundärstruktur-Elemente des Faltblattes, der Helix und der Haarnadel [HRS10, ZBC10]. Im Gegensatz zum üblichen Zugang der theoretischen Chemie, der auf der stationären Analyse einzelner Minima (und ggf. Übergangszustände) der Potenzialflächen beruht, ist das Konzept der metastabilen Konformationen auf die komplexe Dynamik biomolekularer Systeme zugeschnitten, wo exponentiell viele Minima auftreten. Dort findet sich eine reiche Hierarchie von verschiedenen langlebigen Konformationen, wobei jede Konformation eine Vielzahl von Minima umfassen kann, zwischen denen die energetischen Barrieren deutlich kleiner sind als die thermisch zur Verfügung stehende Energie [18]. Wir werden im Folgenden über den Einsatz von Transfer-Operatoren, Markov-

Modellen und stochastischen Differential-Gleichungen sowie der Theorie der Übergangspfade zur Konformationsdynamik berichten.

Schon zu Beginn der Förderung durch diesen SFB war von den Antragstellern zur Beschreibung der Konformationsdynamik das Konzept der **Transfer-Operatoren** erstmals angewandt worden [20, 27, 28, 30]. Diese Operatoren beschreiben – z. B. für eine Hamilton-, Langevin-, oder Smoluchowski-Dynamik - die (bedingte) Wahrscheinlichkeit für den Übergang von einem Teil des Zustandsraumes zu einem anderen während eines gegebenen Zeitintervalls. In diesem Formalismus zeigen sich Metastabilitäten durch dominante Eigenwerte (nahe Eins) des Transfer-Operators; die zugehörigen Teilmengen des Zustandsraumes können anhand der Eigenvektorstrukturen identifiziert werden [17, 30]. Die spektralen Eigenschaften des Transfer-Operators mit Spektral-Lücken und untere sowie obere Schranken für die Metastabilität einer Zerlegung des Zustandsraumes sind theoretisch untersucht worden [12]. Weiterhin wurde die hierarchische Charakterisierung der Konformationen mittelgroßer Biomoleküle weiter entwickelt: Dabei werden zunächst die wichtigsten Konformationen (jeweils aus vielen Energieminima bestehend) identifiziert. Dann werden diese dominanten Konformationen weiter in Unter-Konformationen zerlegt. Dies kann durch entsprechende (Ent-)kopplungstechniken (UCC = *uncoupling-coupling*) realisiert werden [17, 30].

Der nächste wesentliche Fortschritt bei der algorithmischen Realisierung des Transfer-Operator-Ansatzes für biomolekulare Konformations-Dynamik konnte durch den Einsatz stochastischer Methoden erreicht werden: Dabei werden die Sprünge zwischen metastabilen Konformationen durch einen diskreten Markov-Prozess beschrieben. Bei den „**verborgenen Markov-Modellen**“ (HMM = *hidden Markov model*) wird eine *a priori* nicht bekannte Übergangsmatrix so ermittelt, dass der zugehörige Markov-Prozess eine beobachtete Zeitreihe, die sog. Observable, optimal reproduziert [11]. Im Kontext molekularer Simulationen werden typischerweise (ein- oder mehr-dimensionale) Zeitreihen von Trajektorien-Daten als Observable gewählt. Eine für Peptide oder Proteine naheliegende Wahl sind Torsionswinkel im molekularen Rückgrat und/oder in den Seitenketten [FWH07]. Der zweite wesentliche Schritt betrifft die Modellierung der Flexibilität innerhalb metastabiler Konformationen: Dort kann die Dynamik durch **stochastische Differentialgleichungen** (SDE = *stochastic differential equation*) beschrieben werden, wie z. B. Langevin- oder Smoluchowsky-Gleichungen, meist für harmonische Potentiale [HHS07]. Die zugehörigen Parameter (Elastizitätskonstanten, Gleichgewichtslage; Rauschen) werden ebenfalls durch numerische Optimierung an die Zeitreihen angepasst. In einem kombinierten HMM/SDE

Ansatz werden diese Parameter für jeden einzelnen Zustand bestimmt. Somit beschreibt das Modell eine stochastische Dynamik innerhalb von Zuständen, zwischen denen in Markov'schen Sprungprozessen umgeschaltet werden kann, siehe [HHS07, MSH07] und [4, 5, 7, 11].

In der letzten Förderperiode lag ein wesentlicher Fokus der Arbeiten im TP C5 auf der Untersuchung der Approximationsqualität zeit-kontinuierlicher Markov Prozesse auf einem hoch-dimensionalen (kontinuierlichen oder diskreten) Zustands-Raum, wobei stets angenommen wurde, dass der Prozess hinreichend ergodisch ist und es mehrere metastabile Mengen gibt. Die Markov-Modelle sind so entworfen, dass sie die effektive Dynamics des Prozesses durch eine Markov-Kette wiedergeben, die zwischen den metastabilen Mengen mit den Wahrscheinlichkeiten hin- und her-springt, die dem ursprünglichen Prozess entsprechen. Von uns ist die Approximations-Qualität solcher Modelle untersucht worden, wobei insbesondere Fehlerschranken für den Unterschied zwischen der Propagation von Wahrscheinlichkeits-Dichten mit Markov-Modellen und dem originalen Prozess auf langen Zeitskalen aufgestellt worden sind. Dies kann wesentliche Implikationen auf die algorithmischen Strategien zur Konstruktion von Markov-Modellen haben [SNS10].

Oftmals hat es sich als praktisch erwiesen, die Techniken zur Konformations-Analyse mit anderen Methoden zur Dimensions-Reduktion zu verknüpfen: Die sog. Haupt-Komponenten-Analyse (PCA=principal component analysis) ist eine im Bereich biomolekularer Simulationen etablierte Methode zur Dimensions-Reduktion, und stochastische Differentialgleichungs-Modelle (SDE) dienen zur Modellierung der Flexibilität innerhalb von Konformationen. Im Prinzip existieren zwei Zugänge zur Kombination dieser Techniken: In einem PCA-HMM-SDE Ansatz wird erst die Dimensionalität des Problems mit PCA-Analyse reduziert, um dann die Dynamik mithilfe von HMM-SDE-Modellen zu beschreiben. Umgekehrt werden in einem HMM-PCA-SDE Ansatz zuerst die metastabilen Sprungprozesse identifiziert, und dann werden die Parameter, die zur Beschreibung der PCA und SDE Modelle dienen, abhängig vom Zustand des Markov-Prozesses angepasst. Somit erhält man zur Beschreibung der Dynamik innerhalb jeder einzelnen Konformation verschiedene Koordinaten (führende PCA-Moden) und verschiedene stochastische Differentialgleichungs-Modelle, z. B. für Langevin- oder Smoluchowski- Dynamik [4,5].

