



Bundesamt
für Strahlenschutz

Ressortforschungsberichte zum Strahlenschutz

Molekulardynamik von Proteinfaltung unter Einfluss
von externen magnetischen Feldern

Vorhaben 3621SNA404

Constructor University, Bremen

Prof. Dr. Ulrich Kleinekathöfer
Kalyanashis Jana, Ph. D.

Das Vorhaben wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) mit Mitteln durchgeführt, die die Stromnetzbetreiber dem Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN) im Rahmen ihrer Absichtserklärung aus dem Dezember 2020 zur Verfügung gestellt haben.

Dieser Band enthält einen Ergebnisbericht eines vom Bundesamt für Strahlenschutz im Rahmen der Ressortforschung des BMUKN in Auftrag gegebenen Untersuchungsvorhabens. Verantwortlich für den Inhalt sind allein die Autoren. Das BfS übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung ganz oder teilweise vervielfältigt werden.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der des BfS übereinstimmen.

Impressum

Bundesamt für Strahlenschutz
Postfach 10 01 49
38201 Salzgitter

Tel.: +49 30 18333-0
Fax: +49 30 18333-1885
E-Mail: ePost@bfs.de
De-Mail: epost@bfs.de-mail.de

www.bfs.de

BfS-RESFOR-270/26

Bitte beziehen Sie sich beim Zitieren dieses Dokumentes immer auf folgende URN:
[urn:nbn:de:0221-2026090862452](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0221-2026090862452)

Salzgitter, September 2026

Inhalt

1	Kurzzusammenfassung	1
2	Abstract	1
3	Auswirkungen von Magnetfeldern auf Proteine und deren Faltung	2
4	Aktueller Stand der Technik: Molekulardynamik-Simulationen inklusive Lorentzkraft	4
5	Das Bohr-van-Leeuwen-Theorem, Transport-Koeffizienten und das Langevin-Model	6
6	Molekulardynamik-Rechnungen in äußeren magnetischen Feldern	8
6.1	Allgemeine Bemerkungen zu Molekulardynamik-Simulationen	8
6.2	Velocity-Verlet-Algorithmus	8
6.3	Der Boris-Integrator zur Erhaltung der Rotationsdynamik	10
6.4	Implementierung in GROMACS	12
6.5	Implementierung in NAMD	12
6.6	Implementierung in OpenMM	13
6.7	Implementierung in LAMMPS	16
6.8	Testrun: Ionenbewegung im Magnetfeld	16
7	Proteinfaltung in äußeren magnetischen Feldern	18
7.1	Chignolin-Faltung und ihre Relevanz für feldinduzierte Proteinuntersuchungen	18
7.2	Simulationsdetails	19
7.3	Faltung ohne äußere Felder	20
7.4	Faltung unter äußeren Feldern	25
7.5	Faltungsdynamik des Trp-Cage-Miniproteins	32
7.6	Bemerkungen zu den Faltungssimulationen	32
7.7	Bemerkungen zu Coarse-Grained-Simulationen	33
8	Ionen in gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldern: Theoretische Überlegungen	35
8.1	Kinetische Modelle für Ionentransport	35
8.2	Hydrodynamische Grenzwerte für verdünnte harte Kugeltaste	35
8.3	Kinetische Herleitung des Drude-Modells und der Relaxationszeiten	37
9	Ionen in gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldern: Molekulare Simulationen	41
9.1	Simulationsaufbau	41
9.2	Analyse	41
9.3	Simulationen mit ausschließlich magnetischem Feld	42
9.4	Simulationen mit elektrischen und magnetischen Feldern	47
9.5	Extreme Magnetfelder	53
9.6	Hydrodynamik in MD-Simulationen	56
10	Fazit und zukünftiger Forschungsbedarf	59

1 Kurzzusammenfassung

Da elektrische Geräte immer weitere Bereiche des menschlichen Lebens bestimmen, gewinnt die Untersuchung des Einflusses magnetischer Felder auf biologische Systeme zunehmend an Bedeutung. Ziel des Projekts war es, den Einfluss externer, sehr niederfrequenter Felder auf die Faltung von Proteinen mithilfe von Molekulardynamik-Simulationen zu untersuchen. Da solche Simulationen auf sehr kurze Zeiten beschränkt sind, können die Magnetfelder in den Simulationen als statisch angesehen werden. Zunächst wurde die relevante Literatur recherchiert, wobei der Schwerpunkt auf experimenteller Literatur zur Proteinfaltung und zur Simulation von Magnetfeldeffekten lag. Dabei wurde auch auf das in diesem Zusammenhang wichtige Bohr-van-Leeuwen-Theorem eingegangen.

Der Fokus der folgenden Untersuchung lag auf der Wirkung der klassischen Lorentzkraft, die wegen ihres geringen Effekts üblicherweise nicht in Standard-Molekulardynamik-Paketen enthalten ist. Es wurden verschiedene Programme dieser Art getestet und die Lorentzkraft teilweise implementiert. Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden dann Simulationen eines sehr kleinen Proteins mit und ohne Magnetfelder durchgeführt. Die sich aus den numerisch sehr aufwendigen Simulationen ergebenden Zeiten für die Proteinfaltung wiesen eine außerordentlich hohe Streuung auf. Es zeigte sich, dass Molekulardynamik-Rechnungen zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Lage sind, statistisch signifikante Aussagen zum Einfluss relevanter Magnetfelder auf die Proteinfaltung zu treffen. Gleichzeitig zeigte sich, dass Magnetfelder die Bewegung von Ionen in wässriger Lösung durchaus beeinflussen können, was auch in theoretischen Analysen und Simulationen in Teilen nachgewiesen werden konnte. In diesem Bereich könnten Molekulardynamik-Simulationen wichtige Erkenntnisse für den Strahlenschutz liefern, beispielsweise zur Bewegung von Ionen zu oder durch bestimmte Proteine, die wichtige biologische Prozesse beeinflussen können, sowie zu den dabei erzeugten Wasserflüssen.

2 Abstract

As electrical devices increasingly dominate more areas of human life, research into the influence of magnetic fields on biological systems is becoming increasingly important. The aim of the project was to investigate the influence of external, very low-frequency fields on protein folding using molecular dynamics simulations. Since such simulations are limited to very short times, the magnetic fields in the simulations can be considered static. First, the relevant literature was researched, with a focus on experimental literature on protein folding and the simulation of magnetic field effects. The Bohr-van Leeuwen theorem, which is important in this context, was also discussed.

The following study focused on the effect of the classical Lorentz force, which is not usually included in standard molecular dynamics packages due to its minor impact. Various programs of this type were tested and the Lorentz force was partially implemented. Building on this work, simulations of a very small protein were then carried out with and without magnetic fields. The times for protein folding resulting from the numerically very complex simulations showed an extraordinarily high degree of variation. It became apparent that molecular dynamics calculations are not yet capable of making statistically significant statements about the influence of relevant magnetic fields on protein folding. At the same time, it was shown that magnetic fields can indeed influence the movement of ions in aqueous solution, which was also partially verified in theoretical analyses and simulations. In this area, molecular dynamics simulations could provide important insights for radiation protection, for example, on the movement of ions to or through certain proteins that can influence important biological processes, as well as on the water flows generated in the process.

3 Auswirkungen von Magnetfeldern auf Proteine und deren Faltung

Extrem niederfrequente (extremely low-frequency, ELF) Magnetfelder (1–300 Hz) sind in der modernen Gesellschaft weit verbreitet [1]. Solche Magnetfelder entstehen hauptsächlich durch die Erzeugung, Verteilung und Nutzung elektrischer Energie und treten in höheren magnetischen Flussdichten insbesondere in der Nähe von Hochspannungsleitungen und Geräten mit starken elektrischen Strömen auf. Zahlreiche Studien wurden durchgeführt, um die Auswirkungen von Magnetfeldern auf lebende Organismen zu untersuchen. Seit Jahrzehnten befassen sich epidemiologische und experimentelle Untersuchungen mit den möglichen gesundheitlichen Auswirkungen der Exposition gegenüber diesen und höherfrequenten (elektro-)magnetischen Feldern. Eine aktuelle Übersichtsarbeit mit mehr als 600 Referenzen bietet einen umfassenden Überblick über den Stand der Forschung [2].

Ein breites Spektrum an Forschungsarbeiten befasst sich mit den Auswirkungen von Magnetfeldern auf biologische Funktionen und auch die Proteinfaltung. Calmodulin war eines der ersten Biomoleküle, bei denen die Effekte statischer und extrem niederfrequenter Magnetfelder auf seine Funktion untersucht wurden [3]. In dieser Studie wurde berichtet, dass schwache statische Magnetfelder die Kalzium-Bindungskinetik, nicht aber die Affinität von Calmodulin beeinflussen. Eine siebentägige Exposition gegenüber ELF-Magnetfeldern (50 Hz, 0.5 mT) erhöhte die Gesamtaktivität der Superoxiddismutase (SOD), einschließlich der zytoplasmatischen SOD1- (Cu,ZnSOD) und der mitochondrialen SOD2-Isoform (MnSOD) [4]. Langzeit-ELF-Stimulation (50 Hz, 1 mT) beeinflusste weder die Zellviabilität noch die Redox-Homöostase, führte jedoch zu einer veränderten Expression eisenregulierender Gene in einem *in-vitro*-Modell der amyotrophen Lateralsklerose (ALS). Katalase, ein Enzym, das Wasserstoffperoxid zersetzt, zeigte unter ELF-Magnetfeldeinfluss eine erhöhte Aktivität, insbesondere nach 16 Stunden Exposition [5]. Cytochrom P450 (CYP450), ein Entgiftungsenzym, wurde durch ein ELF-Magnetfeld von 50 Hz und 1 mT aktiviert, was zu einer erhöhten CYP450-Aktivität und O_2^{2-} -Produktion führte, die nach sechs Stunden Exposition ein Maximum von etwa 62 % erreichte [1, 6–8]. Auch die Aktivität der Stickstoffmonoxid-Synthase nahm in bestimmten Zelltypen nach einstündiger ELF-Exposition zu [8]. Trotz eines potenziellen Zusammenhangs zwischen ALS und der Fehlfaltung des TDP-43-Proteins gibt es bislang keine Hinweise darauf, dass ELF-Magnetfelder die Aktivität von TDP-43 beeinflussen [9–11]. Untersuchungen der Dynamik von TDP-43 unter ELF-Magnetfeldern könnten jedoch aufgrund des möglichen Zusammenhangs mit ALS aufschlussreich sein.

In jüngerer Zeit werden elektromagnetische Felder auch zur Wasserbehandlung als nicht-chemische Methode eingesetzt, die potenziell den Einsatz von Chemikalien reduzieren könnte [12]. In der Literatur wird berichtet, dass Magnetfelder die Eigenschaften von Wasser – einer diamagnetischen Substanz – beeinflussen können, wenn dieses einem externen Magnetfeld ausgesetzt wird [13–15]. Ein Magnetfeld ist erforderlich, um ein magnetisches Moment zu induzieren, das in entgegengesetzter Richtung zum angelegten Feld gerichtet ist, und um eine Kraft auf dieses Moment auszuüben. Frühere Studien berichteten, dass die Anwendung eines Magnetfeldes verschiedene physikalische Eigenschaften von Wasser verändert [16]. Dazu gehören Änderungen der Oberflächenspannung, der Viskosität und optischer Eigenschaften wie Infrarot-, Raman-, sichtbare, ultraviolette und Röntgenspektren [16, 17]. Ebenso wurde berichtet, dass Magnetfelder die elektromagnetischen Eigenschaften (z. B. Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit), thermodynamische Größen (z. B. Verdampfungsenthalpie), dynamische Eigenschaften (z. B. den Selbstdiffusionskoeffizienten) sowie die molekulare Struktur von Wasser, insbesondere das Wasserstoffbrückennetzwerk, beeinflussen können [16, 18–20]. Die Datenlage und statistische Auswertung sind jedoch in Teilen dieser Arbeiten fragwürdig und werfen berechtigte Zweifel an einigen der berichteten Befunde auf.

Ein völlig anderes Forschungsgebiet ist die *Magnetorezeption*, also die Fähigkeit bestimmter Organismen, das Erdmagnetfeld wahrzunehmen und zur Orientierung und Navigation über große Distanzen zu nutzen. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Effekt ist der sogenannte Radikalpaar-Mechanismus, bei dem lichtinduzierte quantenmechanische Reaktionen in Kryptochrom-Proteinen durch schwache Magnetfelder moduliert werden [21, 22]. Zur Beschreibung dieses Mechanismus ist, wie auch bei anderen magnetischen Feldeffekten, die Quantenmechanik erforderlich [23, 24]. Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich auf Methoden der klassischen Mechanik konzentriert, werden diese quantenmechanischen Ansätze hier nicht weiter vertieft.

Obwohl all diese Studien in Fachzeitschriften mit Peer-Review-Verfahren veröffentlicht wurden, lassen sich in einigen Fällen Fragen zu den verwendeten experimentellen Techniken stellen, während in anderen Fällen die geringe Stichprobengröße statistisch belastbare Aussagen fraglich erscheinen lässt. Weitere Forschungsarbeiten sind daher zweifellos erforderlich. In der vorliegenden Studie konzentrieren wir uns auf simulationsbasierte Methoden der klassischen Mechanik, um mögliche physikalische Mechanismen zu beleuchten, die einigen dieser experimentellen Beobachtungen zugrunde liegen könnten.

Name	In vitro / In silico	Magnetfeldtyp	Belichtungszeit	Beobachteter Effekt	Referenzen
Calmodulin	<i>in vitro</i>	Statisch (44–200 μ T)	16 min	Modulierte Kalziumbindungs- kinetik	[3, 25, 26]
	<i>in vitro</i>	ELF (50–100 μ T)	15 min	Veränderte Ca^{2+} - Signalereignisse	[27]
Cu/Zn Superoxid- dismutase (SOD1)	<i>in vitro</i>	ELF (50 Hz, 0.5 mT)	7 Tage	Erhöhte Gesamtaktivität der Superoxiddismutase	[4, 28, 29]
Katalase	<i>in vitro</i>	ELF (50 Hz, 1 mT)	16 h	Verringerung der Katalaseakti- vität	[7, 8, 30–32]
Cytochrome P450 (CYP450)	<i>in vitro</i>	ELF (50 Hz, 1 mT)	6 h	Erhöhte CYP450-Aktivität	[1, 6–8]
Glutathionperoxi- dase (GPX)	<i>in vitro</i>	ELF m(50 Hz, 1 mT)	Langzeit	Erhöhte GPX-basierte Abfang- aktivitäten	[6]
Stickstoffmonoxid- Synthase (NOS)	<i>in vitro</i>	ELF (50 Hz, 1 mT)	1 h	NOS-Aktivität in SH-SY5Y-Zellen erhöht	[8]
TDP-43	<i>in vitro</i>	1 Hz	6 Wochen	Signifikante Veränderungen in der Expression der Proteine mGluR5, TDP43 und NR2B im Hirngewebe	[9–11]
β -Heptapeptid	<i>in silico</i>	elektrisch	–	Beeinflusst Faltung/Fehlfaltung	[33]
Chignolin	<i>in silico</i>	elektrisch	–	Beeinflusst Faltung/Fehlfaltung	[34]
Lysozym aus Hüh- nereiweiß	<i>in silico</i>	elektromagnetisch (50–500 GHz)	–	Denaturierung beobachtet	[35]

Tabelle 1: Zusammenfassung der berichteten Auswirkungen magnetischer und elektrischer Felder auf biomolekulare Systeme, die *in vitro* und *in silico* untersucht wurden.

4 Aktueller Stand der Technik: Molekulardynamik-Simulationen inklusive Lorentzkraft

Molekulardynamik-(MD)-Simulationen haben sich zu einem unverzichtbaren Werkzeug entwickelt, um mikroskopische und makroskopische Eigenschaften, die Struktur und Dynamik einfacher oder komplexer chemischer, biophysikalischer und biologischer Systeme zu verstehen [36–38]. Konzeptionell ist die Erweiterung klassischer MD-Simulationsprotokolle um externe Magnetfelder relativ einfach, da die Lorentz-Kraft $\mathbf{F}_L = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ in die klassischen MD-Algorithmen integriert werden kann. Wie weiter unten noch näher erläutert wird, wurden Magnetfelder erfolgreich in verschiedene Simulationspakete implementiert [39–42], teils auch im Rahmen des vorliegenden Projekts. Zu den MD-Paketen, in denen die Lorentz-Kraft bereits berücksichtigt ist, gehören GROMACS [41, 42], LAMMPS [39] und NAMD [40], wobei jedoch nicht alle dieser Implementierungen öffentlich verfügbar sind.

Die wesentliche Herausforderung besteht darin, dass unter typischen (laborüblichen) Feldstärken die auf Atome und Moleküle wirkenden magnetischen Kräfte im Vergleich zu den interatomaren und elektrischen Kräften äußerst gering sind [43]. Daher erfordert der Nachweis statistisch signifikanter Effekte magnetischer Felder auf strukturelle und dynamische Eigenschaften eine sehr sorgfältige Stichprobenziehung und (sehr) lange Simulationszeiten. Trotz der in den letzten Jahren stark gestiegenen Rechenleistung, die prinzipiell längere Simulationen ermöglicht, zeigen bislang nur sehr wenige Veröffentlichungen in diesem Bereich statistisch belastbare Ergebnisse für Elektrolyte oder biomolekulare Systeme.

Es ist allgemein bekannt, dass ein Ion in der Gasphase in einem Magnetfeld eine Kreisbahn beschreibt. Da Wasser das am häufigsten verwendete Lösungsmittel in *in-silico*-Studien ist und um physiologische Bedingungen möglichst realistisch nachzubilden, ist es von großem Interesse, den Einfluss von Magnetfeldern auf Wasser mithilfe klassischer MD-Simulationen zu untersuchen. In nahezu allen früheren Arbeiten zu den Auswirkungen magnetischer Felder auf Wasser wird über eine Verstärkung oder Abschwächung der Wasserstoffbrückenbindungen berichtet [20, 40]. Eine neuere Studie zeigte jedoch, dass der Einfluss eines statischen Magnetfeldes bei sorgfältigem Sampling in detaillierten Simulationen vernachlässigbar ist [44]. Diese Arbeit untersuchte die Effekte verschiedener statischer Magnetfelder und mittelte die simulierten MD-Eigenschaften über mehrere unabhängige Läufe. Ferner wird darin argumentiert, dass viele frühere Studien zu Magnetfeldeffekten auf Simulationen fragwürdige oder fehlerhafte Schlussfolgerungen zogen, hauptsächlich aufgrund unzureichender Stichproben und somit unzureichender Statistik. Eine systematische und detaillierte Untersuchung ist daher notwendig, um die Auswirkungen magnetischer Felder auf Wasser und biologische Systeme zu entschlüsseln und die Frage zu klären, ob bestimmte magnetische Effekte überhaupt mit klassischen MD-Methoden untersucht werden können.

In einer kürzlich erschienenen, detaillierten und aktuellen Studie, die im Verlauf des vorliegenden Projekts veröffentlicht wurde, kamen Panczyk und Camp zu dem Schluss, dass die Lorentz-Kraft zu schwach ist, um signifikante Veränderungen hervorzurufen [44]. Diese Arbeit befasste sich mit thermodynamischen Eigenschaften wie Wärmekapazität, isothermer Kompressibilität und Wärmeausdehnungskoeffizient sowie mit dynamischen Größen wie Selbstdiffusionskoeffizienten und Scherviskosität. Darüber hinaus fanden die Autoren keine magnetfeldbedingten Effekte auf mikroskopische strukturelle oder dynamische Eigenschaften, etwa die Radialverteilungsfunktionen oder die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen. Zudem kommentierten sie frühere Studien, deren Einschätzungen sie kritisierten und mit denen wir übereinstimmen; eine kurze Zusammenfassung geben wir im Folgenden. Für weiterführende Details sei auf den Diskussionsteil in Ref. [44] verwiesen. Wang et al. [45] führten MD-Simulationen von Kaliumchlorid in Wasser durch und fanden eine Verringerung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen in einem Magnetfeld von 0.35 T im Vergleich zu Simulationen ohne Magnetfeldeinfluss. Für Natriumchlorid hingegen wurde bei 1 T kein solcher Effekt beobachtet [44]. Widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Diffusionskoeffizienten von Wasser wurden in den Refs. [20, 46, 47] berichtet. In der letztgenannten Studie wurde eine drastische Verringerung des Diffusionskoeffizienten um drei Größenordnungen festgestellt, wenn ein Magnetfeld von 1.1 T angelegt wurde; außerdem wurde eine Zunahme der Dichte bei Normaldruck und der Scherviskosität behauptet.

Eine weitere Behauptung in der Literatur auf Basis von MD-Simulationen ist, dass die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen durch ein externes Magnetfeld beeinflusst werden kann. Für Magnetfelder im Bereich von 1 bis 10 T wurde eine Zunahme der Wasserstoffbrücken um etwa 0,5 % vorgeschlagen [20,46]. Auch in Ref. [45] wurde eine Störung des Wasserstoffbrückennetzwerks festgestellt. Darüber hinaus berichtete eine weitere Studie, die sowohl ein elektrisches Feld als auch ein Magnetfeld von 10 T berücksichtigte, über deutliche Veränderungen der Wasserstoffbrückenstruktur von unterkühltem Wasser [48]. Dieser Effekt kann jedoch möglicherweise auf das elektrische Feld zurückgeführt werden, das zur Ausrichtung der Wasserdipole führt. Zudem wurde in einer Studie mit einem Wassertröpfchen auf einer Graphenoberfläche eine Änderung der Anzahl der Wasserstoffbrücken festgestellt [49]. In der ausführlichen Arbeit von Panczyk und Camp [44] hingegen wurde kein Einfluss des Magnetfeldes auf die Anzahl der Wasserstoffbrücken gefunden. In diesem Zusammenhang sei auch eine neuere Studie über den Einfluss von Magnetfeldern auf die Wasserelektrolyse erwähnt [50]. Diese Arbeit enthält mehrere schematische Darstellungen, wie sich Wassermoleküle im Magnetfeld ausrichten könnten, ohne jedoch konkrete Berechnungen durchzuführen. Es bleibt zu zeigen, ob solche Konfigurationen unter Standardbedingungen tatsächlich vorkommen. Eine Übersicht zur magnetischen Wasserbehandlung liefert Ref. [15], die eine umfassende Literaturzusammenstellung enthält. Einige der dort genannten Arbeiten scheinen jedoch Behauptungen zu enthalten, die durch die präsentierten Daten nur unzureichend gestützt werden.

Eine weitere häufig untersuchte Größe in den oben genannten Arbeiten ist die Radialverteilungsfunktion. Einige Studien berichteten nur über geringe Veränderungen, andere über deutlich größere [19,47]. Auch hier fanden Panczyk und Camp [44] in ihrer detaillierten Untersuchung keine signifikanten Änderungen. Die Autoren betonten zudem, dass die Ergebnisse zur Radialverteilungsfunktion und anderen Eigenschaften in der Literatur nicht konsistent sind und daher nicht alle korrekt sein können.

Kürzlich wurde ein kombinierter Ansatz aus Molekulardynamik und Metadynamik verwendet, um die freie Bildungsenergie von Calciumcarbonat-Ionenpaaren in Wasser zu simulieren und die komplexen Einflüsse von magnetischen und elektrischen Feldern auf die Mineralablagerung während der Wasseraufbereitung zu verstehen [51]. Dabei zeigte sich, dass die Effekte des elektrischen Feldes auf die Komplexbildung deutlich stärker sind als die der Magnetfelder; dennoch wurden auch kleine magnetfeldbedingte Effekte berichtet.

Obwohl diese Untersuchungen nicht auf biologische Systeme angewendet wurden, sind Studien zu geschmolzenem AgI [52] und geschmolzenem NaCl [53] in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse. In diesen Arbeiten wurden Molekulardynamik-Simulationen eingesetzt, bei denen unter extrem hohen Magnetfeldstärken ein klarer Hall-Effekt beobachtet wurde. Ähnliche Untersuchungen werden in einem späteren Teil dieses Berichts für Ionen in wässriger Lösung beschrieben, was für biologische Systeme von hoher Relevanz ist.

Ebenfalls von Interesse für die vorliegende Studie und einige ihrer Ergebnisse ist die numerische Untersuchung der Dynamik eines Dipols in einem stationären elektromagnetischen Feld. Als explizites Modell wurde dabei die Bewegung eines Wassermoleküls und insbesondere dessen Dipolmoment in gleichzeitigen elektrischen und magnetischen Feldern betrachtet [54].

Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit auf magnetischen Feldern liegt, ist ein Vergleich mit ähnlichen Untersuchungen zu elektrischen Feldern aufschlussreich [55]. So zeigten jüngste theoretische Studien, dass angelegte elektrische Felder die Faltungsaktivität von β -Heptapeptiden und Chignolin beeinflussen können. Es wäre interessant zu prüfen, ob Magnetfelder einen ähnlichen Einfluss auf den Faltungsprozess haben, da spekuliert wird, dass extrem niederfrequente (ELF) Magnetfelder die Proteinfaltung beschleunigen können [2]. Hierbei wurden ein kleines, schnell faltendes Peptid, ein Chignolin-Mutant [56,57], sowie das kleine Protein Trp-Cage [57–59] untersucht, um zu zeigen, wie statische Magnetfelder den Proteinfaltungsprozess potenziell beeinflussen könnten.