Die Eignung der HMM/SDE Techniken zur Identifikation metastabiler Konformationen und zur Konstruktion reduzierter Modelle für die **Konformations-Dynamik von Peptidketten**

wurde in einer Reihe von realistischen Simulationen kritisch untersucht. Dazu gehört die Konformationsanalyse von Poly-Ala in der Gasphase [FWH07]. Kürzlich wurden die HMM/SDE Verfahren erstmals auf ein System in Lösung angewandt, nämlich ein Glycin-Dipeptid-Analog (GLDA) in explizitem Wasser [MSH07]. In anderen Arbeiten wurden helikale und faltblatt-ähnliche Konformationen von Ala₈ und Ala₁₂ in explizitem Wasser charakterisiert [MSH07]. Die Untersuchung des Netzwerkes der Übergangswahrscheinlichkeiten des entsprechenden Markov-Prozesses stellt einen ersten Schritt zum Problem der Proteinfaltung dar [NHS07].

Bei unseren Arbeiten zur Konformations-Dynamik wurde auch auf konkrete Anwendungen der Theorie und numerischen Algorithmen Wert gelegt, die auch in den experimentell arbeitenden TPen untersucht werden. Eine Schlüsselrolle nimmt dabei für uns das TP B7 ein, in dem auch **konformations-spezifische Schwingungs-Spektren** im mittleren Infrarot-Bereich gemessen werden können. Aufbauend auf der Zusammenarbeit in den früheren Förderperioden, die sich mit der Eignung verschiedener quantenchemischer Verfahren, der der harmonischen und der adiabatischen Näherung zur Reproduktion von Schwingungs-Spektren im „Fingerprint“-Bereich zwischen 500 und 1800 cm⁻¹ beschäftigen [9, 10], konnten in der letzten Förderperiode umfangreiche gemeinsame Arbeiten zum Z-Aib-Pro-NHMe Modell-Peptid durchgeführt werden. Dabei konnte eine Vielzahl von energetischen Minima und verbindenden Übergangszuständen mit quantenchemischen Rechnungen charakterisiert werden; mit Hilfe der simulierten Schwingungs-Spektren konnten die im Experiment vorliegenden Konformationen in den meisten Fällen eindeutig zugeordnet werden [ZBC10]. Diese Kooperation gelang nicht nur für das Modell-Peptid in der Gasphase, sondern auch in **Mikro-Clustern mit einem oder zwei Lösungsmittel-Teilchen** (hier Methanol), wobei der Einfluss von intramolekularen und intermolekularen Wasserstoff-Brücken auf die Amid I, II und III-Schwingungen in vielen Fällen einzeln erkannt werden kann. So konnte für das untersuchte Modell-Molekül gezeigt werden, dass hier der Übergang zwischen der in der Gasphase bevorzugten Gamma-Struktur und der in der kondensierten Phase vorliegenden Beta-Struktur bereits beim Übergang von einem zu zwei Solvens-Teilchen auftritt.

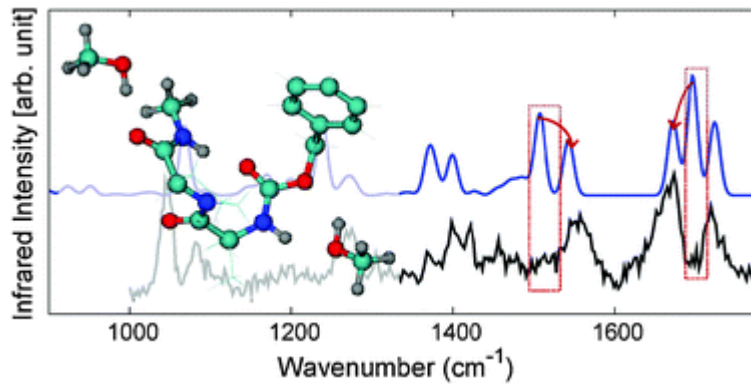


Abbildung 1: Struktur und Infrarotspektrum unseres Modell-Peptides in einem Mikro-Cluster mit zwei Methanolmolekülen [ZBC10]

Aufbauend auf der Kenntnis weiter Teile der Potenzialfläche konnten dann Analysen von Metastabilitäten und Konformationen basierend auf Trajektorien aus Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt werden. Für mittlere bis hohe Temperaturen haben wir die Konformationen hierarchisch analysieren können und den verschiedenen Minimal-Energie-Strukturen zuordnen können [HRS10]. Während die zugrunde liegenden Trajektorien-Rechnungen zur Zeit noch auf empirischen Kraftfeldern (hier MMFF) basieren, findet zur Zeit eine Umstellung auf „**ab initio**“ **Molekulardynamik-Simulationen** statt (hier DFT-MD mit CP2K/Quickstep), die wohl auch in Zukunft für kleinere bis mittelgroße Systeme die Methode der Wahl sein wird, weil sie nicht nur zuverlässiger als empirische Beschreibungen sind, sondern auch, weil die Beschränkung auf nicht-reaktive Prozesse wegfällt.

Sobald die dominanten Konformationen identifiziert sind, stellt die **Charakterisierung der Übergangspfade** zwischen diesen immer noch ein wesentliches Problem dar. Dies gilt insbesondere für größere bio-molekulare Systeme, wo eine Vielzahl von Energieminima und Sattelpunkten im Spiel sind. Die ursprünglich in den 30er Jahren konzipierte Theorie des Übergangs-Zustandes (TST = *transition state theory*) sowie ihre neueren Modifikationen erlauben zwar, Geschwindigkeitskonstanten zwischen metastabilen Untermengen des molekularen Konformations-Raumes zu berechnen; allerdings geben sie kein Rezept zur Konstruktion von Reaktionskoordinaten und zur Lokalisierung von Übergangszuständen an. Weiterhin ist der Einsatz dieser Methoden für hochdimensionale Systeme und raue Potenzialflächen problematisch und wenig verlässlich. Auch bei der **Abtastung der Übergangspfade** (TPS = *transition path sampling*) kann es schwierig sein, statistische Größen wie Übergangsraten oder ein echtes Verständnis des Übergangsprozesses aus dem Ensemble zu extrahieren.

Von der Gruppe der Antragsteller ist daher in Zusammenarbeit mit der Gruppe um E. Vanden-Eijnden die **Theorie der Übergangspfade** (TPT = *transition path theory*) entwickelt worden, siehe [MDJ07] und [8]. Dieser Ansatz geht über die statistische Mechanik von Gleichgewichtszuständen hinaus und basiert auf der Langevin- oder Smoluchowski-Formulierung der klassischen Mechanik. Zusammen mit der Kenntnis von „Committer-Flächen“ (Iso-Wahrscheinlichkeits-Flächen für den Übergang) erlaubt die TPT Methode auch die Berechnung der Wahrscheinlichkeits-Dichte im Zustandsraum, die nur von *reaktiven Trajektorien* (also von den Trajektorien, die wirklich von der Anfangs- zur Ziel-Konformation führen) erzeugt wird und der zugehörigen reaktiven Flüsse und Übergangskanäle, und erlaubt so ein tieferes Verständnis der Mechanismen seltener Reaktionen, das weit über den Einsatzbereich von TST oder TPS hinausgeht. Eine Zusammenfassung der Theorie und eine Anzahl illustrativer Beispielen findet sich in [8]. Außerdem wurde im TP C5 eine TPT-Variante für zeitkontinuierliche Prozesse in diskreten Zustandsräumen entwickelt.

Bei Anwendungen auf komplexere Systeme erlaubt die hierarchische **Struktur typischer Übergangnetzwerke**, die Probleme der hohen Dimensionalität zu überwinden: Insbesondere Techniken zur Graphen-Zerlegung und lokalen Verfeinerungen ermöglichen die Identifizierung von Bündeln relevanter Übergangspfade, auch bei unvollständiger Kenntnis des Netzwerkes. Solche Verfahren ermöglichen die Ermittlung der wahrscheinlichsten Übergangspfade und stellen daher algorithmische Zugänge zur Ermittlung von Reaktionskoordinaten zur Verfügung.

UP II: Ausrichtung und Orientierung von matrix-isolierten Molekülen

In diesem UP wurde die Kontrolle der äußeren Rotations-Freiheitsgrade kleiner Moleküle durch nichtresonante Wechselwirkung mit ultrakurzen, intensiven Lichtpulsen untersucht. Diese Technik zur **Kontrolle der äußeren Freiheitsgrade von Molekülen** in der Gasphase ist vor allem durch viele experimentelle Arbeiten der Gruppe um H. Stapelfeldt und theoretische Arbeiten von T. Seideman und B. Friedrich für Moleküle in der Gasphase recht weit fortgeschritten. So können sogar alle drei molekularen Rotations-Achsen des Moleküls bzgl. der (raumfesten) Achsen fixiert werden können, wobei die Winkelverteilungen durch geeignete Sequenzen von Laserpulsen weiter eingengt werden können, siehe die Arbeiten von Averbukh und Leibscher. Im Gegensatz zu den meisten anderen Zugängen zur photo-induzierten Kontrolle basiert der Mechanismus auf der **nicht-resonanten Wechselwirkung** der äußeren Felder mit den anisotropen Polarisierbarkeiten der untersuchten Molekülen,

wodurch eine sehr effiziente und robuste Kontrolle erreicht werden kann, die insbesondere sehr unempfindlich gegen Fluktuationen der eingestrahlten Felder ist.

In den vergangenen Förderperioden haben wir diese Ansätze - in enger Zusammenarbeit mit TP A3 und TP C1 - auf **matrix-isolierte Moleküle** erweitert. Motivation war eine Steuerung der Reaktionsdynamik, die wesentlich von der Ausrichtung bzw. Orientierung der Gastsysteme bzgl. der Achsen des Wirtkristalls abhängt. sollen die bisherigen Arbeiten zur Manipulation der äußeren Freiheitsgrade in eingefrorenen Matrizen auf die Situation in flexiblen Umgebungen ausgeweitet werden. Für nicht zu große Moleküle auf nicht zu kleinen Monosubstitutionsplätzen beobachtet man mit steigender Stärke der Wechselwirkung („Kristallfeld“) zwischen Chromophor und Matrix einen Übergang von freien zu gehinderten Rotorzuständen. Bei weiter steigender Kristallfeldstärke bilden sich quasi-entartete Multipletts heraus, die in **Librations-Zustände** übergehen. Somit sind die Energieniveaus durch zwei Energieskalen bestimmt: Zum einen gibt es relativ große energetische Abstände zwischen Librationszuständen, während die Tunneldynamik innerhalb der Multipletts durch wesentlich kleinere Energieabstände gekennzeichnet ist, siehe [KSc07], [22].

Eine Analyse der Energiespektren zeigt zwei Klassen von „bekleideten“ (lichtinduzierten) Zustände: Zum einen gibt es Zustände, bei denen mit steigender Stärke des äußeren (Laser-) Feldes die Energie sinkt und die **molekulare Ausrichtung** bis in die Nähe von 100% steigt, während dies für andere Zustände nicht der Fall ist. Dementsprechend gibt es eine Vielzahl von echten und vermiedenen Kreuzungen von Zuständen verschiedener bzw. gleicher Symmetrie [13]. Dies legt unmittelbar Kontrollszenarien nahe, bei denen durch schnelle oder langsame Modulation der Feldintensität viel bzw. wenig Population beim Passieren einer vermiedenen Kreuzung transferiert wird [6], siehe auch der Abschnitt über die adiabatische Näherung im Floquet-Bild und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur „rationale Kontrolle“ in unserem UP III. Aufbauend auf die Kenntnis der Rotationszustände konnten wir einen neuartigen Zugang zur Kontrolle der **molekularen Orientierung** aufzeigen: Innerhalb der Mannigfaltigkeit von Rotationszuständen, die (im Grenzfall unendlicher Kristallfeldstärke) derselben Librationsquantenzahl entsprechen, reichen relativ schwache statische Felder aus, um durch zweidimensionales Tunneln orientierte molekulare Hybrid-Zustände zu erzeugen [14].

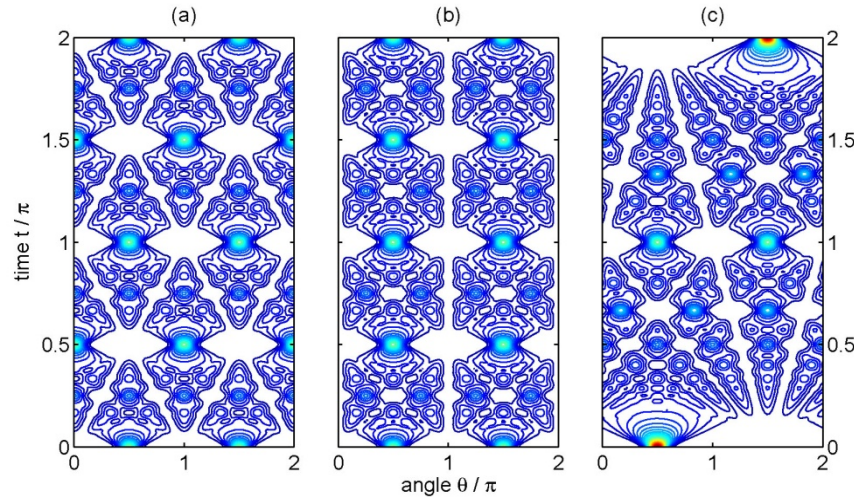


Abbildung 2: Quantendynamik des ebenen Pendels: Die Evolution von Wellenpaketen unterschiedlicher Symmetrie zeigt verschiedene "Quanten-Teppiche" [LSc09].