5 Das Bohr-van-Leeuwen-Theorem, Transport-Koeffizienten und das Langevin-Model

Das *Bohr-van-Leeuwen-Theorem* besagt, dass ein klassisch-mechanisches System im thermischen Gleichgewicht in einem Magnetfeld keine Magnetisierung aufweist. Der historische Beweis beruht auf Eigenschaften der kanonischen Zustandssumme: Für einen Satz kanonischer Koordinaten $\{\mathbf{Q}, \mathbf{P}\}$, ein magnetisches Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{Q})$ und ein Teilchen mit Ladung q und Masse m ergibt sich der Hamiltonoperator zu

$$H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}; \mathbf{A}) = \frac{(\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{Q}))^2}{2m} + U(\mathbf{Q}) . \quad (1)$$

Die Berechnung der Magnetisierung basiert auf der Auswertung von Erwartungswerten koordinatenabhängiger Linearformen der physikalischen Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{Q}}$ bezüglich des kanonischen Maßes, also auf Ausdrücken der Form

$$\langle f(\mathbf{Q}) \dot{\mathbf{Q}} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \int f(\mathbf{Q}) \dot{\mathbf{Q}} e^{\frac{1}{k_B T} H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}; \mathbf{A})} d\mathbf{Q} d\mathbf{P} , \quad (2)$$

wobei die Integration über den durch $\{\mathbf{Q}, \mathbf{P}\}$ aufgespannten Phasenraum erfolgt, $\mathcal{N}$ die kanonische Normierung darstellt und f eine Funktion der Koordinaten $\{\mathbf{Q}\}$ ist. Verwendet man die Hamiltonsche Bewegungsgleichung $\dot{\mathbf{Q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}} = \frac{1}{m}(\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{Q}))$ in (2), so erkennt man, dass das Integral über $d\mathbf{P}$ eine ungerade Funktion enthält und daher verschwindet. Wir verweisen auf Ref. [44] für Details der Rechnung auf Ebene der Bewegungsgleichungen und auf Ref. [60] für eine umfassende Übersicht über das Bohr-van-Leeuwen-Theorem, seine genauen mathematischen Voraussetzungen, Verallgemeinerungen und historischen Hintergründe.

Für *Nichtgleichgewichtssysteme* ist die Situation jedoch grundlegend anders. Betrachtet man ein Brownsches Teilchen, das sich in einem Magnetfeld $\mathbf{B}$ bewegt, so kann man die Langevin-Gleichung im Konfigurationsraum $\{\mathbf{x}, \mathbf{v}\}$ schreiben als

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma m \mathbf{v} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \boldsymbol{\xi}(t) . \quad (3)$$

Hierbei bezeichnet $\boldsymbol{\xi}(t)$ ein dreidimensionales weißes Rauschen mit verschwindendem Mittelwert und Korrelation $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2D \delta_{ij} \delta(t - t')$ für $i, j \in \{x, y, z\}$ ist und D den Diffusionskoeffizienten. Ein linearer Reibungsterm $-\gamma \mathbf{v}$ wurde ebenfalls berücksichtigt. Mathematisch entspricht die Gleichung (3) dem *Ornstein-Uhlenbeck-Prozess*, der in der mathematischen Literatur in folgender Form dargestellt wird

$$d\mathbf{v}_t = \left(-\gamma \mathbf{v}_t + \frac{q}{m} (\mathbf{v}_t \times \mathbf{B}) \right) dt + \sigma d\mathbf{W}_t , \quad (4)$$

wobei $\mathbf{W}_t$ den dreidimensionalen Wiener-Prozess (Brownsche Bewegung) bezeichnet und $\sigma = \sqrt{2D}$ ist. Der Diffusionskoeffizient steht über die Einstein-Beziehung $D = \frac{\mu k_B T}{q}$ mit der Mobilität $\mu = \frac{q}{m\gamma}$ des Teilchens in Beziehung. Für mathematische Details verweisen wir auf Ref. [61]. Die Eigenschaften des Prozesses (4) sind gut bekannt [62]. Für ein Magnetfeld in z -Richtung, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, ergibt sich die Autokorrelationsmatrix des Prozesses (4) zu

$$\begin{pmatrix} \langle v_x(t) v_x(t') \rangle & \cdots & \langle v_x(t) v_z(t') \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle v_z(t) v_x(t') \rangle & \cdots & \langle v_z(t) v_z(t') \rangle \end{pmatrix} = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{\gamma}{m} |t-t'|} \begin{pmatrix} \cos(\omega_c |t-t'|) & \sin(\omega_c |t-t'|) & 0 \\ -\sin(\omega_c |t-t'|) & \cos(\omega_c |t-t'|) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} , \quad (5)$$

wobei $\omega_c = \frac{qB}{m}$ die Larmor-Frequenz ist und $i, j \in \{x, y, z\}$ gilt. Offensichtlich hängt die Autokorrelationsmatrix stark von der Stärke des Magnetfeldes ab, was sich auch in den zugehörigen Transportkoeffizienten widerspiegelt. Als Beispiel ergibt sich der Diffusionskoeffizient in x -Richtung zu

$$\begin{aligned} D_{xx} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle v_x(0) v_x(s) \rangle ds \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{k_B T \gamma / m + [\omega_c \sin(\omega_c t) - \gamma \cos(\omega_c t)] e^{-\frac{\gamma}{m} t}}{m (\gamma / m)^2 + \omega_c^2} \\ &= \frac{\gamma k_B T}{\gamma^2 + (m\omega_c)^2} . \end{aligned} \quad (6)$$

Der Diffusionskoeffizient verschwindet im Grenzfall sehr starker Magnetfelder, was intuitiv verständlich ist, da die Kreisbewegung geladener Teilchen zu einer „Einfrierung“ der Bewegung in dieser Richtung führt. Mittels Molekulardynamik-Simulationen wurde dieses Verhalten in superionischem und geschmolzenem AgI beobachtet [52]. Untersuchungen ähnlicher Art wurden in Ref. [53] für geschmolzenes NaCl durchgeführt. Diese Arbeiten betreffen jedoch rein ionische Flüssigkeiten und sind aus biologischer Sicht eher exotisch. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, Bedingungen zu identifizieren, unter denen eine Analyse ähnlicher Art auch in biologischen Umgebungen möglich ist.

Berücksichtigt man schließlich zusätzlich ein konstantes elektrisches Feld im Prozess (4), der Einfachheit halber in y -Richtung $\mathbf{E} = (0, E, 0)$, so lässt sich (4) für die Geschwindigkeit lösen:

$$\frac{1}{\gamma} \mathbf{d} \begin{pmatrix} v_t^x \\ v_t^y \\ v_t^z \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} -1 & \frac{q}{m\gamma} B & 0 \\ -\frac{q}{m\gamma} B & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_t^x \\ v_t^y \\ v_t^z \end{pmatrix} + \frac{q}{m\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ E \\ 0 \end{pmatrix} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T}{m\gamma}} \begin{pmatrix} dW_t^x \\ dW_t^y \\ dW_t^z \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Aufgrund der vorhandenen Reibung existiert eine stationäre Gleichgewichtslösung zu (7). Diese kann leicht berechnet werden, indem man im stationären Zustand $d\mathbf{v}_t/dt = 0$ setzt und berücksichtigt, dass die Wiener-Terme im Mittel verschwinden. Unter Verwendung von $\mu = \frac{q}{m\gamma}$ ergibt sich

$$\begin{pmatrix} \langle v_t^x \rangle \\ \langle v_t^y \rangle \\ \langle v_t^z \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\mu^2 E B}{1 + (\mu B)^2} \\ \frac{\mu E}{1 + (\mu B)^2} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Für typische Ionenmobilitäten, z. B. $5.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ für Na^+ [63], realistische elektrische Felder $E = 1000 \text{ V m}^{-1}$ und Magnetfelder $B = 1 \text{ T}$, sind beide stationären Geschwindigkeiten extrem klein, etwa $\langle v_x \rangle \approx \mu^2 E B \approx 2.7 \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$. Die Ursachen für diese kleine Größenskala sind vielfältig. Erstens berücksichtigt das phänomenologische Langevin-Modell (4) bzw. (7) keine Effekte aufgrund der Impulserhaltung. Um dies zu erfassen, sind komplexere phänomenologische Modelle wie die dissipative Teilchendynamik erforderlich [64, 65]. Zweitens wird die Mobilität typischerweise aus der Standard-Kollisionsrate in Wasser ($10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$) berechnet, was vermutlich ungeeignet ist, um Relaxationseffekte auf größeren Skalen korrekt zu beschreiben. Auf diese Punkte wird in Kapitel 8.1 zurückgekommen, wo wir Standard-kinetische Modelle anwenden, um stationäre Ionengeschwindigkeiten zu berechnen.

6 Molekulardynamik-Rechnungen in äußeren magnetischen Feldern

6.1 Allgemeine Bemerkungen zu Molekulardynamik-Simulationen

Die Molekulardynamik-(MD)-Simulation ist eine leistungsfähige computergestützte Methode, die Einblicke auf atomarer Ebene in Struktur, Dynamik und Thermodynamik molekularer Systeme ermöglicht [66–68]. In MD-Simulationen wird die zeitliche Entwicklung eines Systems wechselwirkender Teilchen durch numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (9)$$

bestimmt, wobei $\mathbf{r}_i$ und m_i die Position bzw. Masse des i -ten Teilchens bezeichnen. Ferner stellt $\mathbf{F}_i$ die auf Teilchen i wirkende Gesamtkraft dar, die typischerweise aus einer empirischen oder semi-empirischen Potentialenergiefunktion abgeleitet wird.

Das grundlegende Ziel von MD-Simulationen besteht darin, die mikroskopische Bewegung von Atomen und Molekülen so wiederzugeben, dass makroskopische beobachtbare Größen – etwa Diffusionskoeffizienten, Radialverteilungsfunktionen oder konformationelle Fluktuationen – als statistische Mittelwerte über ausreichend lange Trajektorien bestimmt werden können. Dieses Vorgehen schlägt eine Brücke zwischen quantenmechanischer Genauigkeit und experimentell zugänglichen Observablen, indem es zeitaufgelöste Informationen liefert, die experimentell oft schwer zugänglich sind.

In der klassischen MD, die auch in der vorliegenden Arbeit angewandt wurde, wird die potentielle Energieoberfläche üblicherweise durch ein molekularmechanisches Kraftfeld beschrieben, das die Gesamtenergie in gebundene und ungebundene Wechselwirkungen zerlegt. Die Integration der Bewegungsgleichungen erfolgt mit Finite-Differenzen-Algorithmen wie dem Velocity-Verlet- oder Leapfrog-Verfahren, wobei eine typische Zeitschrittweite ein bis zwei Femtosekunden (fs) beträgt. Die Genauigkeit der Simulation hängt entscheidend sowohl von der Qualität des Kraftfeldes als auch von den gewählten Integrationsparametern ab.

Je nach Zielsetzung können MD-Simulationen unter verschiedenen thermodynamischen Ensembles durchgeführt werden, z. B. im mikrokanonischen (NVE), kanonischen (NVT) oder isotherm-isobaren (NPT) Ensemble, die durch Thermostate und Barostate – etwa die Nosé-Hoover-, Langevin- oder Parrinello-Rahman-Algorithmen – aufrechterhalten werden. Diese Kontrollmethoden ermöglichen die Simulation realistischer Bedingungen, die experimentellen Umgebungen vergleichbar sind.

In den letzten Jahrzehnten hat die Entwicklung paralleler Algorithmen und Hochleistungsrechnerarchitekturen den zugänglichen Längen- und Zeitskalenbereich in MD-Simulationen erheblich erweitert – von Nanosekunden bis zu Mikrosekunden und von Hunderten bis zu Millionen von Atomen. Dieser Fortschritt hat die Untersuchung zunehmend komplexer Systeme ermöglicht, die von solvatisierten Biomolekülen und weichen Materialien bis hin zu nanostrukturierten Festkörpern und kondensierten Phasen reichen [69–71]. Die Einbeziehung externer Störungen, wie elektrischer oder magnetischer Felder, erweitert die Anwendbarkeit der MD zusätzlich, da sie die Untersuchung feldinduzierter Transporte, Orientierungen oder konformationeller Dynamiken erlaubt. In solchen Fällen werden zusätzliche Kraftterme in die Bewegungsgleichungen eingefügt, wobei das numerische Integrationsschema beibehalten wird.

6.2 Velocity-Verlet-Algorithmus

Aufgrund der geringen Größe magnetischer Effekte sind Magnetfelder in Standardversionen von MD-Paketen in der Regel nicht implementiert. Für einige Programme standen zu Beginn dieser Studie bereits Patches zur Verfügung, für andere wurden sie im Verlauf der Arbeit ergänzt. Dazu muss die Lorentzkraft in die Kraftterme eingefügt und bei der Aktualisierung der atomaren Positionen und Geschwindigkeiten berücksichtigt werden.

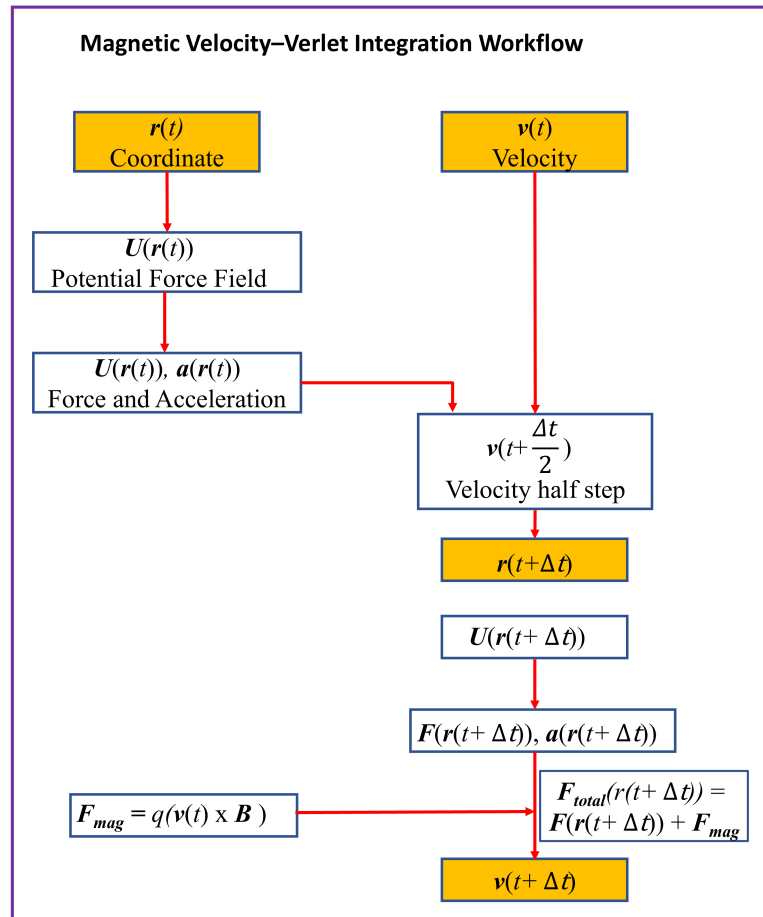


Abbildung 1: Implementierung der Lorentzkraft. Die schematische Darstellung zeigt, wie das Magnetfeld in den Velocity–Verlet-Algorithmus eingebunden werden kann. q bezeichnet die Teilchenladung und B das Magnetfeld. Der Zeitschritt sollte klein genug gewählt werden, um eine präzise Zeitentwicklung zu gewährleisten.

Für ein geladenes Teilchen der Masse m und Ladung q lautet die Lorentz-Kraftgleichung

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) , \quad (10)$$

wobei $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$ elektrische bzw. magnetische Feld darstellen. Eine naive explizite (Vorwärts-Euler-)Integration von Gl. (10) führt zu numerischer Instabilität, wenn der Zeitschritt nicht sehr klein gewählt wird.

Die Position und Geschwindigkeit zum nächsten Zeitschritt, d. h. $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ und $\mathbf{v}(t + \Delta t)$, können aus den aktuellen Werten $\mathbf{r}(t)$ und $\mathbf{v}(t)$ mithilfe von Differenzenschemata berechnet werden. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf das häufig verwendete „Velocity–Verlet“-Verfahren (VV) [44]. Die Kraft $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))$ auf ein Teilchen mit der Ladung q und Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ ergibt sich aus dem Gradienten des Potentials (Kraftfeldes) $\mathbf{U}(\mathbf{r}(t))$, wobei die Lorentzkraftanteile aufgrund der elektrischen ($\mathbf{E}$) und magnetischen ($\mathbf{B}$) Felder hinzuzufügen sind

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) = -\nabla \mathbf{U}(\mathbf{r}(t)) + q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) , \quad (11)$$

siehe [Abbildung 1](#).

Verschiedene Varianten des Velocity–Verlet-Algorithmus sind in der Literatur beschrieben, die alle im Wesentlichen auf folgenden Gleichungen beruhen

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}(t) , \quad (12)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) , \quad (13)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{F}(t + \Delta t) . \quad (14)$$

Diese Gleichungen können kombiniert werden zu

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{F}(t) , \quad (15)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} [\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)] . \quad (16)$$

Unter Verwendung des Ausdrucks für die magnetische Kraft

$$\mathbf{F}_{\text{mag}} = q \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (17)$$

ergibt sich

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} [\mathbf{a}(t) - \frac{q\mathbf{B}}{m} \times \mathbf{v}(t)] , \quad (18)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} [\mathbf{a}(t) - \frac{q\mathbf{B}}{m} \times \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t) - \frac{q\mathbf{B}}{m} \times \mathbf{v}(t + \Delta t)] . \quad (19)$$

Wie bereits erwähnt, existieren verschiedene Varianten dieses Schemas. Wichtig ist, dass keine der hier verwendeten NAMD-, GROMACS- noch OpenMM-Implementierungen dem vollständigen Integrationsschema von Spreiter und Walter [72] exakt folgen. Alle Verfahren können vielmehr als Näherungen erster Ordnung betrachtet werden, die vom Spreiter-Walter-Formalismus inspiriert sind und effektiv dem schwachen Feldlimit (kleines $\Omega\Delta t$) der Taylor-Entwicklung entsprechen, wobei $\Omega = qB/m$ die Larmor-Frequenz ist. Diese vereinfachten Implementierungen behalten die allgemeine Struktur des Velocity-Verlet-Verfahrens bei und sind für moderate Feldstärken hinreichend genau, beinhalten jedoch nicht die vollständigen trigonometrischen Rotationsausdrücke, die das ursprüngliche Spreiter-Walter-Verfahren bei großen B energiekonservierend machen.

6.3 Der Boris-Integrator zur Erhaltung der Rotationsdynamik

Die präzise Integration der Bewegung geladener Teilchen in elektromagnetischen Feldern ist von zentraler Bedeutung für die Plasmaphysik und Molekulardynamik-Simulationen geringer Teilchendichte, bei denen die mittlere freie Weglänge typischerweise deutlich größer ist als die Systemgröße. In solchen Regimen müssen numerische Schemata die Lorentz-Dynamik exakt erfassen, ohne einen künstlichen Energie-Drift oder Dissipation einzuführen. Der *Boris-Integrator*, eingeführt von J. P. Boris im Jahr 1970 [73], stellt bis heute den de-facto-Standard für diesen Zweck in Teilchen-im-Zellen- (PIC-) und kinetischen Plasmasimulationen dar, dank seiner Einfachheit, seiner Genauigkeit zweiter Ordnung und der exakten Energieerhaltung in homogenen Magnetfeldern.

Wie bereits erwähnt, führt eine naive explizite (Vorwärts-Euler-)Integration der Gl. (10) zu numerischer Instabilität und zu unphysikalischem Energiegewinn, da das diskrete Update die rotatorische Natur des magnetischen Terms nicht bewahrt. Das Boris-Schema beseitigt dieses Problem, indem es den Zeitschritt in getrennte elektrische und magnetische Teilintegrationen aufspaltet. Der Algorithmus verläuft wie folgt [73–75]:

1. Halbe elektrische Beschleunigung anwenden:

$$\mathbf{v}^- = \mathbf{v}^{n-\frac{1}{2}} + \frac{q\mathbf{E}}{m} \frac{\Delta t}{2} .$$

2. Rotation von $\mathbf{v}^-$ um die Richtung des Magnetfeldes:

$$\mathbf{t} = \frac{q\mathbf{B}}{m} \frac{\Delta t}{2}, \quad \mathbf{s} = \frac{2\mathbf{t}}{1 + t^2}.$$

Die Zwischengeschwindigkeit nach der Rotation ergibt sich zu

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}^- + \mathbf{v}^- \times \mathbf{t}, \quad \mathbf{v}^+ = \mathbf{v}^- + \mathbf{v}' \times \mathbf{s}.$$

Dieser Schritt stellt eine exakte Rotation im Geschwindigkeitsraum dar, wobei $\|\mathbf{v}\|$ – und somit die kinetische Energie – erhalten bleibt.

3. Anwendung der verbleibenden halben elektrischen Beschleunigung:

$$\mathbf{v}^{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{v}^+ + \frac{q\mathbf{E}}{m} \frac{\Delta t}{2}.$$

Das resultierende Update ist ein Verfahren zweiter Ordnung, zeitumkehrbar und entspricht einem Leapfrog-Schema, das Energie und Phasenraumvolumen in homogenen $\mathbf{B}$ -Feldern exakt erhält. Seine geometrische Stabilität und Einfachheit machen es hoch effizient für großskalige Simulationen mit Millionen von Teilchen [73].

Obwohl das ursprüngliche Boris-Schema (auch Boris-B-Methode genannt) robust ist, führt es zu einem kleinen Phasenfehler in der Gyrobewegung der Teilchen, was zu einer verzögerten Gyrophase um den Winkel [76–78]

$$\delta\theta = \theta - 2 \tan^{-1} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (20)$$

führt, der sich über lange Simulationen akkumulieren kann. Mehrere Varianten wurden entwickelt, um die Genauigkeit zu verbessern:

- **Boris-A-Solver:** Verwendet die exakte Tangensform $t = \tan(\theta/2)$, um die Phasenverzögerung zu eliminieren. Historisch wurde sie aufgrund des hohen Rechenaufwands trigonometrischer Operationen vermieden, ist jedoch heute problemlos anwendbar.
- **Dreistufiger Boris-Integrator:** Umeda [76] schlug eine dreistufige Erweiterung vor, die die Genauigkeit der Standard-Boris-Methode mit halbem Zeitschritt reproduziert und die numerische Stabilität für große $\omega_c \Delta t > 1$ verbessert, während die Genauigkeit zweiter Ordnung erhalten bleibt.
- **Boris-C-Solver:** Zenitani und Umeda [77] führten eine analytisch exakte Form der Lorentz-Rotation ein, die Phasenraumvolumen und Gyrophase exakt erhält und deutlich kleinere Fehler als das Standardschema aufweist – bei nur etwa 25 % zusätzlichem Rechenaufwand.
- **Vergleich mit anderen Methoden:** Chin [78] zeigte, dass viele alternative Algorithmen, etwa das implizite Mittelpunktverfahren oder magnetische Velocity-Verlet-Schemata, Energie oder Drehimpuls nicht exakt erhalten, während die Boris-Familie beides in homogenen Feldern exakt konserviert.

Diese geometrischen Verfeinerungen erhalten die zentrale Eigenschaft der Phasenraumvolumenerhaltung, indem sichergestellt wird, dass die Determinante der Jacobi-Matrix des Update-Schrittes $\det(J) = 1$ erfüllt. Dies verhindert künstliche Dämpfung oder Erwärmung und ermöglicht die langfristige Integration von Plasmasystemen niedriger Dichte über Millionen Zeitschritte hinweg.

Der Boris-Integrator eignet sich ideal für kollisionsfreie oder schwach kollidierende Systeme wie magnetisierte Plasmen, Teilchenstrahlen oder geladene Nanopartikel, in denen die Lorentzkraft die Dynamik dominiert. In diesen Fällen entwickelt sich jedes Teilchen unabhängig unter elektromagnetischen Kräften, und eine präzise langfristige Nachverfolgung seiner Gyrobewegung und Drift ist wesentlich. Die energieerhaltende und symplektische Natur der Methode garantiert physikalisch sinnvolle Ergebnisse über lange Simulationszeiten, was insbesondere dann wichtig ist, wenn die Magnetfeldeffekte schwach sind und eine statistische Mittelung über lange Trajektorien erfordern.

Trotz ihres Erfolgs in Niedrigdichte-Regimen ist die Anwendbarkeit des Boris-Integrators auf dichte Systeme, wie wässrige Elektrolyte, fraglich. In solchen Systemen dominieren Teilchen-Wechselwirkungen – insbesondere Coulomb-Kräfte und kurzreichweitige Beiträge wie Lennard-Jones-Potentiale, Hydratation und Wasserstoffbrückenbindungen – gegenüber dem Lorentz-Term. Kollektive Abschirmungen und Vielteilchenkorrelationen zerstören das einfache Einteilchenbild, das dem Boris-Verfahren zugrunde liegt. Darüber hinaus erfordern starke Kopplung und stochastische Stöße thermostatisierte Integratoren (z. B. Velocity-Verlet mit Langevin- oder Nosé-Hoover-Dynamik), die diffusive und dissipative Prozesse korrekt wiedergeben.

Da das Boris-Schema symplektisch und energieerhaltend ist, fehlen ihm die notwendigen Reibungs- und Zufallskräfte, um das kanonische Ensemble korrekt zu sampeln oder ein Gleichgewicht in kondensierten ionischen Systemen aufrechtzuerhalten. Daher ist es zwar hervorragend für kollisionsfreie Dynamiken geringer Teilchendichte geeignet, aber wahrscheinlich nicht für realistische ionische Lösungen, in denen Vielteilchen- und lösungsvermittelte Effekte entscheidend sind. Um diese Aussagen numerisch zu überprüfen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Variante des Boris-Integrators implementiert und getestet.

6.4 Implementierung in GROMACS

Die oben beschriebene Velocity-Verlet-Formulierung (Gl. 12–19) wurde in GROMACS implementiert, indem die Funktionen `updateVelocities` und `updatePositions` in der Datei `propagator.cpp` modifiziert wurden. Der zusätzliche Lorentz-Term $q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ wurde in jedem Integrationsschritt unter Verwendung der Teilchenladung und -masse berechnet, wobei die Kopplung zwischen den Geschwindigkeitskomponenten über die Larmor-Frequenz $\Omega = qB/m$ berücksichtigt wurde. Validierungstests für Ionen, Wasserkästen und solvatisierte Proteine bestätigten, dass der modifizierte Integrator die erwarteten Zyklotron- und Helixtrajektorien reproduziert und stabile Energien und Strukturfluktuationen bis hin zu Magnetfeldstärken im Multi-Tesla-Bereich liefert. Weitere algorithmische Anpassungen waren über die Einbeziehung des Magnetfeldterms in den Standard-Velocity-Verlet-Propagator hinaus nicht erforderlich.