In der letzten Förderperiode hat sich der Fokus unseres TPes auf die Ausrichtung von Molekülen in der Gasphase verschoben, motiviert durch neue, interessante Experimente im experimentell arbeitenden TP A3. Für die Rotations-Ausrichtung zweiatomiger Moleküle durch nicht-resonante Wechselwirkung mit kurzen, intensive Licht-Pulsen konnten wir eine universelle Beschreibung für den **Übergang vom nicht-adiabatischen zum adiabatischen Grenzfall** entwickeln und zeigen, dass diese bei einem Wert zwischen 0.1 und 1 für das Verhältnis von Pulsdauer zu Rotations-Periode liegt. Bei nicht-resonanter, Raman-artiger Anregung kann dieser Übergang genutzt werden, um die Drehimpuls-Verteilung zu manipulieren. Insbesondere konnten wir zeigen, wie mit einem einzelnen Puls schmale Verteilungen niedriger Zustände bzw. wie mit zwei Pulsen nicht-thermische Verteilungen energetisch hoch liegender Zustände gezielt erzeugt werden können [OSS09]. Da diese Szenarien zur Kontrolle lediglich auf allgemeinen Überlegungen zur Manipulation von Ensembles von Zuständen durch Pulse verschiedener Dauer basieren, sollten sie auch auf die Kontrolle anderer Observabler und/oder anderer Quantensysteme übertragbar sein, wenn diese monoton wachsende oder fallende Abstände zwischen benachbarten Energie-Niveaus aufweisen.

Eine andere wichtige Fragestellung, die sich in der aktuellen Zusammenarbeit mit TP A3 ergeben hat, ist der **Einfluss von Stößen in dichten Gasen** auf die Rotations- bzw. Ausrichtungsdynamik. Dabei konnte das Auftreten von Dekohärenz aus dem zeitlichen Abfall der feldfreien, nicht-adiabatischen Ausrichtungs-Signalen extrahiert werden und benutzt

werden, um Streuquerschnitte auch quantitativ zu bestimmen. Dies wurde sowohl für reinen Stickstoff als auch für Stickstoff-Edelgas-Mischungen durchgeführt und führt dort bei Temperaturen zwischen 80K und 300K zu Werten in der Größenordnung von 1 nm^2 . Es kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Methode auch zur Untersuchung von Dekohärenz bei der laser-induzierten Ausrichtung matrix-isolierter Moleküle eignet. Ein Vergleich mit Messungen zur Verbreiterung von Raman Q-Zweigen ergibt interessanterweise, dass der Zerfall der Rotationskohärenz mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Depopulation von Rotationszuständen verläuft, folglich also stärker von inelastischen als von elastischen Stößen (reine Dephasierung) bestimmt wird [OKM10].

Formal gesehen basieren alle oben beschriebenen Simulationen auf der (numerischen) Lösung von Schrödinger-Gleichungen auf der Kugeloberfläche (in 3D) für ein $\cos \Theta$ -förmiges Potenzial. In der letzten Förderperiode haben wir uns erstmals auch mit dem Fall von Schrödinger-Gleichungen auf einem Kreis (in 2D) mit einem trigonometrischen Potenzial übertragen. Dort gibt es die (seit 1928 bekannten!) Mathieu-Lösungen der zeitunabhängigen Gleichung, aber erstaunlicherweise praktisch keine Arbeiten zur zeitabhängigen Gleichung. Diese Lücke wird mit unserer Arbeit [LSc09] geschlossen, wo erstmals semi-analytische Resultate zur **Quantendynamik des ebenen Pendels** vorgestellt wurden, insbesondere mit reichhaltigen Revival-Strukturen und raum-zeitlichen Korrelationen (sog. Quanten-Teppiche). Im Kontext der Analyse und Kontrolle molekularer Dynamik könnten diese Ergebnisse wichtig werden für die Modellierung der intramolekularen Torsions-Bewegung. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil auch die bei der Manipulation der äußeren molekularen Freiheitsgrade führenden Gruppen (Seideman, Stapelfeldt) sich zur Zeit der Kontrolle der inneren molekularen Freiheitsgrade durch nicht-resonante Polarisierbarkeits-Wechselwirkung zuwenden.

UP III: Quantenklassische Molekulardynamik

Dieses UP widmet sich der Weiterentwicklung der theoretischen Modellierung der Dynamik komplexer molekularer Systeme. Wesentliches Ziel ist die verlässliche und effiziente Lösung der zugehörigen gekoppelten quantenmechanischen und/oder klassischen Bewegungsgleichungen auch für hoch-dimensionale Systeme. Aufbauend auf den Arbeiten zur quantenklassischen Liouville-Gleichung und deren Lösung mit stochastischen Verfahren während der früheren Förderperioden [19,26,32,34] stand auch in der letzten Förderperiode die Theorie und algorithmische Umsetzung der "**Surface Hopping**"-Verfahren zur Modellierung nicht-

adiabatischer Übergänge im Mittelpunkt unseres Interesses, bei denen eine klassische Beschreibung des Transportes entlang adiabatischer Potenzialflächen mit einer quantenmechanischen, stochastischen Beschreibung von Übergängen zwischen diesen verknüpft wird. Unsere Algorithmen unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von J. Tully's etabliertem "Surface Hopping"-Verfahren der "Fewest Switches". Zum einen setzen sie auf einer theoretischen Modellierung der Zeitpunkte nicht-adiabatischer Übergänge auf, die von der anschließenden algorithmischen Umsetzung klar *getrennt* ist. Zum anderen werden die nicht-adiabatischen Übergangsraten aus einer **verallgemeinerten Landau-Zener-Formel** gewonnen und resultieren nicht aus der schwierigen Zeit-Integration einer steifen Differentialgleichung, welche die nicht-adiabatischen Kopplungselemente enthält. Die von uns entwickelten "Surface Hopping"-Verfahren mit "**Single Switch**" haben also zwei charakteristische Eigenschaften: 1) Sie erlauben nicht-adiabatische Übergänge nur dann, wenn der Abstand zwischen den adiabatischen Potenzialflächen individuell gemessen entlang der klassischen Trajektorien minimal wird. 2) Die Übergangsraten, welche die Wahrscheinlichkeit eines nicht-adiabatische Übergangs an diesen Stellen festlegen, stammen aus einer verallgemeinerten Landau-Zener-Formel, welche nur die lokale Geometrie der Potenzialflächen und einfache Phasenraumdaten der einzelnen klassischen Trajektorien berücksichtigt. Wir haben die Eigenschaften des "Single Switch"-Algorithmus systematisch für ein lineares Jahn-Teller-System untersucht [FKL08] und an einem häufig verwendeten drei-dimensionalen Modell für die Cis-Trans-Isomerisierung von Pyrazin Simulationen durchgeführt, die einen Vergleich mit anderen "Surface Hopping"-Verfahren erlauben [19]. In diesen Vergleichsrechnungen werden die Langzeit-Oszillationen des Systems allein vom "Single Switch"-Algorithmus reproduziert.

Das Nadelöhr eines jeden "Surface Hopping"-Verfahrens, egal ob "Single Switch" oder "Fewest Switches", ist die Abtastung („Sampling“) der Anfangswellenfunktion zur Erzeugung von Punkten im Phasenraum, von denen die klassischen Trajektorien starten. Werden in der üblichen Weise aus der Schrödinger-Gleichung die klassischen Bewegungsgleichungen abgeleitet, so muss dem Anfangssampling im Phasenraum die **Wigner-Funktion** der Wellenfunktion zugrunde gelegt werden. Deren Berechnung ist ein schwieriges Problem der oszillativen Integration im Hochdimensionalen, für das wir einen einfachen Konvergenztest entwickelt haben, der Rückschlüsse auf die mit einer Monte-Carlo-Simulation erzielten Genauigkeit erlaubt [KLW09].

Komplementär zu unseren Arbeiten an "Surface Hopping"-Algorithmen haben wir die theoretische Basis der semiklassischen "**Initial Value Representations**", der sogenannten IVRs, untersucht. Hier ist die mathematisch rigorose Herleitung des Herman-Kluk-Propagators gelungen [SRo09]. Der Herman-Kluk-Propagator ist eine semiklassische Näherung des Quantenpropagators, die es erlaubt, eine Wellenfunktion inklusive ihrer oszillierenden Phase zu approximieren. Es war bereits bekannt, dass die seit 2001 in der Literatur ausgetragene Debatte über die Korrektheit des Hermann-Kluk-Propagators von einer Arbeit ausging, in welcher der Propagator in falscher Form zitiert wurde. Der im UP erarbeitete mathematische Beweis klärt den Fall jedoch abschließend.

Neben "Surface Hopping" und IVRs haben wir in Kooperation mit TP C1 an der Modellierung von Laserpulsen und der Approximation von gekoppelten elektronischen und nuklearen Flüssen gearbeitet. Wir haben bewiesen, dass die im Umfeld der Arbeitsgruppe Manz seit Jahrzehnten verwendeten **cosⁿ-Pulse-Einhüllenden** gegen Gauß'sche Einhüllende mit derselben effektiven Pulsdauer konvergieren [BLa09]. Die zweite gemeinsam mit TP C1 verfolgte Stoßrichtung betrifft die numerische Simulation **gekoppelter elektronischer und nuklearer Quantenflüsse**. Hier wurde durch die Anwendung des Gauß'schen Divergenz-Satzes erreicht, dass bei der Flussberechnung *nicht* der Gradient sondern die Born-Oppenheimer-Wellenfunktion selbst verwendet wird. Dieser Ansatz ermöglicht die numerische Berechnung der gekoppelten elektronischen und nuklearen Flüsse für das molekulare Deuterium-Ion [KMP10] und das Auffinden natürlicher Anfangszustände mit qualitativ unterschiedlicher Dynamik, die zum Teil der Born-Oppenheimer-Faustregel "Kerne vor Elektronen" widerspricht.

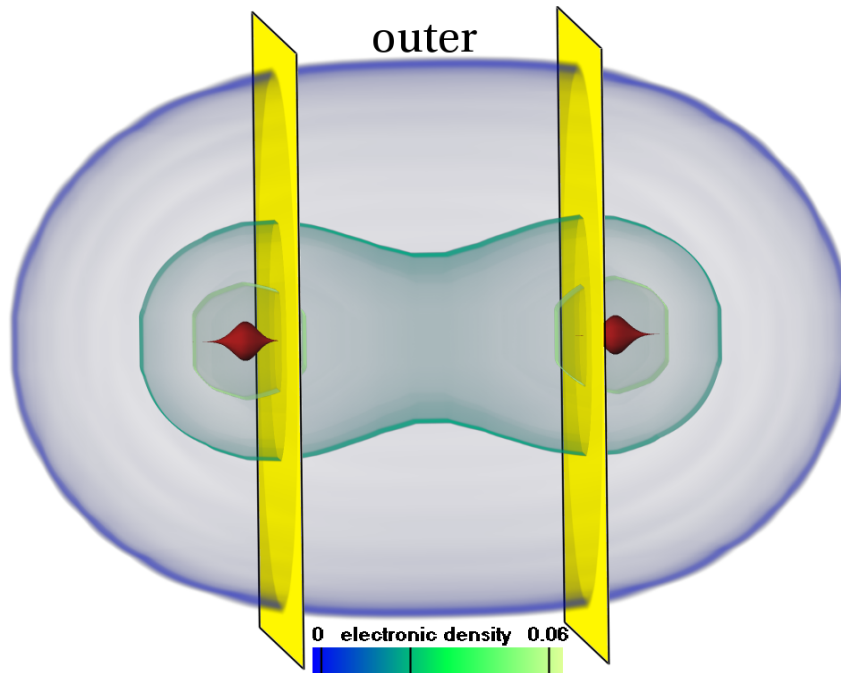


Abbildung 3: Anfangszustand des molekularen Deuterium-Ions, für den in der Zeitentwicklung die elektronischen Flüsse vor den Kernflüssen die parallelen Ebenen des Beobachters passieren [KMP10]

Bei der Kontrolle der molekularen Dynamik mit Hilfe von ultrakurzen, intensiven Laserpulsen kann die Modellierung wesentlich davon profitieren, dass die Pulse eine ausgeprägte Mehrskaligkeit in der Zeit aufweisen: In der Regel koexistieren schnelle Zeitskalen (Trägerfrequenzen und Quantenoszillationen) und weit langsamere Skalen (Modulation der Lichtpulse und Transport). Im Bild **licht-bekleideter (Floquet) Zustände** können die schnellen Oszillationen des äußeren Feldes eliminiert werden, wobei auch eine (langsame) Modulation der Einhüllenden im Bild der von M. Holthaus entwickelten Theorie instantaner Floquet-Zustände berücksichtigt werden kann. In unseren Arbeiten der früheren Förderperioden konnten wir diese Theorie in effizienter Weise mit den quantenmechanisch-klassischen Verfahren zur Modellierung der molekularen Dynamik verbinden [34] und auch zeigen, dass dieses Floquet-Bild selbst für äußerst kurze Laserpulse (im Bereich weniger optischer Zyklen) erfolgreich angewendet werden kann [23].