Der in dieser Studie verwendete Ansatz wurde von Dr. Tomas Kubar (Karlsruher Institut für Technologie) implementiert und gemeinsam mit der Gruppe an der Constructor University getestet ([GitHub](#)). Gegen Ende des Projekts wurde eine unabhängige Implementierung von Nieto-Giraldo *et al.* [42] veröffentlicht.

6.5 Implementierung in NAMD

Die in Abschnitt „Velocity-Verlet“ beschriebene Formulierung wurde in die Molekulardynamik-Software NAMD (Version 2.14) integriert, indem die bestehenden Kraftberechnungs- und Integrationsroutinen um den Lorentz-Term $q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ in jedem Zeitschritt erweitert wurden [40]. Um den Beitrag des Magnetfeldes zu berechnen und ihn dem Gesamtkraftvektor hinzuzufügen, wurden die Module `ComputeMField.C` und `ComputeMField.h` erstellt (alle relevanten Dateien sind einem [GitHub](#) verfügbar). Das Magnetfeld kann in der Konfigurationsdatei analog zum externen elektrischen Feld aktiviert werden, wodurch die Implementierung benutzerfreundlich und vollständig kompatibel mit dem bestehenden NAMD-Quellcode, insbesondere in Version 2.14, bleibt.

Intern berechnet der Algorithmus für jedes geladene Teilchen die Larmor-Frequenz $\Omega = qB/m$ und koppelt die In-Ebene-Geschwindigkeitskomponenten durch diese Rotation. Die Feldstärke, eingegeben in Tesla (MKS), wird in NAMD-interne Einheiten umgerechnet, wobei $1 \text{ T} = 2.3 \times 10^{-7} \text{ kcal ps (e mol \AA}^2)^{-1}$ gilt. Zur Wahrung der Genauigkeit muss der Integrationszeitschritt die Bedingung $\Omega \Delta t \ll 2\pi$ erfüllen, was in der Praxis $\Delta t \leq 1 \text{ fs}$ für Magnetfeldstärken bis zu mehreren Tesla entspricht. Validierungstests, einschließlich der Zyklotronbewegung einzelner Ionen und Simulationen von SPC/E-Wasserboxen, bestätigten, dass der modifizierte Code Kreis- und Helixbewegungen korrekt wiedergibt und stabile Energien sowie Diffusionskoeffizienten liefert, die mit analytischen Vorhersagen und früheren Literaturdaten übereinstimmen [40].

6.6 Implementierung in OpenMM

Zusätzlich zu den Simulationen mit NAMD und GROMACS wurden in dieser Arbeit Molekulardynamik-Simulationen mit dem OpenMM-Paket durchgeführt, das hohe Flexibilität und effiziente GPU-Beschleunigung bietet [79]. Zur Einbindung des Magnetfeldes in OpenMM wurde eine benutzerdefinierte Integratorklasse in Python entwickelt, basierend auf dem CustomIntegrator-Framework. Die Implementierung folgt dem Lorentz-Kraft-Formalismus, wie in Gleichungen 12–19 beschrieben, wobei der magnetische Beitrag $q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ in jedem Integrationsschritt berechnet und mit den konventionellen Kraftfeldkräften kombiniert wird. Der Algorithmus basiert auf der Velocity-Verlet-Formulierung, verwendet jedoch das *Langevin-Middle*-Schema, um durch stochastische Geschwindigkeitsreskalierung eine korrekte kanonische Stichprobe zu gewährleisten.

Eine präzise Temperaturkontrolle ist ein entscheidender Aspekt jedes benutzerdefinierten Integrators, da eine fehlerhafte Thermostatierung zu systematischer Erwärmung oder Abkühlung führen kann. In dieser Arbeit wurde die C2-p-C1-x-T-x-C2-p-Sequenz von Zhang *et al.* [80] verwendet, die eine optimale Temperaturstabilität für eingeschränkte Langevin-Dynamik zeigt. In dieser Notation bezeichnet „p“ ein Impuls-Update (Halbschritt-Beschleunigung durch Kräfte), „x“ ein Positions-Update (Halbschritt-Drift), und „T“ den Thermostat-Schritt, in dem Geschwindigkeiten durch Reibung und Rauschen angepasst werden, um die Zieltemperatur zu halten. Die Operatoren „C1“ und „C2“ erzwingen holonomische Nebenbedingungen: C1 wirkt nach dem Positions-Drift auf die Koordinaten, während C2 nach jedem Impuls- oder Thermostat-Schritt auf die Geschwindigkeiten angewendet wird. Diese Platzierung gewährleistet sowohl dynamische Stabilität als auch korrekte kanonische Stichproben.

Der implementierte Integrator führt einen halben Geschwindigkeitsschritt einschließlich deterministischer und magnetischer Kräfte aus, gefolgt von einem halben Positionsschritt. Anschließend wird der Langevin-Thermostat mit den Koeffizienten $a = \exp(-\gamma\Delta t)$ und $b = \sqrt{k_B T (1 - \exp(-2\gamma\Delta t))}$ angewendet, die Dämpfung und Zufallsantrieb entsprechend der Reibungskonstante γ und Temperatur T steuern. Danach werden Positionen um einen weiteren Halbschritt fortgeschrieben, Kräfte neu berechnet und Geschwindigkeiten mit denselben magnetischen und deterministischen Termen abgeschlossen. Alle Schritte werden durch Zwangsoperatoren ergänzt, um starre Bindungen und Impulskonsistenz zu erhalten. Diese Implementierung erlaubt die gleichzeitige Behandlung konservativer, stochastischer und magnetischer Kräfte innerhalb des OpenMM-Rahmens. Die globalen Variablen B_x , B_y , B_z definieren die Komponenten des Magnetfeldes, während die partikelweise Variable q die jeweilige Teilchenladung und damit die Stärke der Lorentz-Kopplung festlegt. Der resultierende *Langevin-Middle Magnetic Velocity-Verlet*-Integrator bietet zeitumkehrbare, energie-stabile Integration mit korrektem kanonischem Sampling und ermöglicht effiziente Simulationen – etwa von Ionen-Wasser-Systemen – unter homogenen Magnetfeldern auf moderner GPU-Hardware.

Details des benutzerdefinierten Integrators, der in dieser Arbeit zur Simulation der Ionen-Wasser-Systeme mit OpenMM verwendet wurde, sind in Listing 1 dargestellt. Das Magnetfeld wird gemäß Gleichungen 12–19 in die Dynamik integriert.

Listing 1: Velocity-Verlet-Integrator mit Lorentzkraft in OpenMM

```
class MagneticVIntegrator(CustomIntegrator):
    def __init__(self, dt, Bvec):
        super().__init__(dt)

        self.addGlobalVariable("dt", dt)
        self.addGlobalVariable("dt_half", 0.5 * dt)
        self.addGlobalVariable("gamma", 1.0)          # Friction coefficient (1/ps)
        self.addGlobalVariable("kT", 2.49)           # Boltzmann constant x T (kJ/mol)
        self.addGlobalVariable("Bx", Bvec[0])
        self.addGlobalVariable("By", Bvec[1])
        self.addGlobalVariable("Bz", Bvec[2])

        # Langevin thermostat coefficients
        self.addGlobalVariable("a", 0)
        self.addGlobalVariable("b", 0)
```

```

self.addComputeGlobal("a", "exp(-gamma * dt)")
self.addComputeGlobal("b", "sqrt(kT * (1 - exp(-2 * gamma * dt)))")

# Per-particle quantities
self.addPerDofVariable("v_old", 0)
self.addPerDofVariable("f_old", 0)
self.addPerDofVariable("f_mag", 0)
self.addPerDofVariable("q", 0) # per-particle charge

# --- First half-step momentum (p --> p + 0.5* dt f) ---
self.addComputePerDof("v_old", "v")
self.addComputePerDof("f_old", "f")
self.addComputePerDof("f_mag", "q * cross(v_old, vector(Bx, By, Bz))")
self.addComputePerDof("v", "v + dt_half * (f_old + f_mag)/m")
self.addConstrainVelocities() # C2

# --- First half-step position (x --> x + 0.5*dt v) ---
self.addComputePerDof("x", "x + dt_half * v")
self.addConstrainPositions() # C1

# --- Thermostat on velocity (midpoint) ---
self.addComputePerDof("v", "a * v + b / sqrt(m) * gaussian")

# --- Second half-step position ---
self.addComputePerDof("x", "x + dt_half * v")
self.addConstrainPositions() # C1

# --- Recalculate forces ---
self.addUpdateContextState()
self.addComputePerDof("f_old", "f")
self.addComputePerDof("f_mag", "q * cross(v, vector(Bx, By, Bz))")

# --- Second half-step momentum ---
self.addComputePerDof("v", "v + dt_half * (f_old + f_mag)/m")
self.addConstrainVelocities() # C2

```

Implementierung des Boris-Integrators in OpenMM

Um das OpenMM-Framework für Simulationen mit geringer Teilchendichte unter externen Magnetfeldern zu erweitern und seine Leistungsfähigkeit für biologische Systeme zu testen, wurde ein benutzerdefinierter `BorisIntegrator` in Python implementiert, basierend auf der `CustomIntegrator`-Klasse. Der Algorithmus folgt dem klassischen Boris-Rotationsschema, das zuvor in Abschnitt 6.3 beschrieben wurde. Dabei wird die Lorentzkraft $q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ explizit integriert, und der Geschwindigkeitsvektor wird analytisch um die Richtung des Magnetfeldes rotiert. Dieser Ansatz bewahrt das Phasenraumvolumen und die kinetische Energie in homogenen Feldern, bleibt dabei vollständig explizit und zeitungkehrbar.

Der Integrator (siehe Listing 2) berechnet zunächst den halben Geschwindigkeitsschub aus den elektrischen und magnetischen Beiträgen, führt anschließend die Boris-Rotation um den normierten Magnetfeldvektor aus und wendet danach eine stochastische Geschwindigkeitsreskalierung über einen Langevin-Middle-Schritt an. Die Implementierung folgt einer Sequenz analog zur C2-p-C1-x-O-x-C2-p-Struktur, wie sie im Langevin-Middle-Integrator verwendet wird, wobei „p“ die halbzeitige Impulsaktualisierung, „x“ die halbzeitige Positionsfortschreibung, „O“ den Thermostatschritt und „C1/C2“ die Umsetzung von Positions- bzw. Geschwindigkeitszwängen darstellen. Die Larmor-Rotation ist über den Winkel $\theta = qB \Delta t/m$ definiert, wobei $\mathbf{B}_{\text{unit}}$ die normierte Rotationsachse beschreibt, so dass [73, 77]

$$\mathbf{v}_{\text{rot}} = \mathbf{v}_{\parallel} + (\mathbf{v}_{\perp} - \mathbf{v}_{\parallel}) \cos \theta + (\mathbf{v}_{\perp} \times \mathbf{B}_{\text{unit}}) \sin \theta, \quad (21)$$

wobei $\mathbf{v}_\perp$ die Geschwindigkeit vor der Rotation und $\mathbf{v}_\parallel = (\mathbf{v}_\perp \cdot \mathbf{B}_{\text{unit}}) \mathbf{B}_{\text{unit}}$ ist. Diese analytische Rotation beseitigt numerische Phasenfehler, die in reinen Finite-Differenzen-Schemata auftreten, und gewährleistet eine stabile Teilchen-Gyrobewegung selbst bei großen $\Omega \Delta t$.

Globale Variablen (Bx, By, Bz, Ex, Ey, Ez) definieren die magnetischen und elektrischen Felder, während die partikelweise Variable q die jeweilige Ladung speichert. Optionale stochastische Dämpfung wird über die Koeffizienten $a = \exp(-\gamma \Delta t)$ und $b = \sqrt{k_B T (1 - \exp(-2\gamma \Delta t))}$ eingeführt und erlaubt bei Bedarf eine schwache Kopplung an ein thermisches Bad. Diese Implementierung ermöglicht es OpenMM, vollständig GPU-beschleunigte Molekular- oder Plasmadynamik-Simulationen durchzuführen, in denen sowohl Lorentz- als auch stochastische Effekte berücksichtigt werden. Damit wird der Anwendungsbereich des Boris-Integrators von der Plasmaphysik auf weiche Materie und ionische Systeme erweitert. Vorläufige Tests zeigten jedoch, dass der Boris-Integrator für dichte ionische Lösungen keine zuverlässige Leistung erbringt, da starke elektrostatische Korrelationen und häufige Stöße die Dynamik dominieren, was zu numerischer Instabilität und Verlust der Temperaturkontrolle führt.

Listing 2: Implementierung des Boris-Integrators in OpenMM zur Simulation geladener Teilchen in Anwesenheit von elektrischen und magnetischen Feldern.

```
class BorisIntegrator(CustomIntegrator):
    def __init__(self, dt, Bvec, Evec=[0.0, 0.0, 0.0]):
        super().__init__(dt)

        # === Time & field parameters ===
        self.addGlobalVariable("dt", dt)
        self.addGlobalVariable("dt_half", 0.5 * dt)
        self.addGlobalVariable("gamma", 1.0) # Friction coefficient (1/ps)
        self.addGlobalVariable("kT", 2.494) # Thermal energy at 300 K (kJ/mol)

        # Magnetic and electric field components
        self.addGlobalVariable("Bx", Bvec[0])
        self.addGlobalVariable("By", Bvec[1])
        self.addGlobalVariable("Bz", Bvec[2])
        self.addGlobalVariable("Ex", Evec[0])
        self.addGlobalVariable("Ey", Evec[1])
        self.addGlobalVariable("Ez", Evec[2])

        # === Thermostat coefficients (Langevin Middle) ===
        self.addGlobalVariable("a", 0.0) # Velocity decay factor
        self.addGlobalVariable("b", 0.0) # Noise scale
        self.addComputeGlobal("a", "exp(-gamma * dt)")
        self.addComputeGlobal("b", "sqrt(kT * (1 - exp(-2 * gamma * dt)))")

        # === Per-DOF (per-particle) variables ===
        self.addPerDofVariable("q", 0.0) # Particle charge
        self.addPerDofVariable("v_minus", 0.0) # Pre-rotation velocity
        self.addPerDofVariable("theta", 0.0) # Rotation angle
        self.addPerDofVariable("v_par", 0.0) # Velocity parallel to B
        self.addPerDofVariable("v_rot", 0.0) # Rotated velocity
        self.addPerDofVariable("B_unit", 0.0) # Unit B vector

        # === Normalize the magnetic field vector ===
        B_mag = max(np.linalg.norm(Bvec), 1e-12) # Avoid division by zero
        B_unit = Bvec / B_mag
        self.addGlobalVariable("B_mag", B_mag)
        self.addGlobalVariable("B_unit_x", B_unit[0])
        self.addGlobalVariable("B_unit_y", B_unit[1])
        self.addGlobalVariable("B_unit_z", B_unit[2])
        self.addComputePerDof("B_unit", "vector(B_unit_x, B_unit_y, B_unit_z)")

        # === STEP 1: First half momentum update (C2-p) ===
```



```

self.addComputePerDof("v_minus", "v + dt_half * q/m * vector(Ex, Ey, Ez) + f / (2*m)
")
self.addConstrainVelocities() # C2

# === STEP 2: First half position update (C1-x) ===
self.addComputePerDof("x", "x + dt_half * v_minus")
self.addConstrainPositions() # C1

# === STEP 3: Boris rotation around B ===
self.addComputePerDof("theta", "q * dt * B_mag / m")
self.addComputePerDof("v_par", "dot(v_minus, B_unit) * B_unit")
self.addComputePerDof("v_rot", "v_par + (v_minus - v_par) * cos(theta) + cross(
v_minus, B_unit) * sin(theta)")

# === STEP 4: Thermostat step (O-step) ===
self.addComputePerDof("v_rot", "a * v_rot + b / sqrt(m) * gaussian")

# === STEP 5: Second half position update (C1-x) ===
self.addComputePerDof("x", "x + dt_half * v_rot")
self.addConstrainPositions() # C1 again

# === STEP 6: Update forces ===
self.addUpdateContextState()
self.addComputePerDof("f", "f")

# === STEP 7: Final half momentum update (C2-p) ===
self.addComputePerDof("v", "v_rot + dt_half * q/m * vector(Ex, Ey, Ez) + f / (2*m)")
self.addConstrainVelocities() # C2 again

```

6.7 Implementierung in LAMMPS

Molekulardynamik-Simulationen in LAMMPS können mit einem modifizierten Velocity-Verlet-Algorithmus umgesetzt werden, der in der Lage ist, geschwindigkeitsabhängige Kräfte aus dem Lorentz-Term zu berücksichtigen [44]. Da der Standard-LAMMPS-Code keine magnetischen Kräfte enthält, wurde eine Implementierung durch Erweiterung der Quellcodedatei `fix_addforce.cpp` realisiert, in der die globalen Kraftfelder (f_x , f_y , f_z) um die Komponenten von $q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ ergänzt wurden. In Ref. [44] wurden zwei unabhängige Ansätze getestet.

Im ersten Ansatz, der als *Simple Lorentz*-(SL)-Methode bezeichnet wird, wurden die Magnetkraftkomponenten direkt zu den bestehenden globalen Kraftarrays addiert, während der Standardintegrator weiterhin die Positionen und Geschwindigkeiten aktualisierte. Im zweiten Ansatz, der als *Spreiter-Walter*-(SW)-Methode bezeichnet wird, wurde der Velocity-Verlet-Algorithmus selbst so modifiziert, dass zusätzliche Terme in die Positions- und Geschwindigkeitsaktualisierungen eingefügt wurden, entsprechend dem Formalismus von Spreiter und Walter [72]. Der SW-Ansatz stellt sicher, dass die rotatorische Kopplung der Geschwindigkeitskomponenten durch das Magnetfeld konsistent bis zur zweiten Ordnung in $\Omega \Delta t$ berücksichtigt wird, wobei $\Omega = qB/m$ die Larmor-Frequenz darstellt.

6.8 Testrun: Ionenbewegung im Magnetfeld

Zunächst wurde die Bewegung eines geladenen Teilchens, eines Na^+ -Ions, unter verschiedenen Magnetfeldstärken untersucht, um zu überprüfen, ob die implementierten Magnetfelder eine Kreisbewegung des Ions erzeugen. Die Kreisbewegung der Ionen kann beobachtet werden, wenn eine konstante Anfangsgeschwindigkeit in Anwesenheit eines statischen Magnetfeldes vorgegeben wird (Tabelle 2 und Abbildung 2). Die numerischen Berechnungen zeigten, dass eine perfekte Kreisbewegung der Ionen möglich ist, wenn eine Anfangsgeschwindigkeit senkrecht zum Magnetfeld gewählt wird.

Feldstärke (T)	Geschwindigkeit(m/s)	Larmor-Freq.	Radius (m)	T (s)	Radius (Å)
Natriumion					
1×10^5	170	4.02E+11	4.23E-10	1.56E-11	4.23E+00
1×10^4	17	4.02E+10	4.23E-10	1.56E-10	4.23E+00
1×10^3	17	4.02E+09	4.23E-09	1.56E-09	4.23E+01
1×10^2	17	4.02E+08	4.23E-08	1.56E-08	4.23E+02
1×10^1	1.7	4.02E+07	4.23E-08	1.56E-07	4.23E+02
1×10^0	1.7	4.02E+06	4.23E-07	1.56E-06	4.23E+03
Chlorion					
1×10^5	170	2.72E+11	6.25E-10	2.31E-11	6.25E+00
1×10^4	17	2.72E+10	6.25E-10	2.31E-10	6.25E+00
1×10^3	17	2.72E+09	6.25E-09	2.31E-09	6.25E+01
1×10^2	17	2.72E+08	6.25E-08	2.31E-08	6.25E+02
1×10^1	1.7	2.72E+07	6.25E-08	2.31E-07	6.25E+02
1×10^0	1.7	2.72E+06	6.25E-07	2.31E-06	6.25E+03

Tabelle 2: Die analytisch berechneten Auswirkungen des Magnetfelds auf Natrium- und Chloridionen im Vakuum, die zum Testen der Implementierungen in GROMACS, NAMD und OpenMM verwendet wurden.

Es sei erwähnt, dass die Kreisbewegung der Ionen mit der Option '*coulombtype = cut-off*' und nicht mit der Option '*coulombtype = PME*' in der GROMACS-Software beobachtet wurde. Eine Anfangsgeschwindigkeit von 0.17 nm/ps entlang der *x*-Achse wurde verwendet, um die Kreisbewegung eines Na^+ -Ions mit einem Radius von 4.23 Å ($r = m|\mathbf{v}|/q|\mathbf{B}|$) zu beobachten, wenn ein Magnetfeld von 10^5 T entlang der *z*-Achse angelegt wurde. Bei sehr hohen Magnetfeldstärken, z. B. 10^5 T, ist die Periode der sinusförmigen Bewegung ($T = 2\pi m/q\mathbf{B}$) kleiner, und die Kreisbewegung kann auf der Nanosekunden-Skala beobachtet werden. Im Gegensatz dazu lässt sich die Kreisbewegung eines Na^+ -Ions bei einem Magnetfeld von 1 T nur auf der Mikrosekunden-Skala erkennen.

Zu Beginn wurden Ionen in Gegenwart von niedrigen (1 T) und hohen (10^5 T) Magnetfeldern simuliert. Es ist erwähnenswert, dass die Larmor-Frequenz ($\Omega = \frac{q|\mathbf{B}|}{m}$) eine der am häufigsten verwendeten Kenngrößen in Magnetfeldsimulationen ist und in direktem Zusammenhang mit der Beschleunigung $\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m} = \frac{q\mathbf{B}\mathbf{v}}{m} = \Omega\mathbf{v}$ steht. Die Kreisbewegungen ionischer Teilchen wie Na^+ , Cl^- und K^+ wurden mit den MD-Codes GROMACS, NAMD und OpenMM untersucht und erfolgreich mit analytischen Ergebnissen verglichen (Abbildung 2 und Tabelle 2).

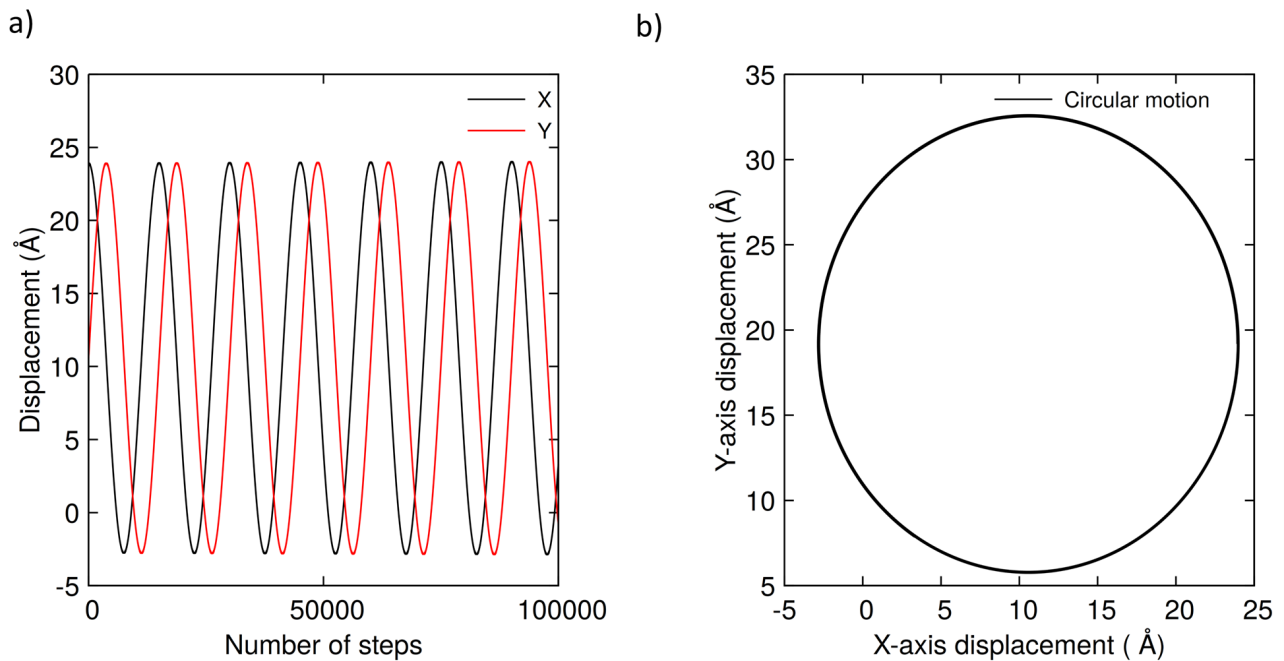


Abbildung 2: Die Kreisbewegung eines Na^+ -Ions in Gegenwart eines Magnetfelds in z -Richtung.

7 Proteinfaltung in äußeren magnetischen Feldern

7.1 Chignolin-Faltung und ihre Relevanz für feldinduzierte Proteinuntersuchungen

Chignolin, ein künstliches Peptid mit zehn Aminosäuren und der Sequenz GYDPETGTWG, hat sich als minimales Modellsystem zur Untersuchung von Protein-Faltungsmechanismen und feldinduzierten konformationellen Dynamiken etabliert. Es faltet sich reproduzierbar in eine stabile β -Haarnadelstruktur in wässriger Lösung und zeigt deutliche kooperative Übergänge zwischen entfalteten und gefalteten Zuständen. Damit eignet es sich ideal für Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik-(NEMD)-Studien, in denen der Einfluss äußerer elektrischer oder magnetischer Felder eindeutig quantifiziert werden kann. Seine geringe Größe ermöglicht Mikrosekunden-Simulationen, die mehrere Faltungs- und Entfaltungszyklen erfassen, statistisches Rauschen minimieren und eine detaillierte Analyse von Freie-Energie-Landschaften, Wasserstoffbrückenkinetik und der Entwicklung des hydrophoben Kerns erlauben.

Wu *et al.* [34] untersuchten die Effekte sowohl statischer als auch oszillierender externer elektrischer Felder auf solvatisiertes Chignolin mithilfe von Multi-Mikrosekunden-NEMD-Simulationen unter Verwendung der Kraftfeldkombination AMBER99SB und des TIP4P-2005-Wassersmodells. Unter feldfreien Bedingungen dominierte die native, hufeisenförmige β -Haarnadel die Konformationsverteilung, während die Anwendung statischer Felder die Konformationsvielfalt verringerte und eine partielle Entfaltung förderte. Im Gegensatz dazu führten oszillierende Felder ($2,45 \text{ GHz}$; $0,02 \text{ V Å}^{-1}$) zu einer erweiterten Konformationsstichprobe, beschleunigten Zustandsübergänge und erzeugten einen alternativen, quasi-stabilen fehlgefalteten Zustand. Der Gegensatz zwischen statischen und wechselnden Feldern ergab sich aus unterschiedlichen Störungen der dipolaren Ausrichtung und der Neuordnung von Wasserstoffbrücken, wodurch sich die Freie-Energie-Landschaft entweder rau (statisch) oder dynamisch geglättet (oszillierend) darstellte. Die Feldexposition beeinflusste auch die hydrophobe Wechselwirkung zwischen Tyr2 und Trp9 – den Aminosäureresten, die den hydrophoben Kern des Chignolin bilden – und veränderte die Lebensdauer wichtiger Wasserstoffbrückenbindungen im Protein-Rückgrat (Asp3, Thr6, Tyr10).

Die Einfachheit und schnellen Dynamiken von Chignolin machen es zu einem Referenzsystem, um zu verste-

hen, wie elektromagnetische Störungen die Proteinfaltung verändern können. Diese Studien liefern wichtige Vergleichspunkte für die Erweiterung von MD-Simulationen mit externen Feldern auf größere Proteine oder magnetfeldbezogene Untersuchungen, bei denen die Lorentz-Kopplung zwar schwach ist, aber dennoch die Dipolausrichtung, die Wasserstoffbrückentopologie und die Faltungskinetik über lange Zeiträume beeinflussen kann. Die Startstruktur für die Chignolin-Faltungssimulationen war die mutierte Form CLN025 (Protein Data Bank Code 5AWL), bei der die beiden terminalen Glycinreste der ursprünglichen Chignolin-Sequenz einzeln durch Tyrosin ersetzt wurden. Diese optimierte Variante weist eine erhöhte thermodynamische Stabilität und eine schnellere Faltungsrate auf als das native Chignolin-Peptid [56].

7.2 Simulationsdetails

GROMACS-Simulationsdetails: Eine kubische Simulationsbox mit den Abmessungen $6 \times 6 \times 6 \text{ nm}^3$ wurde konstruiert, die das Protein, Wassermoleküle und 0,15 M KCl enthielt, um die Auswirkungen externer elektrischer und magnetischer Felder in einer wässrigen Umgebung zu untersuchen. Die Ionenkonzentration von 0,15 M KCl wurde gewählt, um physiologische Bedingungen nachzubilden, die häufig in biologischen Simulationen verwendet werden. Das resultierende System umfasste etwa 25.000 Atome, einschließlich Protein, Lösungsmittel und Ionen.

Die Energieminimierung der Modellsysteme wurde mit der Methode des steilsten Abstiegs durchgeführt, gefolgt von einer 2 ns langen Gleichgewichtssimulation im NVT-Ensemble bei 300 K. Die NVT-Simulation wurde mit einem Berendsen-Thermostat und einer Temperaturkopplungskonstanten von 1 ps durchgeführt. Alle Systeme wurden anschließend in einem NPT-Ensemble für 2 ns weiter äquilibriert. Die NPT-Simulationen wurden mit semi-isotroper Kopplung zu einem Parrinello-Rahman-Barostat [81] bei 1 bar und einer Kopplungskonstanten von 2 ps durchgeführt.

Für die nichtbindenden Wechselwirkungen wurde das Verlet-Cutoff-Schema für Coulomb- und Lennard-Jones-Wechselwirkungen mit einem Cutoff von $12 \text{ \AA}$ verwendet. Zur Berechnung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen kam das Particle-Mesh-Ewald-Verfahren (PME) zum Einsatz, und alle Bindungen im Protein wurden mit dem Linear Constraint Solver (LINCS) [82, 83] fixiert.

Nach den Gleichgewichtsschritten wurden NVT-Produktionsläufe mit dem Nosé-Hoover-Thermostat [84] umgesetzt. Zusätzlich wurden Simulationen mit dem Langevin-Thermostat ausgeführt, um die Ergebnisse mit denen aus NAMD vergleichen zu können. Die NVT-Simulationen mit dem Langevin-Thermostat wurden mit einer Reibungskonstante von $0,5 \text{ ps}^{-1}$ durchgeführt.

Die Clusteranalyse der Molekulardynamiktrajektorie zur Proteinfaltung erfolgte mit der in GROMACS implementierten GROMOS-Methode unter Verwendung eines Grenzwerts des RMSD (root mean squared deviation) von 0,2 nm zur Unterscheidung strukturell verschiedener Konformationen. Die Trajektorie, die mit einem zeitlichen Abstand von 2 ns gespeichert wurde, wurde zunächst in der Simulationsbox zentriert, die periodischen Randbedingungen entfernt und alle Konformationen mittels der Methode der kleinsten Quadrate an die $C\alpha$ -Atome der Referenzstruktur angepasst. Repräsentative Clusterzentren wurden extrahiert und anschließend verwendet, um den RMSD-Wert jeder Konformation zu seinem nächsten Cluster zu berechnen, wodurch dominante Konformationszustände und Übergänge im Verlauf der Simulation identifiziert werden konnten.

Simulationen mit angelegtem elektrischem Feld wurden bei Potentialen von 0,1 V und 0,2 V unter Verwendung eines NPT-äquilibrierten Systems mit den Dimensionen $5,8 \times 5,8 \times 5,8 \text{ nm}^3$ durchgeführt. Die entsprechenden Feldstärken betragen $E = 0,1/5,8 = 0,0172 \text{ V nm}^{-1}$ bzw. $E = 0,2/5,8 = 0,0345 \text{ V nm}^{-1}$, wobei das homogene elektrische Feld immer entlang der z -Achse angelegt wurde.

NAMD-Simulationsdetails: Für alle Berechnungen wurde die Energieminimierung über 10.000 Schritte mit einer Zeitschrittweite von 1 fs durchgeführt. Die Wasser-Ionen-Systeme mit den Wassermodellen SPC/E und TIP3 wurden 2 ns lang bei 300 K unter Verwendung eines Langevin-Thermostats mit einer Dämpfungskonstante von $1/\text{ps}$ äquilibriert. Anschließend erfolgte eine weitere 2 ns lange NPT-Äquilibrierung unter Verwendung

eines Langevin-Thermostats und eines Langevin-Piston-Barostats bei 1,01 bar. Alle zwischenatomaren Wechselwirkungen im Simulationsvolumen wurden innerhalb einer Cutoff-Distanz von 12 Å berechnet. Langreichweitige Wechselwirkungen wurden über die Particle-Mesh-Ewald-Summation berücksichtigt.

Die Produktions-MD-Simulationen wurden im kanonischen NVT-Ensemble über 10 ns durchgeführt, um den Selbstdiffusionskoeffizienten, die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen und die Scherviskosität von Wasser in Anwesenheit des Magnetfeldes zu bestimmen. Alle berechneten Eigenschaften wurden über zehn unabhängige Simulationssätze gemittelt.

7.3 Faltung ohne äußere Felder

Um das intrinsische Faltungsverhalten des mutierten Chignolin-Peptids (Aminosäuresequenz YYDPETGTWY) in Abwesenheit äußerer Felder oder Zwänge zu untersuchen, wurden zehn unabhängige Molekulardynamik-Simulationen aus verschiedenen entfalteten Konformationen bei 300 K gestartet. Die Mutation bestand im Austausch der beiden terminalen Glycinreste durch Tyrosinreste, was den Faltungsprozess von Chignolin beschleunigt [34]. Jede Trajektorie wurde über 10 Mikrosekunden berechnet, mit Ausnahme von zwei Simulationen, die mit NAMD durchgeführt wurden. Diese Simulationen wurden kurz nach Erreichen des gefalteten Zustands beendet, wodurch spontane Faltungsereignisse auf der natürlichen Zeitskala dieses ultraschnell faltenden β -Haarnadelpeptids beobachtet werden konnten.

Chignolin, bestehend aus zehn Aminosäuren, bildet typischerweise eine kompakte β -Haarnadelstruktur, die hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen im Protein-Rückgrat zwischen Tyr2-Asp9 und Tyr2-Gly10 sowie durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Tyr2 und Trp9 stabilisiert wird, welche den Faltungskern bilden. Diese strukturellen Merkmale stimmen mit früheren All-Atom-Simulationen und experimentellen Beobachtungen überein, die Faltungszeiten in der Größenordnung weniger Mikrosekunden berichten [85–87].

Über die zehn Trajektorien hinweg trat eine vollständige Faltung zur Haarnadelkonformation in sechs Fällen (S1–S6) auf, wobei die einzelnen Faltungszeiten zwischen 2.4 und 5.9 μ s lagen, wie in Abbildung 3 gezeigt und in Tabelle 3 zusammengefasst ist. Die Abbildung zeigt die Wurzel des mittleren quadratischen Abstands (RMSD) zur gefalteten Struktur. Um sicherzustellen, dass keine spontane Entfaltung auftrat, wurden die Laufzeiten für mehrere der Simulationen auch nach erfolgter Faltung bis zu 10 μ s verlängert.

Die Bestimmung einer mittleren Faltungszeit gestaltet sich etwas schwierig, da sich in vier Simulationen das Protein innerhalb von 10 μ s nicht faltete und die Simulationen an diesem Punkt beendet wurden (nach etwa zwei Wochen ununterbrochener Laufzeit auf einem GPU-basierten Rechensystem). Das untersuchte System besteht aus etwa 25.000 Atomen, von denen der Großteil auf Wassermoleküle entfällt. Um die Daten korrekt zu analysieren, wurden Auswertungsmethoden verwendet, die sogenannte *Zensurierung* berücksichtigen. Diese Ansätze wurden speziell für Fälle wie den vorliegenden entwickelt, in denen bestimmte Messwerte nur bis zu einer oberen Grenze erfasst werden können. Zu diesem Zweck wurde die Methode der Maximum-Likelihood-Schätzung angewendet, und es wurden log-normale, Weibull- und Exponentialmodelle getestet – jeweils mit Rechtszensur bei 10 μ s. Die Rangfolge dieser Modelle nach dem Akaike-Informationskriterium war sehr ähnlich. Das Exponentialmodell ist physikalisch unplausibel, da es die höchste Faltungswahrscheinlichkeit zu Beginn der Simulation impliziert. Daher wurde dieses Modell verworfen, und stattdessen das physikalisch plausiblere log-normale Verteilungsmodell [88] gewählt, trotz seiner ausgeprägten „schweren“ Verteilungsschwänze.

Die aus diesen Simulationen bestimmte mittlere Faltungszeit beträgt etwa $4.6 \pm 2.7 \mu$ s und stimmt gut mit früheren Molekulardynamikstudien von Chignolin und seinen Varianten ohne äußere Felder überein [89]. Die entsprechenden Verteilungen sind in Abbildung 4 dargestellt.

Zur weiteren Analyse der Faltungszeiten im feldfreien Fall wurde eine Kaplan–Meier-Überlebensanalyse durchgeführt. Diese ergab eine mediane Faltungszeit von 3.4 μ s und einen Mittelwert von $5.73 \pm 1.11 \mu$ s. Der Mittelwert liegt somit etwas höher als der der log-normalen Verteilung, die Standardabweichung jedoch niedriger. Beide statistischen Schätzungen liefern eine robuste Analyse der Faltungskinetik, da sie sowohl erfolgreiche als auch nicht vollständig gefaltete Trajektorien in das Auswertungsmodell einbeziehen.

Simulationstyp	Feldstärke	Set	Faltungszeit (μs)	Mittlere Faltungszeit (μs)
Keine externen Felder		S1	3.0	4.6 ± 2.7
		S2	3.4	
		S3	5.9	
		S4	2.5	
		S5	2.4	
		S6	3.1	
		S7-10	> 10	
Magnetische Felder	0.1 T	S1	8.1	7.5 ± 4.6
		S2	6.6	
		S3	3.5	
		S4	9.5	
		S5	2.8	
		S6-10	> 10	
	1.0 T	S1	0.65	5.3 ± 7.9
		S2	7.5	
		S3	1.6	
		S4	2.2	
		S5	2.2	
		S6-10	> 10	
	10^{-8} T	S1	> 10	
		S2	> 10	
		S3	> 10	
	10^{-7} T	S1	0.6	
		S2	1.3	
		S3	1.4	
	10^{-6} T	S1	1.5	
		S2	1.7	
		S3	1.8	
	10^{-5} T	S1	> 10	
	10^{-4} T	S1	2.5	
	10^{-3} T	S1	2.6	
Elektrische Felder	0.1 V	S1	2.4	
		S2	2.9	
		S3	4.1	
	0.2 V	S1	7.4	
		S2	1.7	
		S3	6.6	
		S4	3.3	

Tabelle 3: Faltungszeiten des Chignolin-Peptids in Abwesenheit äußerer Felder sowie unter angelegten Magnet- und elektrischen Feldern. Zur Bestimmung des Mittelwerts und der Standardabweichung siehe Text. Die Mittelwerte wurden nur für Fälle mit jeweils zehn Werten berechnet.

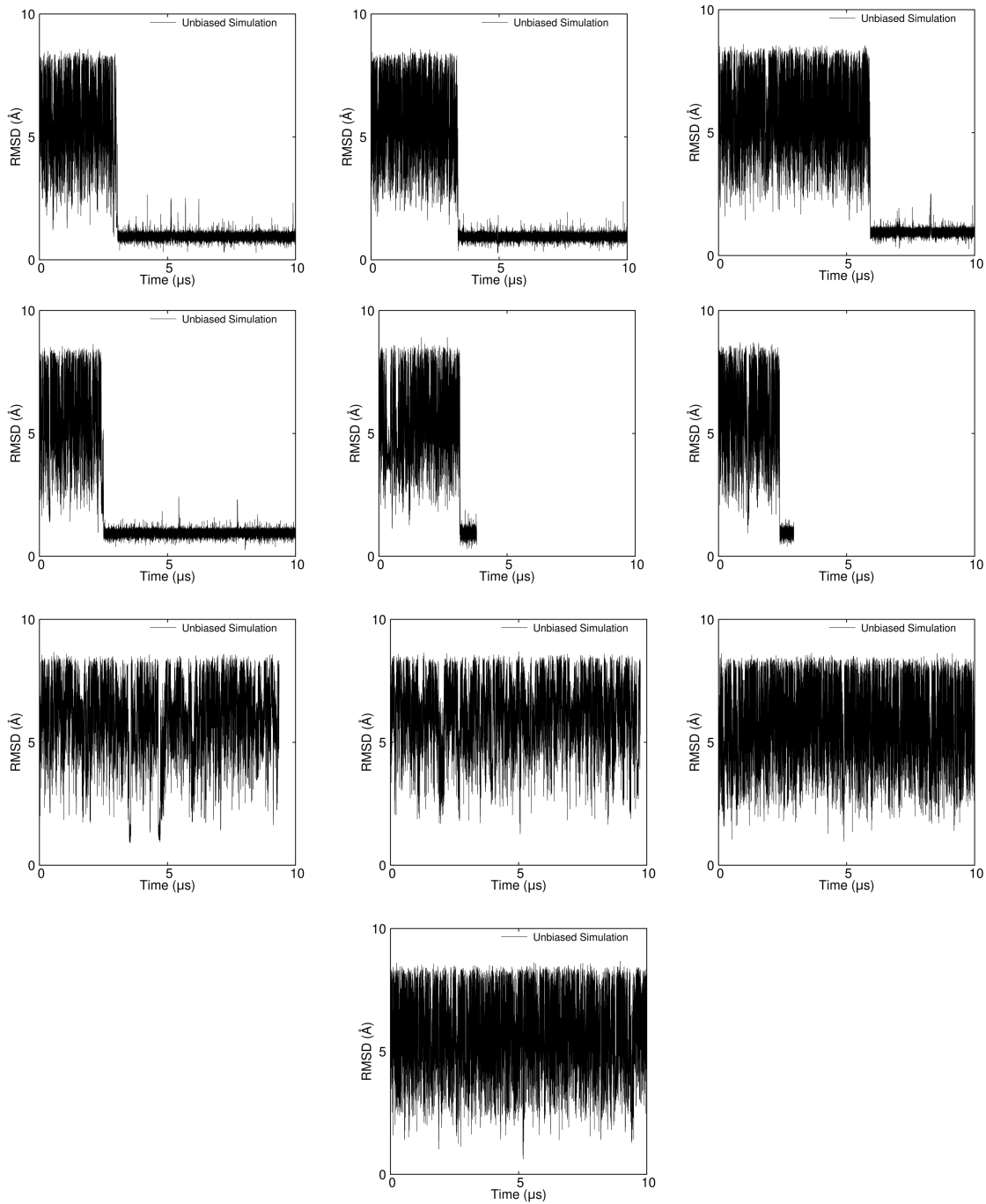


Abbildung 3: Faltungseignisse von Chignolin. Die RMSD-Werte wurden aus den Trajektorien ohne äußere Felder in Bezug auf die Kristallstruktur (PDB-Code 5AWL) berechnet. Von den zehn durchgeführten Simulationen führten nur sechs zur gefalteten Konformation des Chignolin-Peptids.

Vier Trajektorien (S7–S10) führten innerhalb der verfügbaren Simulationszeit nicht zur vollständigen Faltung, sondern blieben in kompakten, fehlgefalteten oder teilweise erweiterten Zwischenzuständen stecken, die durch partielle β -Faltblattbildung oder fehlgerichtete Schleifenregionen gekennzeichnet waren. Diese kinetische Heterogenität unterstreicht die stochastische Natur der Peptidfaltung und das Vorhandensein mehrerer konkurrierender Pfade auf einer zerklüfteten Freie-Energie-Landschaft.

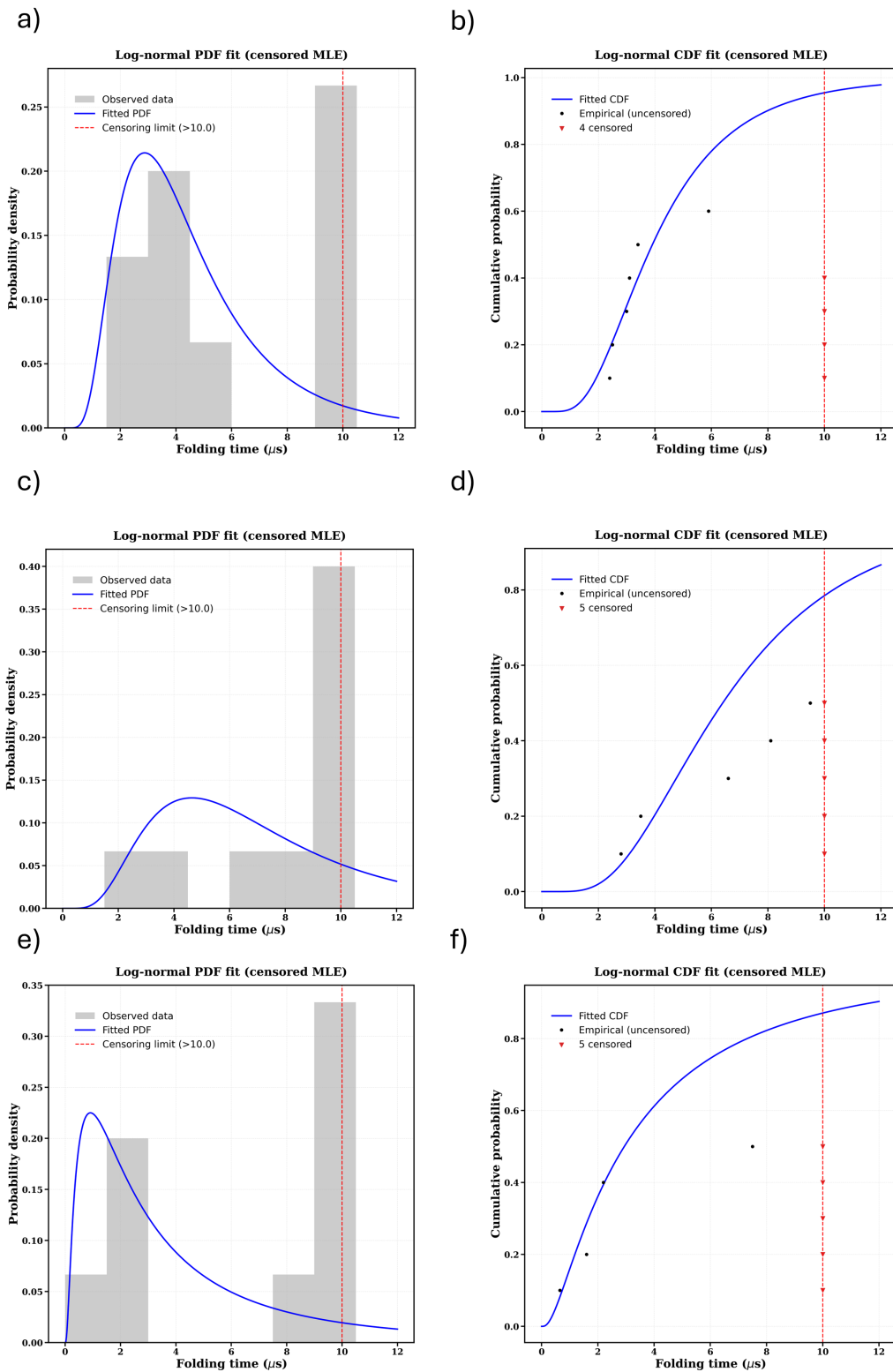
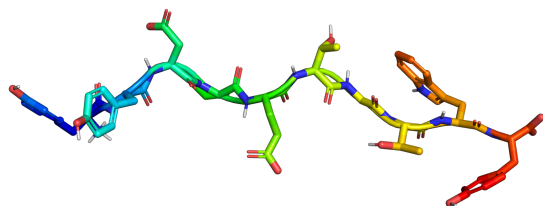
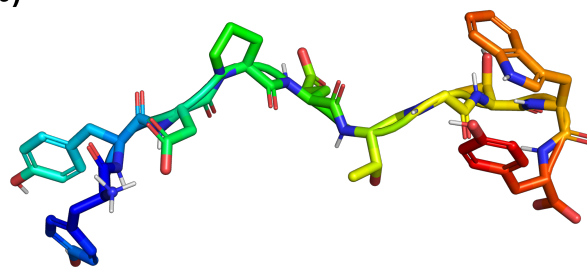


Abbildung 4: Log-Normal-Maximum-Likelihood-Anpassungen der Faltungszeitverteilungen unter verschiedenen Magnetfeldern. Die Felder (a,b) entsprechen 0 T, (c,d) 0.1 T und (e,f) 1 T Simulationen des Chignolin-Peptids. Die linken Felder (a,c,e) zeigen die angepassten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDFs; blaue Linien) im Vergleich zu den beobachteten Faltungszeiten (graue Balken), während die rechten Felder (b,d,f) die entsprechenden kumulativen Verteilungsfunktionen (CDFs; blaue Linien) zusammen mit den gemessenen Zeiten (schwarze Punkte) darstellen. Die rote gestrichelte vertikale Linie kennzeichnet die Zensurgrenze bei $10 \mu\text{s}$, an der die Simulationen beendet wurden.