Ein Floquet-basierter Zugang zur **rationalen Kontrolle** photo-induzierter Molekulardynamik baut auf der adiabatischen Theorie im Floquet-Bild auf. Ausgehend von der Topologie der Quasienergie-Flächen wird die zeitliche Variation der Pulsparameter, zum Beispiel Pulslänge, Frequenzmodulation, Intensität und/oder Polarisation, so gewählt, dass man den adiabatischen Grenzfall erreicht. Bei Passage von Durchschneidungen wechseln große (oder kleine) Anteile der Population zwischen verschiedenen Floquet-Zuständen, was dem gekoppelten Übergang

zwischen Quantenzuständen des molekularen Systems und dem Austausch von Photonen mit dem äußeren Feld entspricht. Dieser Prozess ist robust, da die genaue Variationsrate der Parameter keine Rolle spielt, solange die Dynamik hinreichend dicht am adiabatischen Grenzfall liegt. Diese Art von rationalen Kontrollszenarien konnten in der letzten Förderperiode auf die Analyse und Kontrolle der Photo-Dissoziation des H_2^+ Moleküls in intensiven, kurzen Laserpulsen realisiert werden. Hier wird die Topologie der Floquet-Quasi-Energieflächen ausgenutzt, um die Winkelverteilung von Photo-Fragmenten zu beschreiben und ggf. zu steuern. Insbesondere konnte ein Mechanismus vorgestellt werden, bei dem das Molekül im Laserfeld ein Drehmoment erfährt und über Zentrifugal-Effekte destabilisiert wird [FLS10].

Ein neuer Schwerpunkt der letzten Förderperiode besteht in der **Modellreduktion**, um bei der Modellierung der photo-induzierten Steuerung größerer Moleküle dem exponentiellen Anwachsen des Rechenaufwandes entgegen zu wirken. Die in den Ingenieur-Wissenschaften etablierte Methode des balancierte Abschneidens zielt darauf ab, das Problem auf diejenigen Zustände einzuschränken, die einerseits sensibel auf die äußere Steuerung reagieren (Steuerbarkeit) und andererseits stark an vorgegebene Zielzustände (Beobachtbarkeit) gekoppelt sind. Ein wesentlicher mathematischer Schritt besteht in der Lösung der Lyapunov-Gleichungen, wobei die zugehörigen Hankel-Singulär-Werte (HSW) angeben, inwieweit ein Zustand zugleich steuerbar und beobachtbar ist. Die eigentliche Dimensions-Reduktion besteht dann in der Einschränkung des Systems der Bewegungsgleichungen auf die zu den dominanten HSWen gehörigen Moden.

Eine wichtige Frage bei der Modellreduktion ist die **Struktur-Erhaltung**, d. h., ob reduziertes Modell und Originalsystem wichtige physikalische Größen erhalten und die gleiche Dynamik zeigen. Für lineare, dissipative Hamilton-Systeme ist dies unter Hinzunahme von Zwangsbedingungen der Fall. Die Realisierung der Zwangsbedingung erfolgt im Limes verschwindender kleiner HSWe. Neben der Hamilton-Struktur erhält das Verfahren Stabilität und Passivität und liefert die globale Fehlerschranke. Physikalisch entspricht das Verschwinden der kleinen HSWe der "energetischen Bestrafung" (Penalisierung) schwer steuerbarer und beobachtbarer Moden. Mathematisch lässt sich das Problem im Rahmen der Theorie singulärer Störungen behandeln, wobei der Grenzübergang unendlicher Penalisierung automatisch die physikalische Struktur des Problems erhält [Har09].

Um diese für den linearen Fall entwickelten Theorien auf den bei der Kontrolle photo-induzierter Reaktionen vorliegenden bilinearen Fall übertragen zu können, haben wir für den Fall semi-diskretisierte **Fokker-Planck-Gleichungen** gezeigt, dass sich die Dimension mit Hilfe des balancierten Abschneidens auf etwa 2-5% reduzieren lässt, wobei zwei verschiedene Verfahren zur Elimination des Null-Eigenwertes des zugehörigen Fokker-Planck-Operators gute Approximationsergebnisse durch die reduzierten Modelle liefern [4]. Zur Zeit arbeiten wir an einer Übertragung auf offene Quantensysteme in Wechselwirkung mit einem Laserfeld, deren Dynamik - in Markov-Näherung - durch die **Liouville-von Neumann Gleichung** mit Dissipations-Funktional in Lindblad-Form beschrieben wird. Ziel der gegenwärtigen Arbeiten ist es, durch Anwendung des balancierten Abschneidens die Dimensionalität des Quanten-Problems weitgehend zu reduzieren, ohne dass die wesentlichen physikalischen Eigenschaften verlorengehen.

Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Teilprojektes

- [1] Barth, I. and Gonzalez, L. and Lasser, C. and Manz, J. and Rozgonyi, T. (2006) Laser control of nuclear and electronic dynamics: bond selective photodissociation and electron circulation. In: Coherent Control of Molecules. Collaborative Computational Project (6). Daresbury Laboratory , pp. 18-27.
- [2] Bornemann, F. A. and Lasser, C. and Swart, T. (2006) Energy Level Crossings in Molecular Dynamics. In: Analysis, Modeling and Simulation of Multiscale Problems. Springer, Berlin, pp. 577-594.
- [3] Cohen, D. and Jahnke, T. and Lorenz, K. and Lubich, Ch. (2006) Numerical Integrators for Highly Oscillatory Hamiltonian Systems: A Review. In: Analysis, Modeling and Simulation of Multiscale Problems.
- [4] Horenko, I. and Dittmer, E. and Fischer, A. and Schütte, Ch. (2006) Automated Model Reduction for Complex Systems exhibiting Metastability. Mult. Mod. Sim., 5 (3). pp. 802-827.
- [5] Horenko, I. and Schmidt-Ehrenberg, J. and Schütte, Ch. (2006) Set-Oriented Dimension Reduction: Localizing Principal Component Analysis via Hidden Markov Models. In: Computational Life Sciences II.
- [6] Kiljunen, T. and Schmidt, B. and Schwentner, N. (2006) Time-Dependent Alignment of Molecules Trapped in Octahedral Crystal Fields. J. Chem. Phys., 124 (16). p. 164502.
- [7] Meerbach, E. and Dittmer, E. and Horenko, I. and Schütte, Ch. (2006) Multiscale Modelling in Molecular Dynamics: Biomolecular Conformations as Metastable States. In: Computer Simulations in Condensed Matter: Systems: From Materials to Chemical Biology. Volume I.