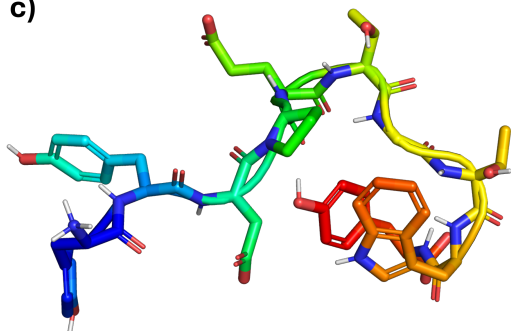
a) Unfolded structure



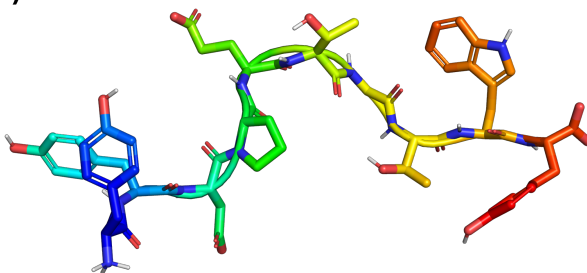
b)



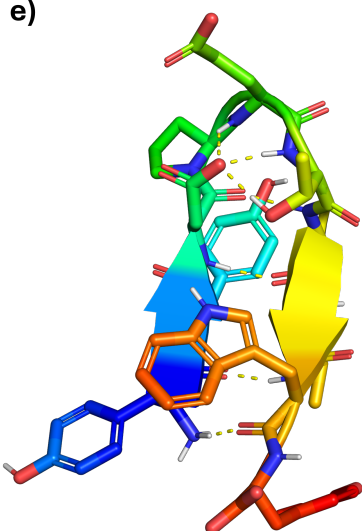
c)



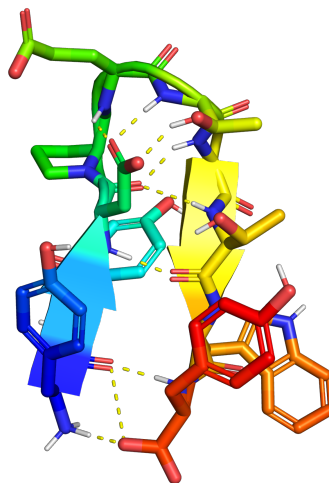
d)



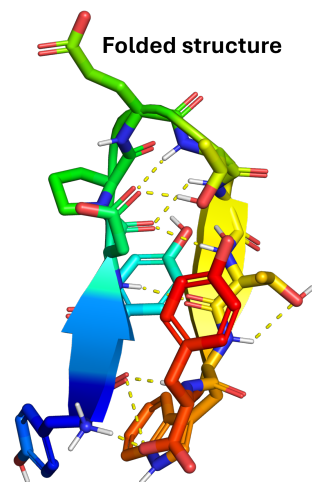
e)



f)

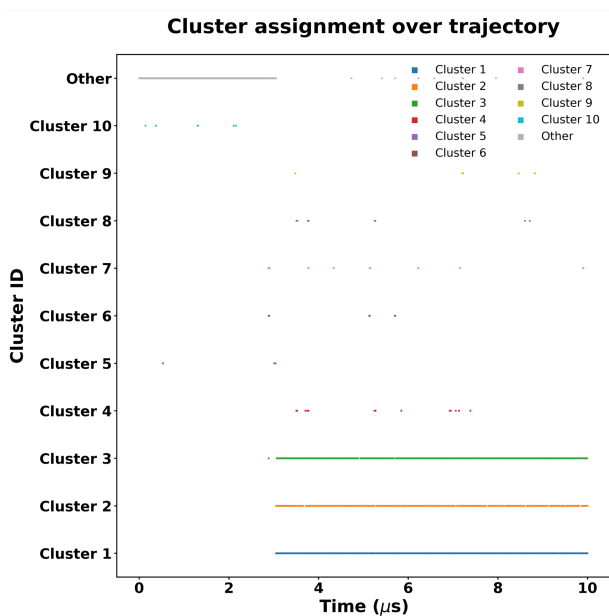


g)



Folded structure

h)



i)

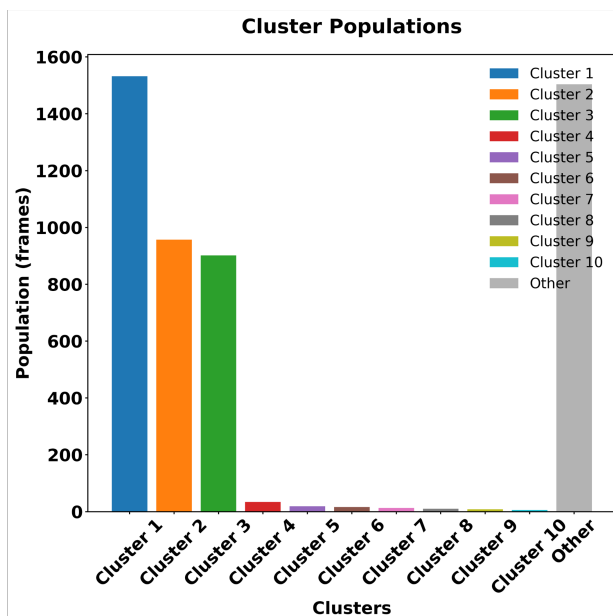


Abbildung 5: Clusteranalyse der Konformationen während der Faltung des mutierten Chignolin-Peptids. Sie zeigt den detaillierten Faltungsweg, den Einfluss intramolekularer Wechselwirkungen auf den Faltungsmechanismus und liefert Einblicke in die verschiedenen Zwischenzustände und Übergänge, die das Peptid während des Übergangs von der ungefalteten zur gefalteten β -Haarnadelstruktur durchläuft. a) Anfangskonformation des ungefalteten Peptids. b–d) Zwischenkonformationen. e–g) Konformationen der drei am häufigsten vorkommenden Cluster, die häufig ineinander übergehen. h) Zuordnung der Cluster über die gesamte Trajektorie. i) Histogramm der am höchsten bewerteten Cluster.

Eine detaillierte Trajektorienanalyse zeigte einen zweistufigen Faltungsmechanismus, der mit früheren Berichten übereinstimmt [85, 89, 90] (Abbildung 5). In der ersten Phase kollabierten die C-terminalen Reste rasch infolge hydrophober Anziehung zwischen Trp9 und Tyr2 und bildeten eine kurzlebige Schleife in der Nähe der Reste Asp3–Gly7. Dieses vororganisierte Zwischenprodukt wandelte sich anschließend durch kooperative Wasserstoffbrückenbildung und Seitenkettenumlagerung in die native β -Haarnadelstruktur um. Der Faltungsweg folgt somit einem „hydrophoben Kollaps gefolgt von Wasserstoffbrücken-Reißverschluss“-Mechanismus, der typisch für kleine β -Haarnadelpeptide ist. Das Übergangszustandsensemble wird von Konformationen dominiert, die bereits eine teilweise ausgebildete Schleife und native-ähnliche hydrophobe Kontakte, jedoch noch unvollständige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Strängen aufweisen.

Zur weiteren Charakterisierung des Konformationsensembles von Chignolin während und nach dem Faltungsvorgang wurde eine Clusteranalyse der 10 μ s langen Trajektorie ohne Felder basierend auf dem RMSD des Protein-Rückgrats durchgeführt. Wie in Abbildung 5 gezeigt, sammelte das System in den frühen Phasen der Simulation (0–3 μ s) eine große Zahl an Konformationen, ohne dass in diesem Zeitfenster eine vollständige Faltung beobachtet wurde. Dies zeigt, dass das Peptid vorwiegend ungefaltete oder teilweise kollabierte Zustände erforschte. Sobald sich jedoch die native β -Haarnadelstruktur gebildet hatte, zeigte die Trajektorie eine schnelle Umwandlung zwischen den drei am stärksten bevölkerten Clustern, die dem nativen Zustand und zwei eng verwandten metastabilen Zwischenzuständen entsprechen, mit Populationsgrößen von etwa 1550, 1000 und 900 Konformationen. Diese drei Cluster zusammen machten mehr als 85 % des gesamten gefalteten Ensembles aus und spiegeln geringe strukturelle Fluktuationen um das stabile Haarnadel-Minimum wider. Interessanterweise waren die verbleibenden ~ 1550 Cluster nur schwach besetzt und weitgehend voneinander verschieden; sie repräsentieren kurzlebige, ungefaltete oder fehlgefaltete Konformationen, die sich auf der betrachteten Zeitskala kaum ineinander umwandeln. Die starke Dominanz der drei Hauptcluster weist somit auf ein gut definiertes freie-Energie-Minimum hin, das der nativen Haarnadelstruktur entspricht, während die zahlreichen schwach besetzten Cluster die konformationelle Vielfalt und Rauheit des ungefalteten Ensembles verdeutlichen.

Bemerkenswerterweise zeigten die Simulationen, die den nativen Zustand nicht erreichten, persistente nicht-native Kontakte in der Nähe der Termini. Dies deutet darauf hin, dass lokale Frustration in der Schleifenregion die korrekte Strangregistrierung behindern und die Faltungskinetik verlangsamen kann. Diese Beobachtung steht im Einklang mit experimentellen kinetischen Modellen, die selbst für ein so kleines Peptid mehrere Faltungszwischenstufen und variable Übergangsbarrieren berichten [91, 92]. Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse, dass Chignolin spontan auf der Mikrosekundenskala faltet, und zwar über einen kooperativen Mechanismus, der durch das Zusammenspiel von Wasserstoffbrücken im Protein-Rückgrat und hydrophober Stabilisierung gesteuert wird – im Einklang mit der freien-Energie-Landschaft, die aus früheren Simulationen und experimentellen Studien ohne äußere Felder abgeleitet wurde.

7.4 Faltung unter äußeren Feldern

Darüber hinaus wurden die konformationellen Dynamiken des mutierten Chignolin-Peptids (PDB: 5AWL) sowohl ausgehend vom ungefalteten als auch vom gefalteten Zustand in Anwesenheit äußerer Felder untersucht. Dieses Peptidsystem wurde kürzlich im Zusammenhang mit Faltung unter einem äußeren elektrischen

Feld untersucht [34]. Unser Ziel war es zu prüfen, ob ein statisches Magnetfeld ähnliche Effekte hervorrufen kann. Interessanterweise bildete die ungefaltete Struktur mehrere Zwischenzustände vom Typ „geschmolzener Tropfen“ und wandelte sich schließlich in eine β -Haarnadelstruktur um, wie im Fall der Simulationen ohne Felder beobachtet wurde (siehe [Abbildung 5](#)).

In dieser Studie wurde das Faltungsverhalten von Chignolin unter extrem schwachen bis mäßig starken Magnetfeldern untersucht (siehe [Tabelle 3](#)). Um die Effekte umfassend zu verstehen, konzentrierten sich die Simulationen auf Magnetfeldstärken von $0.1 \mu\text{T}$ und $1 \mu\text{T}$. Diese Simulationen wurden jeweils zehnmal wiederholt, um zu beurteilen, wie diese Feldstärken die Geschwindigkeit des Faltungsprozesses von Chignolin beeinflussen. Es wurde beobachtet, dass das mutierte Chignolin-Peptid mit dem PDB-Code 5AWL seinen Faltungsprozess typischerweise nach 4 bis $5 \mu\text{s}$ abschließt, wenn kein äußeres Feld vorhanden ist. Dieser Zeitraum spiegelt die intrinsische Dynamik des Peptids wider, während es vom ungefalteten Zustand in seine stabile β -Haarnadelkonformation übergeht. In Abwesenheit äußerer Störungen folgt das Peptid seinem natürlichen Faltungsweg, der durch intrinsische Faktoren wie hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte bestimmt wird. Diese grundlegende Faltungszeit liefert einen wichtigen Referenzpunkt, um zu vergleichen, wie verschiedene äußere Felder die Faltungskinetik und -mechanismen des Peptids verändern könnten ([Tabelle 3](#) und [Abbildungen 6 und 7](#)). Gleichzeitig zeigt der durch die Standardabweichung charakterisierte Bereich der Faltungszeiten eine relativ große Streuung.

Bevor der Einfluss von Magnetfeldern betrachtet wurde, führten wir einige Tests mit elektrischen Feldern durch, wie sie zuvor von Wu et al. [93] für dasselbe mutierte Protein berichtet wurden. Die Ergebnisse der Faltungszeiten sind in [Tabelle 3](#) dargestellt. Alle Faltungszeiten bei den beiden angelegten elektrischen Feldstärken liegen im Bereich der Faltungszeiten ohne elektrische Felder. Dies weist bereits auf ein grundlegendes Problem der vorliegenden Untersuchung hin: die große Streuung der Faltungszeiten. Da die Untersuchung der Effekte elektrischer Felder nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit stand, wurden diese Berechnungen nur drei- bzw. viermal wiederholt. Diese geringe Anzahl von Wiederholungen erlaubt keine statistisch robuste Analyse, wie sie oben für den feldfreien Fall beschrieben wurde. Daher wurde auf die Bestimmung von Mittelwerten und Standardabweichungen verzichtet. Man kann sich vorstellen, dass sehr starke elektrische Felder Wasserdipole neu orientieren und die Bewegung der Ionen in der Lösung beeinflussen könnten. Solche Veränderungen könnten die Fähigkeit des Peptids beeinträchtigen, seine stabile β -Haarnadelstruktur zu bilden, und dadurch die durchschnittlichen Faltungszeiten verändern. Hinweise in diese Richtung finden sich in Ref. [93], die sich ausschließlich mit den Auswirkungen statischer und wechselnder elektrischer Felder auf den Faltungsprozess befasst. Elektrische Felder beeinflussen direkt die Kräfte auf geladene Bereiche des Proteins, während der Einfluss der Lorentzkraft deutlich weniger offensichtlich ist.

Der Einfluss des Magnetfeldes auf den Faltungsprozess des mutierten Peptids wurde durch Variation der Magnetfeldstärke von 10^{-8} T ($0.01 \mu\text{T}$) bis 1 T untersucht, um festzustellen, ob Magnetfelder die Faltungszeit verändern können. Es ist interessant, diese gewählten Feldstärken mit dem Erdmagnetfeld zu vergleichen, das etwa $60 \mu\text{T}$ beträgt. In der Nähe der Pole erreicht das Erdmagnetfeld Werte von etwa $60 \mu\text{T}$ bzw. 0.6 Gauss (G) . Mit zunehmender Entfernung von der Erdoberfläche nimmt die Feldstärke ab und erreicht in einigen Millionen Kilometern Entfernung nur noch Werte von wenigen Nanotesla.

Zunächst wurden nur wenige Faltungssimulationen bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken durchgeführt. Einige der RMSD-Trajektorien sind in [Abbildung 6](#) dargestellt. Die Ergebnisse erscheinen nahezu zufällig, wie auch in [Tabelle 3](#) ersichtlich ist. Bei der niedrigsten Magnetfeldstärke faltete sich das Protein innerhalb von $10 \mu\text{s}$ nicht. Für 10^{-7} T ($0.1 \mu\text{T}$) erfolgte die Faltung in allen drei Wiederholungen sehr schnell, d. h. zwischen 0.6 und $1.4 \mu\text{s}$. Bei den drei Wiederholungen mit 10^{-6} T lagen die Faltungszeiten geringfügig höher als im vorherigen Fall. Für die Feldstärken von 10^{-5} T , 10^{-4} T und 10^{-3} T wurde jeweils nur eine Simulation durchgeführt. Diese Ergebnisse sind statistisch zwar nicht relevant, vermitteln jedoch einen Eindruck von der beträchtlichen Streuung der Faltungszeiten, die offenbar keinem eindeutigen Muster bei zunehmender Magnetfeldstärke folgt.

Um eine etwas bessere Statistik zu erhalten, konzentrierten wir uns auf zwei Magnetfeldstärken von 0.1 T und 1 T . Für beide Fälle wurden jeweils zehn unabhängige Simulationen durchgeführt, analog zu den Simulationen

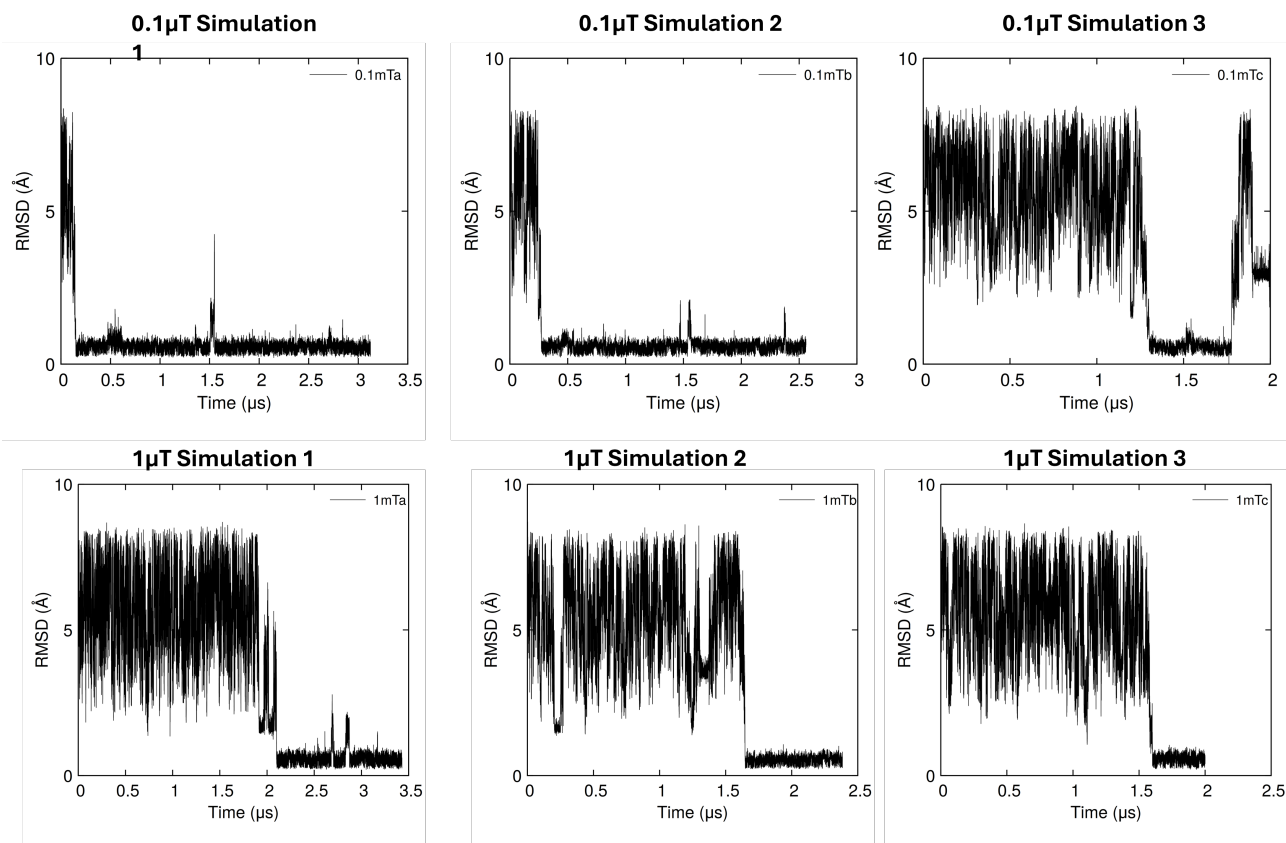


Abbildung 6: RMSD-Trajektorien der Simulationen mit angelegten Magnetfeldern von 10^{-7} T ($0.1 \mu\text{T}$) und 10^{-6} T ($1 \mu\text{T}$) in Bezug auf die Kristallstruktur des gefalteten Proteins.

ohne äußeres Feld. Die entsprechenden RMSD-Trajektorien sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Anschließend wurde die gleiche Analyse wie im feldfreien Fall durchgeführt, d. h. die Daten wurden mittels einer log-normalen Verteilung mit Maximum-Likelihood-Schätzung unter Berücksichtigung von Zensierung angepasst. Dieses Verfahren ergab durchschnittliche Faltungszeiten von $7.5 \pm 4.6 \mu\text{s}$ bzw. $5.3 \pm 7.9 \mu\text{s}$. Offensichtlich sind die Standardabweichungen im Verhältnis zu den eigentlichen Faltungszeiten enorm, was auch in den jeweiligen Verteilungen in Abbildung 4 sichtbar ist. Darüber hinaus zeigen die in Abbildung 4 dargestellten Faltungszeitverteilungen eine erhebliche Überlappung. Vergleicht man die Faltungszeiten bei 0 T, 0.1 T und 1 T, so nehmen die Mittel- und Medianwerte von 0 T zu 0.1 T zunächst zu. Eine weitere Erhöhung der Magnetfeldstärke auf 1 T führt wiederum zu einer Abnahme der mittleren Faltungszeit, die sich dem feldfreien Fall annähert. Berücksichtigt man dieses physikalisch kaum sinnvolle Verhalten zusammen mit den enormen Unsicherheiten der Werte, lässt sich nur schließen, dass wesentlich mehr Simulationen erforderlich wären, um ein statistisch signifikantes Ergebnis zu erhalten. Zudem wird klar, dass eine Erhöhung der Stichprobengröße um lediglich einen Faktor zwei oder drei nicht ausreichen würde, was diese Rechnungen extrem aufwendig macht.

Zur alternativen Auswertung wurde eine Kaplan-Meier-Analyse durchgeführt, die ein quantitatives Bild darüber liefert, wie das angelegte Magnetfeld die Faltungskinetik des Chignolin-Peptids beeinflusst. In den feldfreien Simulationen erreichten 6 von 10 Trajektorien den gefalteten Zustand, was eine mediane Faltungszeit von $3.4 \mu\text{s}$ und einen Mittelwert von $5.73 \pm 1.11 \mu\text{s}$ gemäß Kaplan-Meier-Analyse ergab. Wurde ein statisches Magnetfeld von 0.1 T angelegt, falteten sich nur 5 von 10 Trajektorien innerhalb des Beobachtungszeitraums von $10 \mu\text{s}$. Die Kaplan-Meier-Analyse ergab eine langsamere mediane Faltungszeit von $9.5 \mu\text{s}$ und einen Mittelwert von $7.57 \pm 0.92 \mu\text{s}$, was auf eine verzögerte Faltungskinetik hinweist (Abbildung 9). Bei der höheren Feldstärke von 1 T falteten sich ebenfalls 5 von 10 Simulationen, jedoch sank die mediane Faltungszeit leicht auf $7.5 \mu\text{s}$, mit einem Kaplan-Meier-Mittelwert von $6.01 \pm 1.34 \mu\text{s}$. Vielleicht noch interessanter als diese Zahlen ist die visuelle Darstellung der Kaplan-Meier-Analyse in Abbildung 9. Die großen hellblauen Bereiche

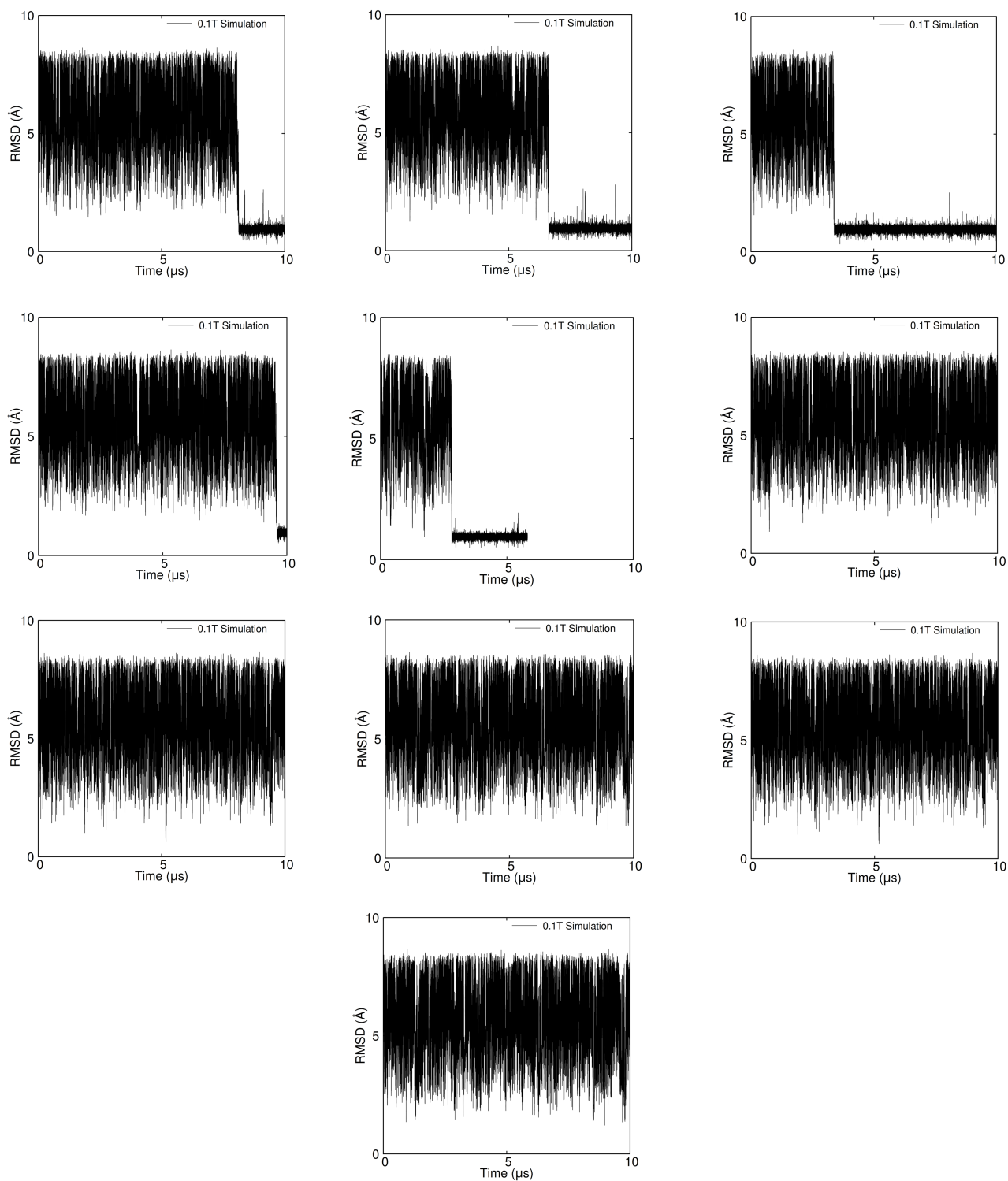


Abbildung 7: RMSD-Trajektorie der Simulation mit einer Magnetfeldstärke von 0.1 T in Bezug auf die Kristallstruktur. Von zehn Simulationen führten nur fünf zur gefalteten Konformation des Chignolin-peptids.

kennzeichnen die Unsicherheitsregionen und verdeutlichen, dass es sehr riskant wäre, aus den Ergebnissen der drei unterschiedlichen Fälle vergleichende Aussagen abzuleiten.

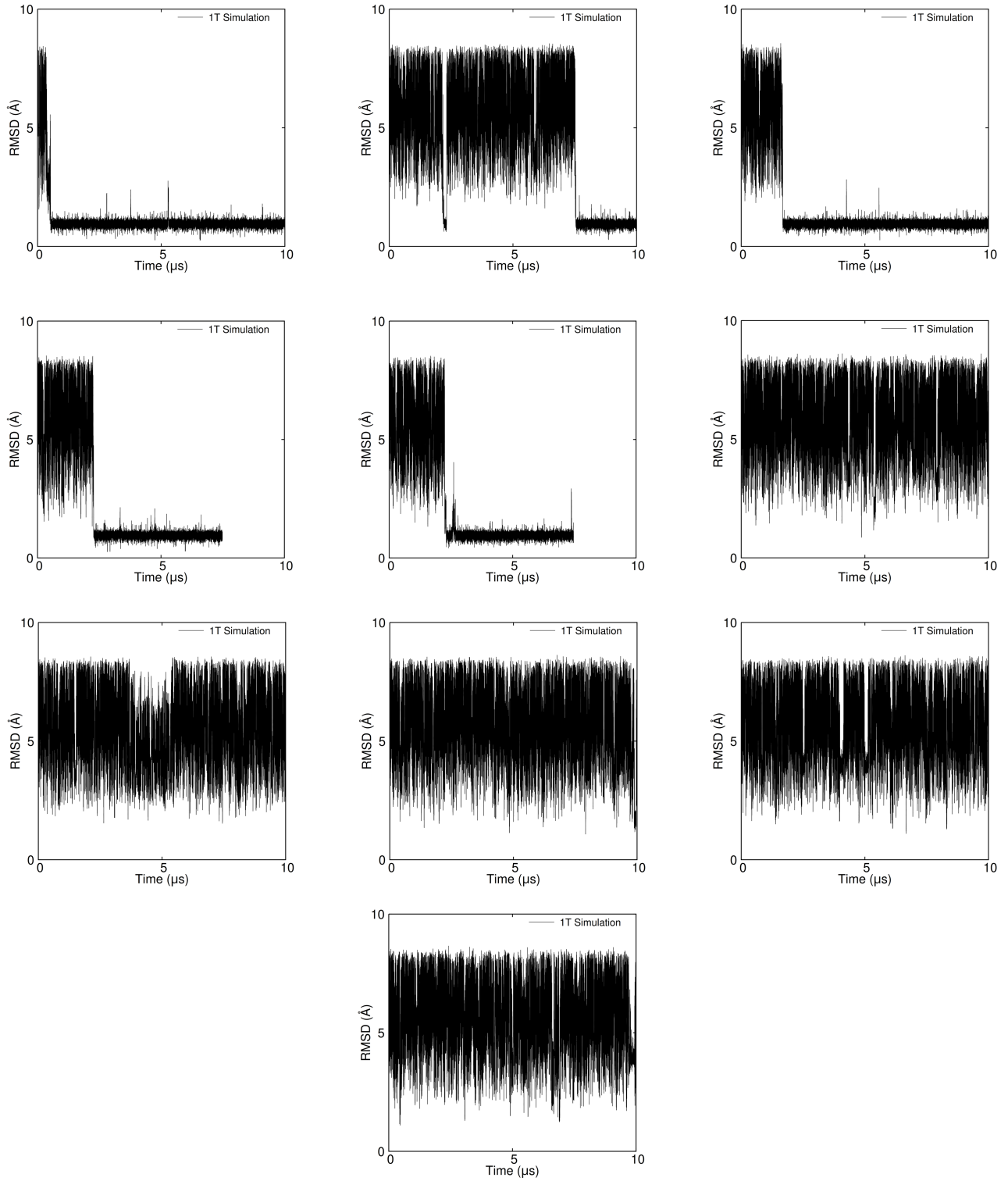
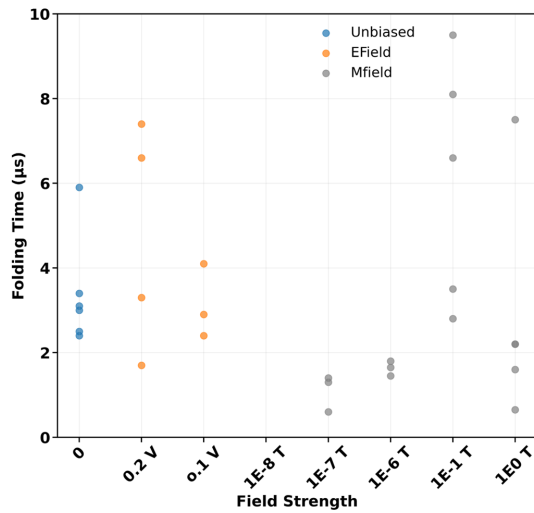


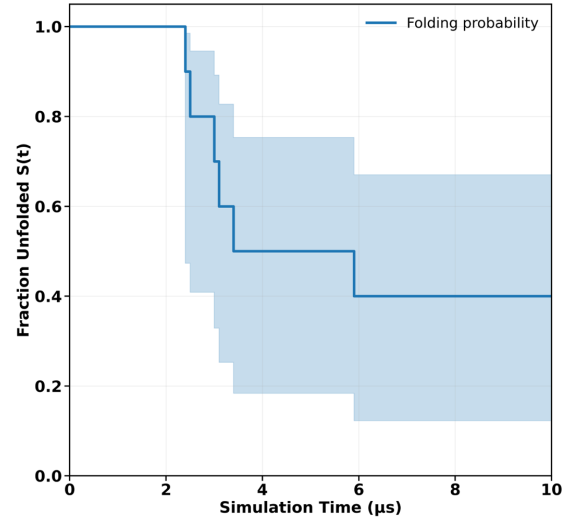
Abbildung 8: Wie in Abbildung 7, jedoch für eine Magnetfeldstärke von 1 T.

a) Chignolin Folding under different conditions

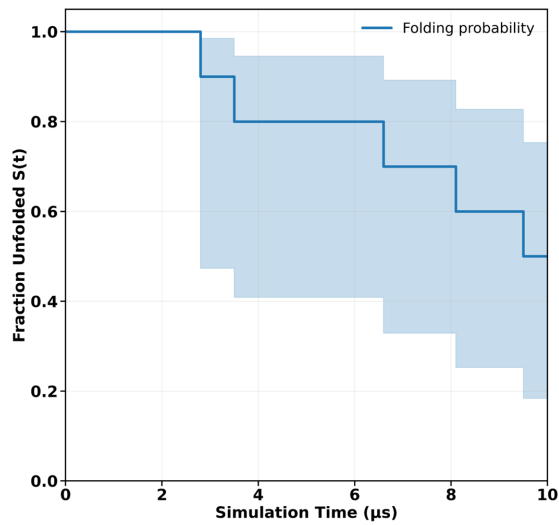


b)

Kaplan-Meier Survival Curve for 0 T



c) Kaplan-Meier Survival Curve for 0.1 T



d)

Kaplan-Meier Survival Curve for 1 T

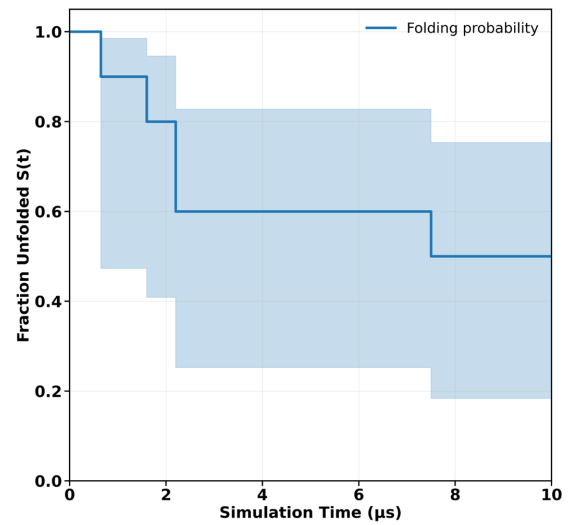


Abbildung 9: Visuelle Darstellung der in Tab. 3 aufgeführten Faltungszeiten für die verschiedenen Simulationsbedingungen. b) Mittelwert und Standardabweichung der Faltungsereignisse für die Simulationen ohne externe Felder, berechnet mit der Kaplan-Meier-Methode. Die Felder c) und d) zeigen die entsprechenden Größen für Simulationen mit Magnetfeldstärken von 0.1 T bzw. 1 T.

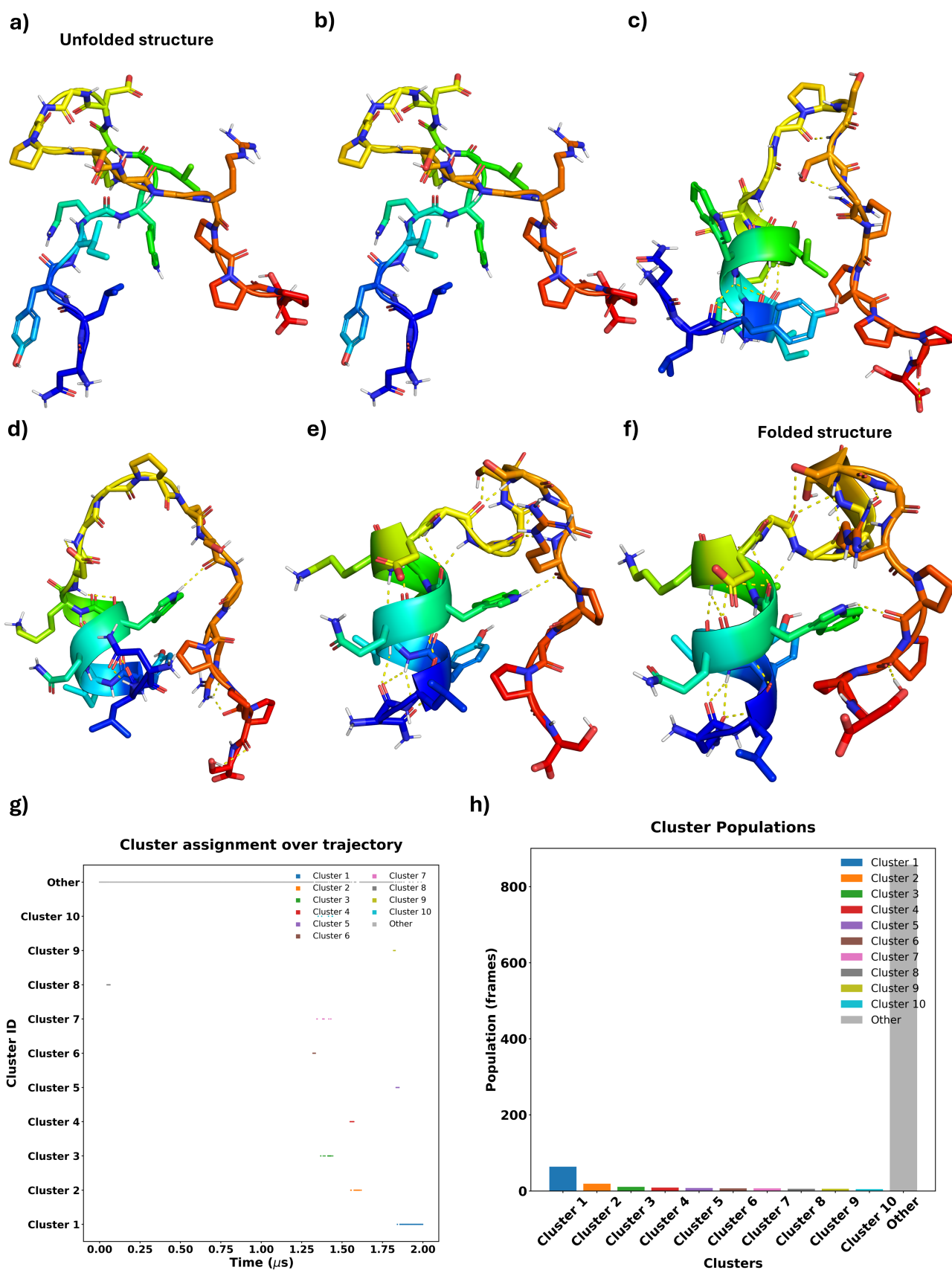


Abbildung 10: Eine Clusteranalyse der Trp-Cage-Faltung zeigte den detaillierten Faltungsweg, den Einfluss intramolekularer Wechselwirkungen auf den Faltungsmechanismus des Trp-Cage-Proteins sowie Einblicke in die verschiedenen Zwischenzustände und Übergänge, die das Miniprotein während des Übergangs von der ungefalteten zur gefalteten β -Haarnadelstruktur durchläuft.

7.5 Faltungsdynamik des Trp-Cage-Miniproteins

Zusätzlich zur Simulation der Faltung des mutierten Chignolin-Peptids untersuchten wir das Faltungsverhalten eines weiteren gut bekannten, schnell faltenden Proteins – des Trp-Cage-Miniproteins (PDB-Code 1L2Y). Das Trp-Cage-Miniprotein ist ein kleines, künstlich konstruiertes Protein, das aufgrund seiner Einfachheit und des gut charakterisierten Faltungswegs als Modellsystem zur Untersuchung von Protein-Faltungsprozessen dient. In früheren Studien wurde berichtet, dass sich das Trp-Cage-Miniprotein spontan und kooperativ innerhalb von etwa $4.0 \mu\text{s}$ unter Standardbedingungen in seine native Trp-Cage-Struktur faltet. Diese Zeitspanne ist im Vergleich zu anderen Proteinen relativ kurz und macht das System zu einem idealen Kandidaten, um den Einfluss äußerer Felder auf den Faltungsprozess zu untersuchen.

Zu Beginn dieses Projekts wurde daher parallel zum kleineren Chignolin-Peptid auch dieses Protein simuliert. Nachdem sich jedoch die erhebliche Problematik beim Sampling zeigte, konzentrierten wir uns – wie in der vorherigen Untersektion beschrieben – auf das mutierte Chignolin-Peptid. Dennoch berichten wir hier über die in den ersten Testläufen für das Trp-Cage-Protein gewonnenen Daten. Diese Simulationen wurden mit dem NAMD-Code durchgeführt, der sich für derart kleine Proteine als deutlich langsamer als GROMACS erwies. Daher wurde das Magnetfeld-Patch für GROMACS entwickelt und anschließend für die Chignolin-Simulationen eingesetzt, wodurch Simulationszeiten von bis zu $10 \mu\text{s}$ praktikabel wurden.

Die Faltungsdynamik des Trp-Cage-Proteins wurde anhand einer Reihe von feldfreien sowie unter Magnetfeldeinfluss durchgeführten MD-Simulationen bei 300 K untersucht, um den möglichen Einfluss äußerer Magnetfelder auf die Konformationskinetik zu bewerten. In Abwesenheit eines Feldes wurden zwei unabhängige $2 \mu\text{s}$ lange Trajektorien von ungefalteten Startkonfigurationen berechnet. Eine davon erreichte innerhalb des Simulationszeitraums die gefaltete Trp-Cage-Konformation, während die andere in einem teilweise kollabierten Zustand verblieb (Abbildung 10 und Abbildung 11). Bei einer Magnetfeldstärke von $1 \mu\text{T}$ wurde nur eine Simulation durchgeführt, in der nach $2 \mu\text{s}$ keine Faltung beobachtet wurde. Vier Trajektorien wurden mit einer Magnetfeldstärke von $0.1 \mu\text{T}$ bestimmt, von denen zwei innerhalb desselben Zeitfensters eine Faltung erreichten. Wie bereits in der vorherigen Untersektion diskutiert, ist die Datengrundlage für dieses System jedoch viel zu gering, um belastbare Schlussfolgerungen zu ziehen. Die hier gezeigten Daten wurden ausschließlich der Vollständigkeit halber aufgeführt.

7.6 Bemerkungen zu den Faltungssimulationen

Das breite Spektrum getesteter Bedingungen – von sehr schwachen bis hin zu relativ starken Magnetfeldern – führte zu keiner systematischen Änderung der Faltungszeiten. Das Hauptresultat dieser Arbeit ist, dass selbst für die hier untersuchten sehr kleinen Proteine keine zuverlässigen Faltungszeitverteilungen bestimmt werden konnten. Ein Teil des Problems liegt in der großen Streuung der Faltungszeiten und der starken Überlappung der Verteilungen der feldfreien und feldbeeinflussten Simulationen. Die Ähnlichkeit der Faltungszeiten zwischen Simulationen mit und ohne angelegtes Magnetfeld deutet darauf hin, dass die auf einzelne atomare Ladungen wirkenden Lorentz-Kräfte zu schwach sind, um die gesamte Konformationsdynamik des Peptids zu beeinflussen oder die dominanten thermischen und hydrophoben Triebkräfte der Faltung zu überlagern.

Gleichzeitig zeigte eine detaillierte Analyse einiger Trajektorien, dass – wie zu erwarten – die Ionen in der Simulationsbox deutlich stärker auf die Feldeffekte reagierten. In der Literatur werden beispielsweise der Einfluss der Ionenstärke auf die Proteinfaltung [94, 95] sowie salzinduzierte Änderungen der Faltungsfreienergie [96]

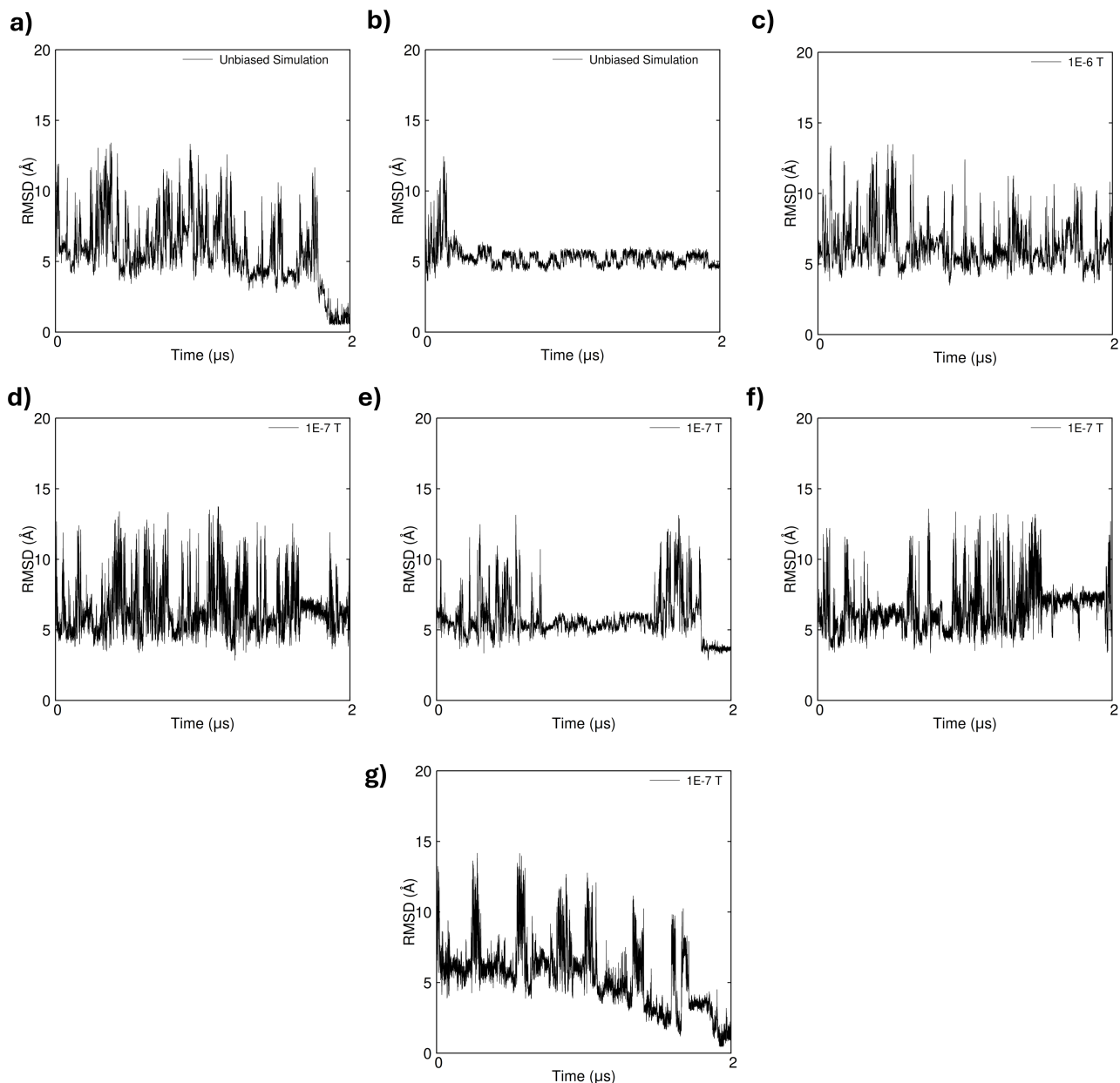


Abbildung 11: **Faltungs- und Entfaltungseignis des Trp-Cage-Miniproteins.** Die RMSD-Trajektorien wurden für die feldfreien (a–b) sowie die unter Magnetfeldern von $1\ \mu\text{T}$ (c) und $0.1\ \mu\text{T}$ (d–g) durchgeführten Simulationen in Bezug auf die Kristallstruktur mit dem PDB-Code 1L2Y berechnet.

diskutiert. Daher und in Abstimmung mit dem Projektbetreuer am Bundesamt für Strahlenschutz befasste sich dieses Projekt in Teilen auch mit dem Einfluss von Magnetfeldern auf die Bewegung von Ionen. Die daraus gewonnenen Ergebnisse können ebenfalls wertvolle Hinweise für den Bereich der Proteinfaltung liefern.

7.7 Bemerkungen zu Coarse-Grained-Simulationen

Die vorliegende Studie basiert vollständig auf atomistischen Molekuldynamik-Simulationen, bei denen die explizite Berücksichtigung der Lorentz-Kraft eine direkte Beschreibung der Magnetfeldeffekte auf geladene Teilchen ermöglicht. Die Zuverlässigkeit solcher Simulationen hängt jedoch grundlegend von der statistischen Qualität des Samplings und der physikalischen Relevanz des verwendeten Modells ab. In atomistischen Simulationen von Biomolekülen oder ionischen Systemen sind die Trajektorien typischerweise auf Zeiträume im

Mikro- bis Millisekundenbereich beschränkt, wodurch nur ein Teil der möglichen Konformationsübergänge erfasst wird. Daher muss die statistische Konvergenz anhand von Ensemblemittelwerten, Zustandspopulationen und Übergangswahrscheinlichkeiten überprüft werden, anstatt sich auf einzelne Trajektorien zu stützen. Mehrere feldfreie Simulationen – wie sie in der vorliegenden Arbeit für das Chignolin-Peptid durchgeführt wurden – ermöglichen eine Beurteilung der Reproduzierbarkeit von Faltungsereignissen und eine Schätzung der mittleren ersten Durchlaufzeiten (mean first-passage times) mit entsprechender statistischer Zuverlässigkeit.

Die statistische Interpretation von MD-Trajektorien basiert auf der ergodischen Hypothese, die besagt, dass Zeitmittelwerte entlang ausreichend langer Trajektorien den Ensemblemittelwerten entsprechen. In der Praxis ist die Erfüllung der Ergodizität jedoch schwierig, insbesondere für Systeme mit rauen freien Energieflächen, langsamen Relaxationsmodi oder seltenen Ereignissen wie Peptidfaltung oder Ionenassoziation. In solchen Fällen sind erweiterte Samplingmethoden oder Coarse-Grained-(CG)-Modelle unverzichtbar, um die zugängliche Zeitskala und Systemgröße zu erweitern. Das Coarse-Graining basiert darauf, Gruppen von Atomen durch effektive Wechselwirkungszentren oder „Beads“ zu repräsentieren, wodurch die Dimensionalität des Systems reduziert wird, während die wesentlichen strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften erhalten bleiben. Dieser Ansatz ermöglicht die Untersuchung mesoskaliger Prozesse wie Diffusion, Aggregation oder feld-induzierter Flüsse, die auf atomistischer Ebene rechnerisch kaum zugänglich wären.

Obwohl Coarse-Grained-(CG)-Simulationen, etwa auf Basis des MARTINI-Kraftfelds, leistungsfähige Werkzeuge zur Untersuchung größerer Systeme und längerer Zeitskalen darstellen, ist ihre Anwendung in Studien mit Magnetfeldern nach wie vor sehr anspruchsvoll. In CG-Modellen werden atomare Ladungen häufig zu neutralen oder schwach polaren Beads zusammengefasst, was zu einer gemittelten Beschreibung der Elektrostaten führt. Diese grobe Darstellung erschwert die Anwendung von Lorentz-artigen Kräften $q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, da die zugrundeliegende Ladungsverteilung und die entsprechenden magnetischen Wechselwirkungen nicht explizit erhalten bleiben. Darüber hinaus unterstützen Standard-CG-Frameworks in Softwarepaketen wie GROMACS oder OpenMM die Kopplung zwischen Magnetfeldern und coarse-grained Teilchen nicht nativ.

Die Implementierung einer physikalisch sinnvollen Magnetfeld-Wechselwirkung in CG-Simulationen würde daher eine Neudefinition der effektiven Bead-Ladungen und die Entwicklung neuer Kraftterme erfordern, die die Kopplung zwischen Geschwindigkeit und magnetischer Flussdichte berücksichtigen. Solche Erweiterungen sind derzeit nicht standardisiert und könnten die Übertragbarkeit von CG-Parametern, die für neutrale oder schwach polare Systeme kalibriert wurden, beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurden alle Magnetfeldsimulationen in dieser Arbeit auf atomistischer Ebene durchgeführt, bei der die individuellen ionischen und dipolaren Beiträge explizit behandelt werden können und die Lorentz-Kraft im Rahmen der Velocity-Verlet- und Langevin-Integrationsschemata korrekt berücksichtigt wird.

8 Ionen in gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldern: Theoretische Überlegungen

8.1 Kinetische Modelle für Ionentransport

Wie bereits in Abschnitt 5 angedeutet, führen Modelle des Ionentransports, die auf der Langevin-Gleichung basieren, zu Ergebnissen, welche hydrodynamische Phänomene nicht erfassen. Letztere sind jedoch entscheidend für durch Magnetfelder induzierte Effekte, was in makroskopischen magnetohydrodynamischen Systemen unmittelbar erkennbar ist [97]. Der Übergang von mikroskopischer Dynamik zu makroskopischer Hydrodynamik ist allerdings ein seit Langem bestehendes Problem und wurde erstmals in Hilberts sechstem Problem formuliert: „die strenge Theorie der Grenzübergänge, die vom atomistischen Standpunkt zu den Bewegungsgesetzen der Kontinua führen“. Im Fall verdünnter harter Kugelgase beschreibt die Boltzmann-Gleichung das mikroskopische Verhalten der Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen an einem bestimmten Punkt im Phasenraum zu finden. Für Details sei auf die gängigen Lehrbücher der Statistischen Mechanik verwiesen. Die Anwendung der Boltzmann-Gleichung wurde von Lanford [98] mathematisch gerechtfertigt; siehe Ref. [99] für mathematische Details und Ref. [100] für eine prägnante Übersicht. Im verdünnten Grenzfall führen hydrodynamische Grenzübergänge zu den Navier–Stokes-Gleichungen der Hydrodynamik – ein Standardvorgehen der Statistischen Mechanik, wie in vielen Lehrbüchern (z. B. [101]) beschrieben. Eine strenge mathematische Behandlung insbesondere für mehrere Ionenspezies und elektromagnetische Felder ist jedoch deutlich komplexer und in Ref. [102] beschrieben.