- [8] Metzner, Ph. and Schütte, Ch. and Vanden-Eijnden, E. (2006) Illustration of Transition Path Theory on a Collection of Simple Examples. *J. Chem. Phys.*, 125 (8). 084110.
- [9] Antony, J. and Schmidt, B. and Schütte, Ch. (2005) Nonadiabatic Effects on Peptide Vibrational Dynamics Induced by Conformational Changes. *J. Chem. Phys.*, 122 (1). 014309.
- [10] Antony, J. and von Helden, G. and Meijer, G. and Schmidt, B. (2005) Anharmonic Midinfrared Vibrational Spectra of Benzoic Acid Monomer and Dimer. *J. Chem. Phys.*, 123 (1). 014305.
- [11] Horenko, I. and Dittmer, E. and Schütte, Ch. (2005) Reduced Stochastic Models for Complex Molecular Systems. *Comp. Vis. Sci.*, 9 (2). pp. 89-102.
- [12] Huisinga, W. and Schmidt, Bernd (2005) Metastability and Dominant Eigenvalues of Transfer Operators. In: *New Algorithms for Macromolecular Simulation*.
- [13] Kiljunen, T. and Schmidt, B. and Schwentner, N. (2005) Aligning and Orienting Molecules Trapped in Octahedral Crystal Fields. *Phys. Rev. A*, 72 (5). 053415.
- [14] Kiljunen, T. and Schmidt, B. and Schwentner, N. (2005) Intense-Field Alignment of Molecules Confined in Octahedral Field. *Phys. Rev. Lett.*, 94 (12). p. 123003.
- [15] Lasser, C. and Teufel, St. (2005) Propagation through conical crossings: An asymptotic semigroup. *Comm. Pure Appl. Math.*, 58 (9). pp. 1188-1230.
- [16] Lorenz, K. and Jahnke, T. and Lubich, Ch. (2005) Adiabatic Integrators for Highly Oscillatory Second-Order Linear Differential Equations with Time-Varying Eigendecomposition. *BIT Num. Math.*, 45 (1). pp. 91-115.
- [17] Schütte, Ch. and Forster, R. and Meerbach, E. and Fischer, A. (2005) Uncoupling-Coupling Techniques for Metastable Dynamical Systems. In: *Domain Decomposition Methods in Science and Engineering*.
- [18] Deuffhard, P. and Schütte, Ch. (2004) Molecular Conformation Dynamics and Computational Drug Design. In: *Applied Mathematics Entering the 21st Century*.
- [19] Horenko, I. and Weiser, M. and Schmidt, B. and Schütte, Ch. (2004) Fully Adaptive Propagation of the Quantum-Classical Liouville Equation. *J. Chem. Phys.*, 120 (19). pp. 8913-8923.
- [20] Huisinga, W. and Meyn, S. and Schütte, Ch. (2004) Phase Transitions and Metastability in Markovian and Molecular Systems. *Ann. Appl. Prob.*, 14 (1). pp. 419-458.
- [21] Jahnke, T. (2004) A Long-Time-Step Method for Quantum-Classical Molecular Dynamics. *SIAM J. Sci. Comp.*, 25 (6). 2145-2164 .
- [22] Kiljunen, T. and Bargheer, M. and Gühr, M. and Schwentner, N. and Schmidt, B. (2004) Photodynamics and Ground State Librational States of CIF Molecule in solid Ar. Comparison of experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (11). pp. 2932-2939.

- [23] Korolkov, M. V. and Schmidt, B. (2004) Quantum Molecular Dynamics Driven by Short and Intense Light Pulses: Towards the Limits of the Floquet Picture. *Comp. Phys. Comm.*, 161 (1-2). pp. 1-17.
- [24] Schütte, Ch. and Walter, J. and Hartmann, C. and Huisinga, W. (2004) An Averaging Principle for Fast Degrees of Freedom Exhibiting Long-Term Correlations. *Multiscale Model. Simul.*, 2 (3). pp. 501-526.
- [25] Fermanian Kammerer, C. and Lasser, C. (2003) Wigner measures and codimension two crossings. *J. Math. Phys.*, 44 (2). pp. 507-557.
- [26] Horenko, I. and Weiser, M. (2003) Adaptive Integration of Molecular Dynamics. *J. Comp. Chem.*, 24 (15). pp. 1921-1929.
- [27] Huisinga, W. and Schütte, Ch. and Stuart, A. M. (2003) Extracting Macroscopic Stochastic Dynamics: Model Problems. *Comm. Pure Appl. Math.*, 56 (2). pp. 234-269.
- [28] Schütte, Ch. and Huisinga, W. (2003) Biomolecular Conformations can be Identified as Metastable Sets of Molecular Dynamics. In: *Special Volume: Computational Chemistry*.
- [29] Berghof, V. and Martins, M. and Schmidt, B. and Schwentner, N. (2002) Vibrational Overtones and Rotational Structures of HCl in Rare Gas Matrices. *J. Chem. Phys.*, 116 (21). pp. 9364-9373.
- [30] Fischer, A. and Schütte, Ch. and Deuflhard, P. and Cordes, F. (2002) Hierarchical Uncoupling-Coupling of Metastable Conformations. In: *Computational Methods for Macromolecules: Challenges and Applications*.
- [31] Horenko, I. and Salzmann, Ch. and Schmidt, B. and Schütte, Ch. (2002) Quantum-Classical Liouville Approach to Molecular Dynamics: Surface Hopping Gaussian Phase-Space Packets. *J. Chem. Phys.*, 117 (24). pp. 11075-11088.
- [32] Horenko, I. and Schmidt, B. and Schütte, Ch. (2002) Multidimensional Classical Liouville Dynamics with Quantum Initial Conditions. *J. Chem. Phys.*, 117 (10). pp. 4643-4650.
- [33] Chaban, G. and Gerber, R. B. and Korolkov, M. V. and Manz, J. and Niv, M. Y. and Schmidt, B. (2001) Photodissociation Dynamics of Molecular Fluorine in an Argon Matrix Induced by Ultrashort Laser Pulses. *J. Phys. Chem. A*, 105 (12). pp. 2770-2782.
- [34] Horenko, I. and Schmidt, B. and Schütte, Ch. (2001) A Theoretical Model for Molecules Interacting with Intense Laser Pulses: The Floquet-based Quantum-Classical Liouville Equation. *J. Chem. Phys.*, 115 (13). pp. 5733-5743.
- [35] Gerber, R. B. and Korolkov, M. V. and Manz, J. and Niv, M. Y. and Schmidt, B. (2000) A Reflection Principle for the Control of Molecular Photodissociation in Solids: Model Simulation for F₂ in Ar. *Chem. Phys. Lett.*, 327 (1-2). pp. 76-84.