Während der Fall verdünnter Gase sowohl mathematisch als auch physikalisch gut verstanden ist, ist der Fall dichter Flüssigkeiten – etwa in biologischen Systemen – weit weniger geklärt. Die Gültigkeit der Boltzmann-Gleichung sowie ihrer hydrodynamischen Grenzformen ist Gegenstand aktueller Forschung [103–105]. Insbesondere der Bereich zwischen mikroskopischer und hydrodynamischer Skala, oft als *mesoskopisch* bezeichnet, erfordert möglicherweise phänomenologische Ansätze oder ein völlig anderes konzeptionelles Vorgehen, das über die Boltzmann-Gleichung und ihre Verallgemeinerungen hinausgeht [106]. Während diese Aspekte weit über den Rahmen dieses Projekts hinausgehen, soll dieser Abschnitt ein Gefühl für die Probleme vermitteln, die bei der Beschreibung ionischer Flüssigkeiten auf Basis der Boltzmann-Gleichung und ihrer hydrodynamischen Konsequenzen auftreten.

8.2 Hydrodynamische Grenzwerte für verdünnte harte Kugelgase

Die Boltzmann-Gleichung ist der Ausgangspunkt für die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, ein Teilchen mit Koordinaten $\mathbf{r}$ und Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ zur Zeit t zu finden. Für ionische Lösungen oder Plasmen besitzt man eine Wahrscheinlichkeitsdichte $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ für jede Ionenspezies i , und die entsprechende Boltzmann-Gleichung lautet:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f_i + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_c, \quad (22)$$

wobei $\mathbf{F}_i = q_i(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ die Lorentz-Kraft auf ein Ion mit Ladung q_i und Masse m_i ist und $(\partial f_i / \partial t)_c$ das Stoßintegral darstellt. Letzteres wird in Standardwerken wie [101] für den Fall harter Kugeln ausführlich behandelt. Die Verbindung zur Fokker–Planck-Gleichung, die der in Abschnitt 5 beschriebenen Langevin-Dynamik entspricht, wurde erstmals in Ref. [107] aufgezeigt. Für Flüssigkeiten sei insbesondere auf das Buch von Evans [108] verwiesen.

Durch Bildung der Geschwindigkeitsmomente von Gl. (22) erhält man makroskopische hydrodynamische Gleichungen. Das nullte Moment liefert die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u}_i) = 0, \quad (23)$$

wobei $\mathbf{u}_i$ die makroskopische Fluidgeschwindigkeit der Spezies i bezeichnet. Das erste Moment ergibt die Impulsgleichung:

$$m_i n_i \frac{D\mathbf{u}_i}{Dt} = q_i n_i (\mathbf{E} + \mathbf{u}_i \times \mathbf{B}) - \nabla p_i + \mathbf{R}_i, \quad (24)$$

wobei $\mathbf{R}_i$ den Impulsaustausch zwischen den Spezies beschreibt und p_i den Druck des Fluids i . In einem quasineutralen Elektrolyten gilt $\sum_i q_i n_i \approx 0$, und die kollisionsbedingte Kopplung zwischen positiven und negativen Ionen führt zu einer Ein-Flüssigkeits-Beschreibung.

Kontinuums-Gleichungen der Magnetohydrodynamik

Summiert man Gl. (24) über alle Spezies, ergibt sich die Impulsgleichung für das Gesamtfluid

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \eta \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (25)$$

wobei ρ die Massendichte, η die dynamische Viskosität und $\mathbf{J} = \sum_i q_i n_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u})$ die Gesamtstromdichte ist. Gleichung (25) ist die Navier-Stokes-Gleichung, erweitert um die Lorentz-Kraft $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$.

Kombiniert man diese mit den Maxwell-Gleichungen (im Niederfrequenzlimit, in dem Verschiebungsströme vernachlässigt werden),

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (26)$$

und verwendet das verallgemeinerte Ohmsche Gesetz,

$$\mathbf{J} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}), \quad (27)$$

erhält man das klassische MHD-System

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (28)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} + \eta \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times (\mathbf{u} \times \mathbf{B}) - \nabla \times (\eta_m \nabla \times \mathbf{B}), \quad (30)$$

wobei $\eta_m = 1/(\mu_0 \sigma)$ die magnetische Diffusivität ist.

Magnetohydrodynamische Kraft in ionischen Lösungen

Die magnetohydrodynamische Volumenkraft,

$$\mathbf{F}_{\text{MHD}} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B}, \quad (31)$$

ist der Kopplungsterm zwischen Elektromagnetismus und Hydrodynamik. Sind $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$ zueinander senkrecht, so erzeugt der Kreuzterm $\sigma \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ eine stationäre Strömung in Richtung $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$. In ionischen Lösungen wie Natriumchlorid in Wasser führt dies zu einem kohärenten Drift sowohl der Kationen als auch der Anionen, obwohl jede Spezies entgegengesetzte elektrische Kräfte erfährt. Dieser Mechanismus bildet die theoretische Grundlage der magnetohydrodynamischen (MHD) Antriebs- und Strömungskontrolle in Elektrolyten.

Im stationären Zustand, unter Vernachlässigung viskoser Terme, vereinfacht sich Gl. (25) zu

$$\nabla p = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B}, \quad (32)$$

welche die Druckverteilung mit der elektromagnetischen Antriebskraft verknüpft. Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ erfährt das Fluid eine gleichmäßige Volumenkraft $\sigma E B$ in Richtung $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$.

Damit schließen wir unsere kurzen Bemerkungen zur Magnetohydrodynamik für verdünnte Gase und Plasmen. Für weiterführende Details sei auf das Buch [75] und für Anwendungen auf Ref. [97] verwiesen. Das Ziel der nächsten Abschnitte ist es, ein intuitives Verständnis des *mesoskopischen* Regimes zu entwickeln, das die mikroskopischen kinetischen Gleichungen (Boltzmann) mit dem in diesem Abschnitt behandelten hydrodynamischen Grenzfall verbindet.

8.3 Kinetische Herleitung des Drude-Modells und der Relaxationszeiten

Als Modellsystem betrachten wir ein verdünntes Gas aus harten Kugeln, das aus zwei Spezies mit den Ladungen $\pm e$ besteht, wobei e die Elementarladung ist. Das System ist einem konstanten elektrischen Feld in y -Richtung und einem konstanten Magnetfeld in z -Richtung ausgesetzt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist dieses Modell aufgrund seiner Verdünntheit nicht in der Lage, reale Flüssigkeiten zu beschreiben. Darüber hinaus werden ausschließlich harte Kugelstöße berücksichtigt, keine Coulomb- oder andere Wechselwirkungen. Aufgrund des elektrischen Feldes werden die positiven und negativen Spezies in $\pm y$ -Richtung beschleunigt, während sie aufgrund des Magnetfeldes beide in die *gleiche* $+x$ -Richtung abgelenkt werden. Die Boltzmann-Gleichung (22) für die Verteilungsfunktion $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ der Spezies $i \in \{+, -\}$ kann geschrieben werden als

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_i + \frac{q_i}{m_i} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_i = \sum_j W_i(f_i, f_j). \quad (33)$$

Wir bezeichnen den Beitrag der Spezies j zum Stoßintegral der Spezies i mit $W_i(f_i, f_j)$. Im Allgemeinen nehmen wir unterschiedliche Massen $m_+ \neq m_-$ an. Als drastische Vereinfachung betrachten wir den stationären Fall $\frac{\partial f_i}{\partial t} = 0$ und homogene Verteilungen $\nabla_{\mathbf{r}} f_i = 0$. Letztere Vereinfachung blendet alle Beiträge zum Druck aus (siehe Gl. (24)), bleibt aber für unsere Betrachtung interessant. Wir verwenden den bekannten Ansatz

$$f_i = f_i^0 - \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{v} f_i^{(0)}, \quad (34)$$

wobei $\mathbf{A}_i$ vier unbekannte Größen $A_{+,x}, A_{-,x}, A_{+,y}, A_{-,y}$ darstellt und f_i^0 die Maxwell'sche Gleichgewichtsverteilung ist

$$f_i^0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m_i (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2k_B T} \right]. \quad (35)$$

Wir nehmen an, dass Temperatur T und Hintergrundgeschwindigkeit $\mathbf{u}$ weder orts- noch zeitabhängig sind, und setzen $\mathbf{u} = 0$. Das Stoßintegral verschwindet für Maxwell-Verteilungen (Gl. 35). Eine Entwicklung bis zur ersten Ordnung in f_i^0 ergibt

$$W_i(f_i, f_j) = \sum_j \nu_{ij} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \mathbf{v} f_i^0,$$

wobei ν_{ij} die Relaxationsfrequenz zwischen den Spezies i und j bezeichnet. Diese Vereinfachung des Stoßintegrals wird als *Relaxationszeit-Näherung* bezeichnet.

Setzt man nun Gl. 34 in Gl. 33 ein, unter den Annahmen $\nabla_{\mathbf{r}} = 0$ und $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, und berücksichtigt, dass $(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} = 0$, erhält man

$$-\frac{q_i}{kT} \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} - \frac{q_i}{m_i} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{A}_i + \frac{q_i}{kT} \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{v} \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} = \sum_j \nu_{ij} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \mathbf{v}, \quad (36)$$

wobei wir einen gemeinsamen Faktor f_i^0 bereits ausgelassen haben.

Wie in der kinetischen Theorie üblich [101, 109], wird der makroskopische Strom durch Projektion auf den Konfigurationsraum definiert, d. h. für die Spezies i

$$\mathbf{J}_i = \int d^3v q_i n_i \mathbf{v} f_i = \int d^3v q_i n_i \mathbf{v} (f_i^0 - \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{v} f_i^0) = -q_i n_i \frac{3kT}{m_i} \mathbf{A}_i. \quad (37)$$

Um Gleichungen für die unbekannten Größen $\mathbf{A}_i$ zu erhalten, projizieren wir Gl. 36, d. h. wir integrieren auf beiden Seiten über $\int d^3v f^0 \mathbf{v}$ und erhalten

$$\frac{q_i}{k_B T} \mathbf{E} + \boldsymbol{\Omega}_i \times \mathbf{A}_i = \sum_j \nu_{ij} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j), \quad (38)$$

wobei wir die Kurznotation $\boldsymbol{\Omega}_i = \frac{q_i}{m_i} \mathbf{B}$ verwenden. Im Folgenden setzen wir alle Relaxationsfrequenzen gleich, also $\nu_{ij} = \nu$ für alle i, j , wobei die Rechnung auch ohne diese Vereinfachung durchgeführt werden könnte. Wir definieren außerdem $\Omega_+ = \frac{q_+ B}{m_+}$ und $\Omega_- = \frac{q_- B}{m_-}$. Da die nichttriviale Dynamik in der x - y -Ebene stattfindet, ergibt sich ein System aus vier linearen Gleichungen

$$\begin{aligned} -\Omega_+ A_{+,y} &= \nu (A_{+,x} - A_{-,x}), \\ \Omega_+ A_{+,x} &= \nu (A_{+,y} - A_{-,y}) - \frac{q_+}{k_B T} E, \\ -\Omega_- A_{-,y} &= \nu (A_{-,x} - A_{+,x}), \\ \Omega_- A_{-,x} &= \nu (A_{-,y} - A_{+,y}) - \frac{q_-}{k_B T} E. \end{aligned} \quad (39)$$

Zur Vereinfachung der Notation verwenden wir die Definitionen

$$\kappa := \nu^2 \left(\frac{1}{\Omega_-} + \frac{1}{\Omega_+} \right), \quad (40)$$

sowie

$$\Gamma := \frac{\frac{\Omega_+}{\Omega_-} c_- - c_+}{\Omega_+ + \kappa (1 + \frac{\Omega_+}{\Omega_-})}, \quad c_+ := \frac{q_+}{k_B T} E, \quad c_- := \frac{q_-}{k_B T} E. \quad (41)$$

Mit $q_+ = e$ und $q_- = -e$ folgt daraus

$$J_x = 3k_B T e \left(\frac{n_+}{m_+} \left(\frac{\kappa}{\Omega_+} \Gamma + \frac{c_+}{\Omega_+} \right) + \frac{n_-}{m_-} \left(\frac{\kappa}{\Omega_-} \Gamma - \frac{c_-}{\Omega_-} \right) \right), \quad (42)$$

und für J_y erhält man

$$J_y = 3k_B T e \left(-\frac{n_+}{m_+} \left(-\frac{\nu}{\Omega_+} \Gamma \right) + \frac{n_-}{m_-} \left(\frac{\nu}{\Omega_-} \Gamma \right) \right). \quad (43)$$

Die Gleichungen (42) und (43) sind allgemeine Ausdrücke für ein Zwei-Spezies-Gas aus verdünnten harten Kugeln in konstanten, senkrecht zueinander stehenden elektrischen und magnetischen Feldern in der Relaxationszeit-Näherung, wobei $1/\nu$ die Relaxationszeit ist. Wir diskutieren zwei Spezialfälle zur Interpretation der Ergebnisse.

Stoßfreier Grenzfall: Dies bedeutet $\nu \rightarrow 0$, womit unmittelbar $\kappa = 0$ folgt. Aus Gl. 43 ergibt sich $J_y = 0$, da J_y proportional zu ν ist. Für den Strom in x -Richtung ergibt sich

$$J_x = 3k_B T e \left(\frac{n_+ c_+}{m_+ \Omega_+} - \frac{n_- c_-}{m_- \Omega_-} \right). \quad (44)$$

Im exakt symmetrischen Fall ($m_+ = m_-$) verschwindet dieser Ausdruck natürlich, da sich gleiche Mengen an $+$ - und $-$ -Ladungen, die sich in dieselbe Richtung bewegen, gegenseitig aufheben. Der partielle Strom jeder Spezies ist jedoch nicht null, z. B. für die $+$ -Spezies

$$J_x^+ = 3k_B T e \frac{n c_+}{m_+ \Omega_+} = 3ne \frac{E}{B}. \quad (45)$$

Dies lässt sich einfach interpretieren: Die Newton-Gleichungen lauten in diesem Fall

$$m \begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \end{pmatrix} = eB \begin{pmatrix} v_y \\ -v_x \end{pmatrix} + e \begin{pmatrix} 0 \\ E \end{pmatrix}, \quad (46)$$

was im stationären Zustand $v_y = 0$ und $v_x = \frac{E}{B}$ bedeutet. Dies ist der klassische Hall-Strom in x -Richtung – und in y -Richtung fließt kein Netto-Strom.

Teilchenströme im allgemeinen Fall: Abschließend interessieren wir uns für die *Gesamtanzahl der Teilchen*, die in x - bzw. y -Richtung fließen, unabhängig von ihrer Ladung. Dies bedeutet, dass wir die partiellen Ströme addieren. Für den Teilchenstrom J_x gilt also

$$J_x = -n_+ \frac{3kT}{m_+} A_{x,+} - n_- \frac{3kT}{m_-} A_{x,-}, \quad (47)$$

und analog für den y -Strom. Mit den Lösungen für $\mathbf{A}_i$ ergibt sich

$$J_x = 3kT \left(\frac{n_+}{m_+} \left(\frac{\kappa}{\Omega_+} \Gamma + \frac{c_+}{\Omega_+} \right) - \frac{n_-}{m_-} \left(\frac{\kappa}{\Omega_-} \Gamma - \frac{c_-}{\Omega_-} \right) \right), \quad (48)$$

und für J_y :

$$J_y = 3kT \left(\frac{n_+}{m_+} \left(\frac{\nu}{\Omega_+} \Gamma \right) - \frac{n_-}{m_-} \left(\frac{\nu}{\Omega_-} \Gamma \right) \right). \quad (49)$$

Die Definitionen von κ , Γ , $\Omega_{\pm}$ und $c_{\pm}$ bleiben unverändert.

Wir schreiben die Ströme nun in einer Form um, die aus dem Drude-Modell bekannt ist: Sei $m_- = \gamma m_+$, dann folgt $\Omega_- = -\frac{1}{\gamma} \Omega_+$, und man kann alles in „plus“-Größen ausdrücken, mit der Abkürzung $\tilde{\gamma} = 1 - \gamma$

$$\kappa = \frac{\nu^2}{\Omega_+} (1 - \gamma), \quad \Gamma = -\frac{c_+}{\Omega_+} \frac{\tilde{\gamma}}{1 + \left(\frac{\tilde{\gamma}\nu}{\Omega_+} \right)^2}. \quad (50)$$

Verwendet man dies in Gl. 48 für den Teilchenstrom in x -Richtung, so erhält man nach einigen algebraischen Umformungen

$$J_x = 3kT \frac{n_+}{m_+} \frac{c_+}{\Omega_+} \left[1 - \left(\frac{\nu}{\Omega_+} \right)^2 \frac{\tilde{\gamma}^2}{1 + \left(\frac{\tilde{\gamma}\nu}{\Omega_+} \right)^2} \right], \quad (51)$$

und analog für J_y . Dies stimmt mit dem stoßfreien Grenzfall überein: Für $\nu \rightarrow 0$ ergibt sich erneut E/B .

Schreibt man Gl. 51 weiter um, mit $c_+/\Omega_+ = \frac{m}{kT} \frac{E}{B}$ und $\nu/\Omega_+ = \frac{e}{m_+ \mu_+} \frac{m_+}{eB}$, wobei μ_+ die Beweglichkeit der $+$ -Spezies ist, so ergibt sich für den Teilchenstrom

$$J_x = 3n_+ \frac{E}{B} \left[\frac{(\mu_+ B)^2}{\tilde{\gamma}^2 + (\mu_+ B)^2} \right]. \quad (52)$$

Mathematisch gilt: Für $\mu_+ B \gg \tilde{\gamma}$ ist die Teilchengeschwindigkeit in Hall-Richtung E/B , also makroskopisch. Für $\mu_+ B \ll \tilde{\gamma}$ hingegen resultieren sehr kleine Geschwindigkeiten. Der Leser sollte diesen letzteren Grenzfall mit dem Ergebnis Gl. 8 aus Abschnitt 5 vergleichen. Interessanterweise enthält der Term $\mu_+ B$ die Relaxationszeit $\tau = 1/\nu$, d. h. $\mu_+ B = \frac{e\tau}{m} B$. Für Relaxationszeiten in der Größenordnung der inversen Kollisionsfrequenz von Wasser und Magnetfeldern im Tesla-Bereich gilt daher $\mu_+ B \ll \tilde{\gamma}$ ($\tilde{\gamma}$ ist typischerweise von der Größenordnung 1 für Elektrolyte). Im Gegensatz dazu gilt für typische Relaxationszeiten von Ionenflüssigkeiten ($\tau \approx 10^{-9} - 10^{-10}$ s) der Grenzfall $\mu_+ B \gg \tilde{\gamma}$.

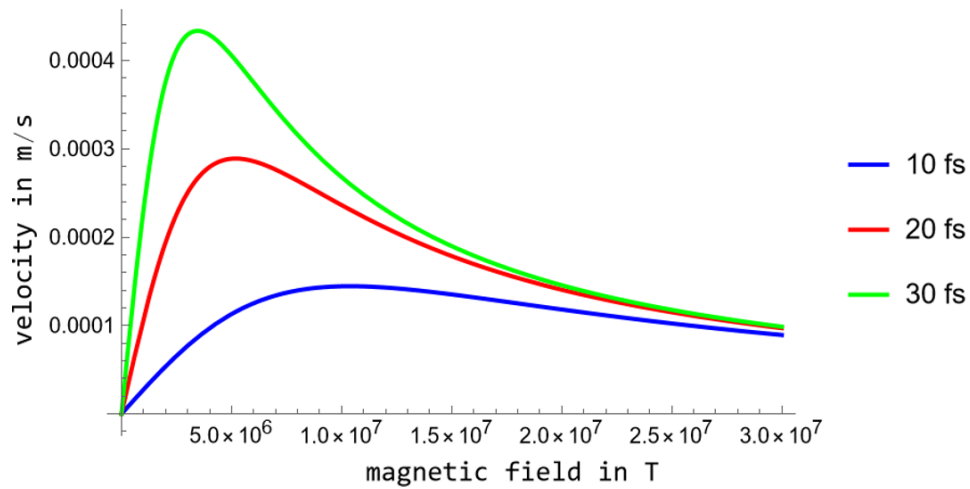


Abbildung 12: Teilchengeschwindigkeit für drei verschiedene, sehr kurze Relaxationszeiten. Beachte die Skala des Magnetfeldes auf der x -Achse: Nur bei sehr hohen Magnetfeldern ist die maximale Geschwindigkeit sichtbar.

Für sehr kurze Relaxationszeiten ist das Ergebnis Gl. 52 in Abbildung 12 für ein elektrisches Feld von 1000 V/m dargestellt. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten für lange Relaxationszeiten, wie sie typischerweise für die Ladungsrelaxation in Elektrolyten gelten, Gl. 52, in Abbildung 13 dargestellt.

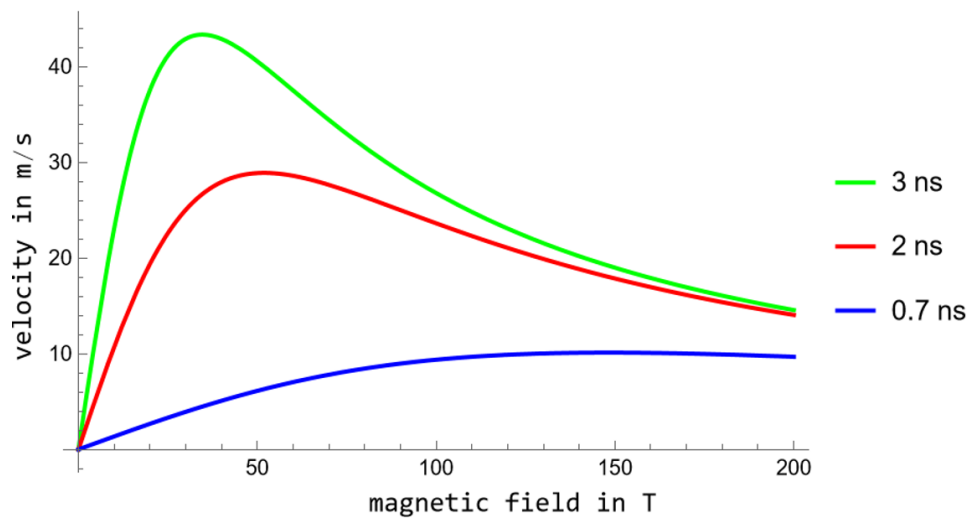


Abbildung 13: Teilchengeschwindigkeit für drei verschiedene lange Relaxationszeiten. Beachte erneut die Skala auf der x -Achse: Makroskopische Geschwindigkeiten werden bereits bei Magnetfeldern im Tesla-Bereich erreicht.

9 Ionen in gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldern: Molekulare Simulationen

9.1 Simulationsaufbau

Eine kubische Box aus flüssigem Wasser mit den Abmessungen von $4 \times 4 \times 4 \text{ nm}^3$ wurde konstruiert und mit den Programmen GROMACS, NAMD und OpenMM simuliert, um die Auswirkungen externer elektrischer und magnetischer Felder auf die Dynamik von Wasser im Volumen zu untersuchen. Wir wählten eine kubische Simulationsbox von $4 \times 4 \times 4 \text{ nm}^3$, um einen direkten Vergleich mit früheren Studien zu ermöglichen, die ähnliche Systemgrößen verwendet haben [110, 111]. Das Gesamtsystem bestand aus Wasser und 1 M KCl mit etwa 5500 Atomen. Zunächst wurde das System unter einem NVT-Ensemble unter Verwendung eines Berendsen-Thermostaten zur Stabilisierung der Temperatur äquilibriert, gefolgt von einer NPT-Äquilibration unter Einsatz des Berendsen-Thermostaten und -Barostaten, um die korrekte Dichte bei Umgebungsdruck zu erreichen. Das äquilibrierte NPT-System mit einer Boxgröße von $3.8 \times 3.8 \times 3.8 \text{ nm}^3$ diente anschließend als Ausgangsstruktur für die feldabhängigen Simulationen, die im NVT-Ensemble unter Verwendung der Nose-Hoover- und Langevin-Thermostaten durchgeführt wurden, wobei homogene elektrische und magnetische Felder in vorgegebenen Richtungen angelegt wurden. Alle anderen Simulationsparameter – einschließlich Thermostat, Barostat, Integrationszeitschritt, nichtbindender Cutoff und Behandlung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen – entsprachen jenen, die zuvor im Abschnitt zur Protein-Faltung ([Unterabschnitt 7.2](#)) beschrieben wurden.