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

- [FLS10] Fischer, M. and Lorenz, U. and Schmidt, B. and Schmidt, R. (2010) *Centrifugal Fragmentation in the Photodissociation of H₂⁺ in Intense Laser Fields*. Phys. Rev. A . (Submitted, July 2010)
- [HRS10] Haack, F. and Röblitz, S. and Scharkoi, O. and Schmidt, B. and Weber, M. (2010) *Adaptive spectral clustering for conformation analysis*. Num. Anal. Appl. Math. (Accepted in July 2010, in Press)
- [OKM10] Owschimikow, N. and Königsmann, F. and Maurer, J. and Giese, Ph. and Ott, A. and Schmidt, B. and Schwentner, N. (2010) *Cross sections for rotational decoherence of perturbed nitrogen measured via decay of laser-induced alignment*. J. Chem. Phys., 133 (4). 044311.
- [SNS10] Sarich, M. and Noe, F. and Schütte, Ch. (2010) *On the Approximation Quality of Markov State Models*. Multiscale Model. Simul., 8 (4). pp. 1154-1177.
- [ZBC10] Zhu, H. and Blom, M. and Compagnon, I. and Rijs, A. M. and Roy, S. and von Helden, G. and Schmidt, B. (2010) *Conformations and Vibrational Spectra of a Model Tripeptide: Change of Secondary Structure upon Micro-Solvation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (14). 3415 -3425 .
- [KMP10] Kenfack, A. and Marquardt, F. and Paramonov, G. and Barth, I. and Lasser, C. and Paulus, B. (2010) *Initial state dependence of coupled electronic and nuclear fluxes in molecules*. Phys. Rev. A 81 (5). p. 052502.
- [BLa09] Barth, I. and Lasser, C. (2009) *Trigonometric pulse envelopes for laser-induced quantum dynamics*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 42 (23). p. 235101.
- [Dit09] Dittmer, E. (2009) *Hidden Markov Models with Time-Continuous Output Behavior*. PhD thesis, FU Berlin.
- [KLW09] Kube, S. and Lasser, C. and Weber, M. (2009) *Monte Carlo sampling of Wigner functions and surface hopping quantum dynamics*. J. Comp. Phys., 228 (6). pp. 1947-1962.
- [LSc09] Leibscher, M. and Schmidt, B. (2009) *Quantum dynamics of a plane pendulum*. Phys. Rev. A, 80 (1). 012510.
- [OSS09] Owschimikow, N. and Schwentner, N. and Schmidt, B. (2009) *State Selection in Non-Resonantly Excited Wave Packets by Tuning from Non-Adiabatic to Adiabatic Interaction*. Phys. Rev. A, 80 (5). 053409.
- [Har09] Hartmann, C. (2009) *Balancing of dissipative Hamiltonian systems*. In: Proceedings of MATHMOD 2009; I. Troch, F. Breitenecker (eds.); ARGESIM Report no. 35.
- [SRo09] Swart, T. and Rousse, V. (2009) *A Mathematical Justification for the Herman-Kluk Propagator*. Comm. Math. Phys., 286 (2). pp. 725-750.
- [FKL08] Fermanian Kammerer, C. and Lasser, C. (2008) *Single switch surface hopping for molecular dynamics with transitions*. J. Chem. Phys., 128 (14). p. 144102.
- [FKL08] Fermanian Kammerer, C. and Lasser, C. (2008) *Propagation through Generic Level Crossings: A Surface Hopping Semigroup*. J. Math. Anal., 40 (1). pp. 103-133.

- [HSc08] Hartmann, C. and Schütte, Ch. (2008) *Balancing for partially-observed stochastic differential equations*. 47th IEEE Conference on Decision and Control . pp. 4867-4872.
- [LSw08] Lasser, C. and Swart, T. (2008) *Single switch surface hopping for a model of pyrazine*. J. Chem.Phys., 129 (03). 034302.
- [FWH07] Fischer, A. and Waldhausen, S. and Horenko, I. and Meerbach, E. and Schütte, Ch. (2007) *Identification of Biomolecular Conformations from Incomplete Torsion Angle Observations by Hidden Markov Models*. J. Comp. Chem., 28 (15). pp. 2453-2464.
- [HHS07] Horenko, I. and Hartmann, C. and Schütte, Ch. and Noé, F. (2007) *Data-based Parameter Estimation of Generalized Multidimensional Langevin Processes*. Phys. Rev. E, 76 (01). 016706.
- [KSc07] Kiljunen, T. and Schmidt, B. (2007) *Alignment and Orientation of Molecules in Matrices*. In: *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*. Series in Chemical Physics, 87. Springer, Berlin, pp. 337-352.
- [LST07] Lasser, C. and Swart, T. and Teufel, St. (2007) *Construction and validation of a rigorous surface hopping algorithm for conical crossings*. Comm. Math. Sci., 5 (4). pp. 789-814.
- [MSH07] Meerbach, E. and Schütte, Ch. and Horenko, I. and Schmidt, B. (2007) *Metastable Conformational Structure and Dynamics: Peptides between Gas Phase and Aqueous Solution*. In: *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*. Series in Chemical Physics, 87. Springer, Berlin, pp. 796-806.
- [MDJ07] Metzner, Ph. and Dittmer, E. and Jahnke, T. and Schütte, Ch. (2007) *Generator Estimation of Markov Jump Processes*. J. Comp. Phys., 227 (1). pp. 353-375.
- [NHS07] Noé, F. and Horenko, I. and Schütte, Ch. and Smith, J. C. (2007) *Hierarchical Analysis of Conformational Dynamics in Biomolecules: Transition Networks of Metastable States*. J. Chem. Phys., 126 (15). p. 155102.

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/2001 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts-jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	55.0	0	0	55.0
2008	110.0	0	0	110.0
2009	110.0	0	0	110.0
2010/1	55.0	0	0	55.0
Summe	330.0	0	0	330.0

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundaussstattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Schütte, Christof, Prof. Dr. 2. Schmidt, Burkhard, PD, Dr. 3. Lasser, Caroline, Prof. Dr.		Inst. f. Math., FUB Inst. f. Math., FUB Inst. f. Math., FUB (später TU München)	07/2001 – 06/2010 07/2001 – 06/2010 07/2007 – 06/2010	/
Ergänzungsaussattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	4. Horenko, Illia, Dr. 5. Swart, Torben, Doktorand 6. Zhu, Hui, Dr. 7. Schäfer-Bung, Boris, Dr.	Num. Mathematik Num. Mathematik Num. Mathematik Num. Mathematik	Inst. f. Math., FUB Inst. f. Math., FUB Inst. f. Math., FUB Inst. f. Math., FUB	08/2007 – 12/2008 09/2007 – 09/2008 01/2009 – 06/2010 04/2009 – 06/2010	BAT IIa BAT IIa2/3 BAT IIa BAT IIa