Die Simulationen mit angelegtem elektrischem Feld wurden durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes entlang der z -Richtung durchgeführt, während die externen Magnetfelder entlang der x -Richtung der Box angelegt wurden. Die NVT-Simulationen mit elektrischem Feld wurden durch ein homogenes Feld $\vec{E}$ charakterisiert, das als Verhältnis der angelegten Spannung zur Boxlänge definiert ist, $E = V/L_z$, wobei L_z die Boxgröße in z -Richtung darstellt. Beispielsweise entspricht eine Simulation, die als 0.5 V bezeichnet wird, einem elektrischen Feld von $E = 0.5 \text{ V}/3.8 \text{ nm} = 0.132 \text{ V nm}^{-1}$. Diese Konvention erlaubt einen einfachen Vergleich feldabhängiger Phänomene zwischen unterschiedlichen Systemen und Boxgrößen. Im gesamten Text werden die Bezeichnungen „Simulation bei 0.5 V“ und „Simulation unter 0.132 V nm^{-1} “ synonym verwendet, um die Stärke des angelegten elektrischen Feldes zu beschreiben. Zur besseren Übersichtlichkeit und Konsistenz beziehen wir uns jedoch überwiegend auf die angelegte Spannung, die das entsprechende Feld erzeugt. Im Gegensatz zum elektrischen Feld wird die magnetische Feldstärke direkt in Tesla (T) angegeben und muss nicht durch die Boxgröße normiert werden, da die magnetische Flussdichte eine räumlich homogene Größe ist, die unabhängig von der Systemgröße bleibt. Alle Simulationen wurden mit einem Zeitschritt von 0.1 fs für Magnetfeldstärken bis zu 10^5 T durchgeführt, sofern nicht anders angegeben, unter Verwendung von GROMACS und NAMD.

Zusätzlich zu den Simulationen mit den MD-Programmen GROMACS und NAMD wurden Simulationen mit dem OpenMM-Paket durchgeführt, das eine hohe Flexibilität und GPU-Beschleunigung bietet [79]. Ein benutzerdefinierter Integrator wurde mithilfe des OpenMM-CustomIntegrator-Frameworks basierend auf dem Velocity-Verlet-Algorithmus implementiert, um magnetische Feldeffekte über die Lorentz-Kraft zu berücksichtigen (siehe Listing 1). Zur Aufrechterhaltung des thermischen Gleichgewichts wurde ein Langevin-Thermostat verwendet, der die Temperatur bei 300 K reguliert. Dieser Thermostat arbeitet, indem Teilchengeschwindigkeiten in regelmäßigen Abständen gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung neu zugewiesen werden und so Stöße mit einem externen Wärmereservoir nachahmt. Alle Simulationen wurden im kanonischen NVT-Ensemble durchgeführt. Ein sehr kleiner Zeitschritt von 0.01 fs wurde bei den meisten Simulationen gewählt, um numerische Stabilität zu gewährleisten, insbesondere bei hohen Magnetfeldstärken.

9.2 Analyse

Eine in dieser Arbeit untersuchte Eigenschaft war der Selbstdiffusionskoeffizient der Wassermoleküle und Ionen in Gegenwart eines Magnetfeldes. Der Selbstdiffusionskoeffizient kann als Steigung der mittleren qua-

dratischen Verschiebung (mean square displacement: MSD) als Funktion der Zeit bestimmt werden. Nach der Einstein-Relation ist der Diffusionskoeffizient D definiert als

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (53)$$

wobei d die Dimensionalität des Systems bezeichnet, $\mathbf{r}_i(t)$ den Ortsvektor des Teilchens i zur Zeit t und $\mathbf{r}_i(0)$ dessen Ausgangsposition. Das Symbol $\langle \cdot \rangle$ kennzeichnet das Ensemble-Mittel über alle betrachteten Teilchen und deren Trajektorien. In den nachfolgenden numerischen Untersuchungen wurden die MSD-Daten auf diese Weise gemittelt, und der Selbstdiffusionskoeffizient D wurde anschließend aus einer linearen Anpassung im Zeitintervall $2 \text{ ns} \leq t \leq 8 \text{ ns}$ bestimmt, um verrauschte Daten aufgrund unzureichender Statistik bei großen Verzögerungszeiten zu vermeiden.

Die Viskosität η von Wasser wurde ferner mithilfe der Green-Kubo-Gleichung berechnet:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt, \quad (54)$$

wobei $P_{\alpha\beta}(t)$ und $P_{\alpha\beta}(0)$ die außerdiagonalen Komponenten des Drucktensors zur Zeit t bzw. zum Zeitpunkt $t = 0$ darstellen. Die Viskosität von Wasser wurde durch Mittelung der Autokorrelationsfunktionen der außerdiagonalen Komponenten P_{xy} , P_{xz} und P_{yz} berechnet.

Darüber hinaus wurden MD-Simulationen mit angelegtem elektrischem Feld durchgeführt, um die Leitfähigkeit von 1 M KCl zu bestimmen, wobei ein homogenes externes elektrisches Feld E senkrecht zum Magnetfeld angelegt wurde. Das elektrische Feld wirkt auf alle geladenen Teilchen des Systems. Das resultierende Potential V ist gleich dem Produkt des angelegten elektrischen Feldes E und der Länge der Simulationsbox in Feldrichtung L_z , d. h. $V = E \cdot L_z$. Die Leitfähigkeit σ der Lösung wird dann aus $I/A = \sigma \cdot E$ bestimmt, wobei $A = L_z^2$ und I der Ionenstrom ist. Die Ionenströme wurden gemäß [112] durch den Ausdruck

$$I(t) = \frac{1}{L_z \Delta t} \sum_{i=1}^N q_i [z_i(t + \Delta t) - z_i(t)] \quad (55)$$

berechnet, wobei q_i und z_i die Ladung bzw. die z -Koordinate des Atoms i darstellen und Δt den Zeitschritt bezeichnet. Für die 1 M KCl-Systeme wurden jeweils drei 10 ns lange Feldsimulationen bei Spannungen von 0.5 V ($E = 0.132 \text{ V nm}^{-1}$), 1.0 V ($E = 0.263 \text{ V nm}^{-1}$), 5.0 V ($E = 1.316 \text{ V nm}^{-1}$) und 10.0 V ($E = 2.63 \text{ V nm}^{-1}$) durchgeführt.

9.3 Simulationen mit ausschließlich magnetischem Feld

Die Untersuchung des Einflusses magnetischer Felder wurde an einem sehr einfachen System, nämlich wässrigem KCl, durchgeführt. Kalium- und Chloridionen wurden aufgrund ihrer sehr ähnlichen Ionenmobilitäten gewählt. Eine häufig verwendete Lösung in biologischen Studien hat eine physiologische Konzentration von 0.15 M KCl. Das im Folgenden betrachtete System bestand jedoch aus Wasser und 1 M KCl mit etwa 5500 Atomen. Diese Zusammensetzung aus Kationen, Anionen und stark polaren Wassermolekülen macht das System zu einem idealen Kandidaten zur Untersuchung der Auswirkungen der Lorentz-Kraft. In dieser Studie wurden zwei gängige Wassermodelle, TIP3P und SPC/E, verwendet (Abbildung 14). Die Selbstdiffusion von Wasser ist eine der am häufigsten untersuchten Transporteigenschaften in MD-Simulationen. Die gewählte Methode zur Berechnung der Selbstdiffusion ist entscheidend für die Genauigkeit des Modells, wenn die Selbstdiffusion die Zielgröße ist. Beispielsweise hängt die Genauigkeit der Selbstdiffusionsmessung eng mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Wassermolekülen zusammen. Daher dient der berechnete Selbstdiffusionswert als Indikator für die Qualität der Wasser-Wasser-Wechselwirkungen. Mehrere Berichte in der Literatur zeigen, wie Magnetfelder die Wasserstoffbrückenbindung und den Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser verstärken oder schwächen können [20, 40, 44].

Unsere umfassende Studie zielt darauf ab, die Rolle des Magnetismus bei den Transporteigenschaften von Wasser zu demonstrieren (Abbildung 15). Mithilfe der Einstein-Gleichung wurden zunächst die Selbstdiffusionskoeffizienten (Gl. 53) für angelegte statische Magnetfeldstärken im Bereich von 10^{-9} T bis 10^5 T berechnet

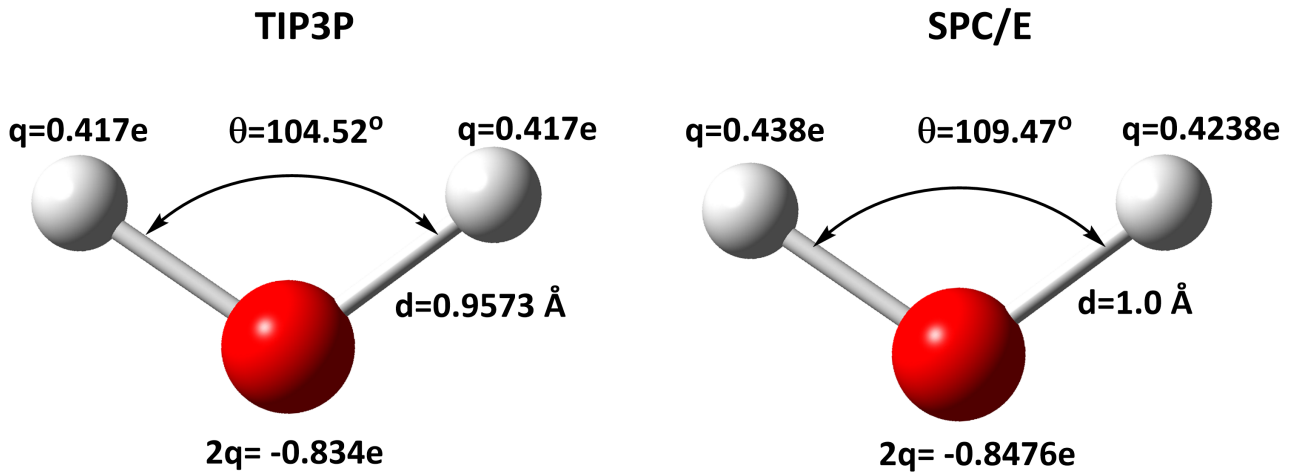


Abbildung 14: Strukturelle Details der in dieser Studie verwendeten TIP3P- und SPC/E-Wassermodele.

(Abbildung 15, Tabelle 4). Ein Thermostat beeinflusst die Bewegung der Wassermoleküle erheblich und führt häufig zu einer Unterschätzung des Selbstdiffusionswertes [113]. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser wurde unter Verwendung des Nose-Hoover- und des Langevin-Thermostaten im GROMACS-Code sowie mit dem Langevin-Thermostat im NAMD-Code berechnet. Der experimentelle Selbstdiffusionskoeffizient von reinem Wasser beträgt $D = 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Literaturwerte betragen $5.65 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für das TIP3P-Modell und $2.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für das SPC/E-Modell [114]. Dieser zu hohe Wert für das TIP3P-Modell ist in der Literatur gut bekannt. Die in dieser Arbeit berechneten Werte für die Selbstdiffusion stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Für TIP3P wurde mit dem Langevin-Thermostat ein Wert von etwa $5.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ erhalten, während der Nose-Hoover-Thermostat $6.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ergab. Der mit NAMD unter Verwendung des Langevin-Thermostaten berechnete Wert beträgt etwa $5.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Für das SPC/E-Wassermodele wurde ein Diffusionskoeffizient von etwa $2.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (GROMACS) bzw. $2.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (NAMD) gefunden. Ähnliche Werte wurden auch mit OpenMM erhalten. In der vorliegenden Studie konnte daher kein Magnetfeldeffekt auf den Selbstdiffusionskoeffizienten über einen weiten Bereich von Magnetfeldstärken festgestellt werden, was im Einklang mit Ref. [20] steht. Die Schwankungen in den ermittelten Diffusionskoeffizienten sind statistischer Natur. Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu früheren Berichten, die eine Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten mit zunehmender Magnetfeldstärke im Bereich von 1 T bis 10 T behaupteten [20, 40].

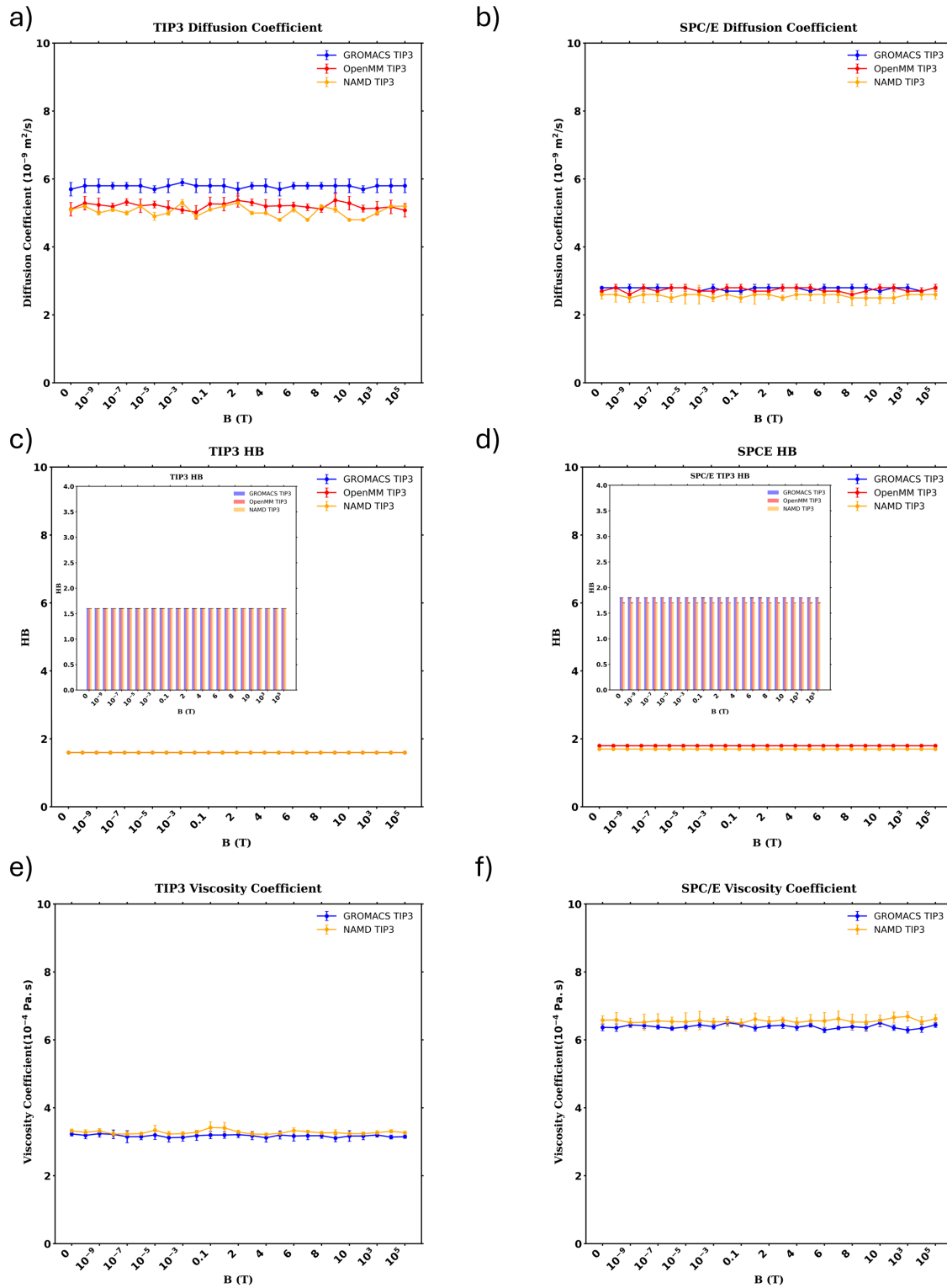


Abbildung 15: Selbstdiffusionskoeffizienten, Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen und Viskosität in flüssigem Wasser. a–b) Der berechnete Diffusionskoeffizient der TIP3P- und SPC/E-Wassermoleküle in Anwesenheit angelegter Magnetfelder, berechnet mit den Codes GROMACS, OpenMM und NAMD. c–d) Die mittlere Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül für die TIP3P- und SPC/E-Modelle als Funktion des angelegten Magnetfeldes. Ein Balkendiagramm derselben Daten ist im Inset dargestellt, um die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zu veranschaulichen, da diese für alle MD-Codes identisch ist. e–f) Die berechnete Scherviskosität für die TIP3P- und SPC/E-Wassermodelle.

Feldstärke (T)	TIP3P Selbstdiffusionskoeffizient			SPC/E Selbstdiffusionskoeffizient		
	GROMACS	NAMD	OpenMM	GROMACS	NAMD	OpenMM
0	5.7±0.2	5.1±0.1	5.11±0.2	2.8±0	2.6±0.1	2.7±0.1
1 x 10 ⁻¹⁰	5.8±0.2	5.2±0.1	5.29±0.2	2.8±0.1	2.6±0.2	2.8±0.1
1 x 10 ⁻⁹	5.8±0.2	5.0±0.1	5.24±0.2	2.8±0.1	2.5±0.1	2.6±0.1
1 x 10 ⁻⁸	5.8±0.1	5.1±0.1	5.19±0.1	2.8±0.1	2.6±0.2	2.8±0.1
1 x 10 ⁻⁷	5.8±0.1	5.0±0.1	5.32±0.1	2.8±0.1	2.6±0.2	2.7±0.1
1 x 10 ⁻⁶	5.8±0.2	5.2±0.0	5.21±0.2	2.8±0.1	2.5±0.1	2.8±0.1
1 x 10 ⁻⁵	5.7±0.1	4.9±0.1	5.25±0.1	2.8±0.1	2.6±0.3	2.8±0.1
1 x 10 ⁻⁴	5.8±0.2	5.0±0.1	5.16±0.2	2.7±0.1	2.6±0.3	2.7±0.1
1 x 10 ⁻³	5.9±0.1	5.3±0.1	5.09±0.1	2.8±0.1	2.5±0.1	2.7±0.1
1 x 10 ⁻²	5.8±0.2	4.9±0.1	5.02±0.2	2.7±0.1	2.6±0.1	2.8±0.1
1 x 10 ⁻¹	5.8±0.2	5.1±0.0	5.27±0.2	2.7±0.1	2.5±0.1	2.8±0.1
1 x 10 ⁰	5.8±0.2	5.2±0.0	5.26±0.2	2.8±0.1	2.6±0.3	2.7±0.1
2 x 10 ⁰	5.7±0.2	5.3±0.0	5.37±0.2	2.8±0.1	2.6±0.1	2.7±0.1
3 x 10 ⁰	5.8±0.1	5.0±0.0	5.31±0.1	2.8±0.1	2.5±0.1	2.8±0.1
4 x 10 ⁰	5.8±0.2	5.0±0.0	5.20±0.2	2.8±0.1	2.6±0.1	2.8±0.1
5 x 10 ⁰	5.7±0.2	4.8±0.0	5.21±0.2	2.7±0.1	2.6±0.2	2.8±0.1
6 x 10 ⁰	5.8±0.1	5.1±0.1	5.22±0.1	2.8±0.1	2.6±0.3	2.7±0.1
7 x 10 ⁰	5.8±0.1	4.8±0.0	5.17±0.1	2.8±0.0	2.6±0.2	2.7±0
8 x 10 ⁰	5.8±0.1	5.2±0.0	5.12±0.1	2.8±0.1	2.5±0.2	2.6±0.1
9 x 10 ⁰	5.8±0.2	5.1±0.1	5.38±0.2	2.8±0.1	2.5±0.2	2.7±0.1
1 x 10 ¹	5.8±0.2	4.8±0.0	5.29±0.2	2.7±0.1	2.5±0.2	2.8±0.1
1 x 10 ²	5.7±0.1	4.8±0.0	5.13±0.1	2.8±0.1	2.5±0.2	2.8±0.1
1 x 10 ³	5.8±0.2	5.0±0.1	5.14±0.2	2.8±0.1	2.6±0.1	2.7±0.1
1 x 10 ⁴	5.8±0.2	5.2±0.1	5.18±0.2	2.7±0.1	2.6±0.2	2.7±0.1
1 x 10 ⁵	5.8±0.2	5.2±0.0	5.08±0.2	2.8±0.1	2.6±0.1	2.8±0.1

Tabelle 4: Die Wirkung des Magnetfelds auf den Selbstdiffusionskoeffizienten D für die Wassermodele TIP3P und SPC/E, berechnet mit den Codes GROMACS, NAMD und OpenMM. Die Selbstdiffusionskoeffizienten werden als $D \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ dargestellt.

In Ref. [20] wurde ein Anstieg der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül mit zunehmender Magnetfeldstärke im Bereich von 1 T bis 10 T behauptet. Die Berechnung der mittleren Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül über zehn Simulationen zeigte jedoch einen konstanten Wert von 1.6 pro Wassermolekül für das TIP3P-Wassermode und einen Wert von 1.8 für das SPC/E-Wassermode unter Verwendung von GROMACS (Abbildung 15c-d). Ebenso betrug die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül 1.6 für TIP3P und 1.7 für das SPC/E-Wassermode bei Verwendung des NAMD-Codes. Für OpenMM stimmten die Werte mit denen von GROMACS überein. Die Standardabweichungen dieser Werte sind sehr klein, d. h. im Promillebereich.

Die Wasserstoffbrückenbindungen wurden nach der Definition berechnet, dass der Abstand zwischen Donor (D) und Akzeptor (A) kleiner als 3.5 Å und der Winkel $\angle \text{DAH}$ kleiner als 30° sein muss. Die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen ist während der MD-Simulationen sehr stabil und zeigt nur minimale Schwankungen. Wie aus den vorliegenden Ergebnissen über einen großen Bereich von Magnetfeldstärken ersichtlich ist, wird die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen nicht durch ein Magnetfeld beeinflusst – im

Gegensatz zu früheren widersprüchlichen Berichten.

Die Scherviskosität η wurde ebenfalls in Abhängigkeit von der Stärke eines angelegten Magnetfeldes berichtet, d. h. sie soll in Anwesenheit eines Magnetfeldes mit der Zeit zunehmen [16, 47, 48]. Für verschwindende Magnetfeldstärken zeigten diese Berichte, dass MD-Simulationen eine Scherviskosität von 3.2×10^{-4} Pa·s für TIP3P-Wassermoleküle und 6.5×10^{-4} Pa·s für SPC/E-Wassermoleküle ergeben [115]. Der experimentelle Wert bei einer Temperatur von 300 K beträgt 8.9×10^{-4} Pa·s. Die in der vorliegenden Arbeit auf Basis der MD-Simulationen erhaltenen Werte stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Abbildung 15e-f und Tabelle 5). Gleichzeitig zeigen sie – wie auch bei den zuvor genannten Eigenschaften – keinerlei Abhängigkeit von der Stärke des externen Magnetfeldes.

Feldstärke (T)	GROMACS TIP3P	GROMACS SPC/E	NAMD TIP3P	NAMD SPC/E
0	3.23 ± 0.10	6.37 ± 0.10	3.32 ± 0.06	6.58 ± 0.13
1 x 10 ⁻¹⁰	3.19 ± 0.17	6.36 ± 0.11	3.28 ± 0.08	6.59 ± 0.22
1 x 10 ⁻⁹	3.24 ± 0.17	6.44 ± 0.07	3.32 ± 0.07	6.51 ± 0.13
1 x 10 ⁻⁸	3.22 ± 0.22	6.42 ± 0.10	3.23 ± 0.07	6.52 ± 0.24
1 x 10 ⁻⁷	3.15 ± 0.31	6.38 ± 0.06	3.23 ± 0.07	6.56 ± 0.21
1 x 10 ⁻⁶	3.15 ± 0.15	6.34 ± 0.06	3.24 ± 0.05	6.54 ± 0.13
1 x 10 ⁻⁵	3.20 ± 0.21	6.38 ± 0.06	3.34 ± 0.14	6.53 ± 0.27
1 x 10 ⁻⁴	3.12 ± 0.22	6.44 ± 0.07	3.23 ± 0.08	6.57 ± 0.27
1 x 10 ⁻³	3.13 ± 0.19	6.39 ± 0.07	3.24 ± 0.06	6.53 ± 0.11
1 x 10 ⁻²	3.18 ± 0.24	6.51 ± 0.10	3.28 ± 0.06	6.54 ± 0.14
1 x 10 ⁻¹	3.20 ± 0.19	6.45 ± 0.06	3.42 ± 0.16	6.49 ± 0.13
1 x 10 ⁰	3.20 ± 0.16	6.35 ± 0.10	3.41 ± 0.15	6.61 ± 0.18
2 x 10 ⁰	3.21 ± 0.15	6.41 ± 0.07	3.29 ± 0.05	6.54 ± 0.14
3 x 10 ⁰	3.18 ± 0.21	6.43 ± 0.09	3.23 ± 0.06	6.59 ± 0.08
4 x 10 ⁰	3.12 ± 0.22	6.37 ± 0.09	3.22 ± 0.03	6.51 ± 0.14
5 x 10 ⁰	3.20 ± 0.20	6.43 ± 0.06	3.25 ± 0.04	6.56 ± 0.20
6 x 10 ⁰	3.17 ± 0.25	6.29 ± 0.08	3.33 ± 0.08	6.56 ± 0.25
7 x 10 ⁰	3.18 ± 0.20	6.35 ± 0.05	3.30 ± 0.02	6.62 ± 0.23
8 x 10 ⁰	3.18 ± 0.13	6.39 ± 0.10	3.26 ± 0.05	6.53 ± 0.23
9 x 10 ⁰	3.11 ± 0.20	6.36 ± 0.10	3.27 ± 0.09	6.52 ± 0.22
1 x 10 ¹	3.17 ± 0.27	6.50 ± 0.11	3.24 ± 0.04	6.57 ± 0.16
1 x 10 ²	3.17 ± 0.19	6.36 ± 0.08	3.24 ± 0.03	6.66 ± 0.16
1 x 10 ³	3.20 ± 0.10	6.29 ± 0.09	3.27 ± 0.06	6.69 ± 0.14
1 x 10 ⁴	3.14 ± 0.09	6.34 ± 0.12	3.31 ± 0.05	6.53 ± 0.15
1 x 10 ⁵	3.15 ± 0.08	6.44 ± 0.07	3.27 ± 0.04	6.62 ± 0.13

Tabelle 5: Der Einfluss des statischen Magnetfeldes auf die Scherviskosität η für die Wassermoleküle TIP3P und SPC/E, berechnet mit GROMACS und NAMD. Die Scherviskosität wird angegeben als $\eta \times 10^{-4}$ Pa·s.

9.4 Simulationen mit elektrischen und magnetischen Feldern

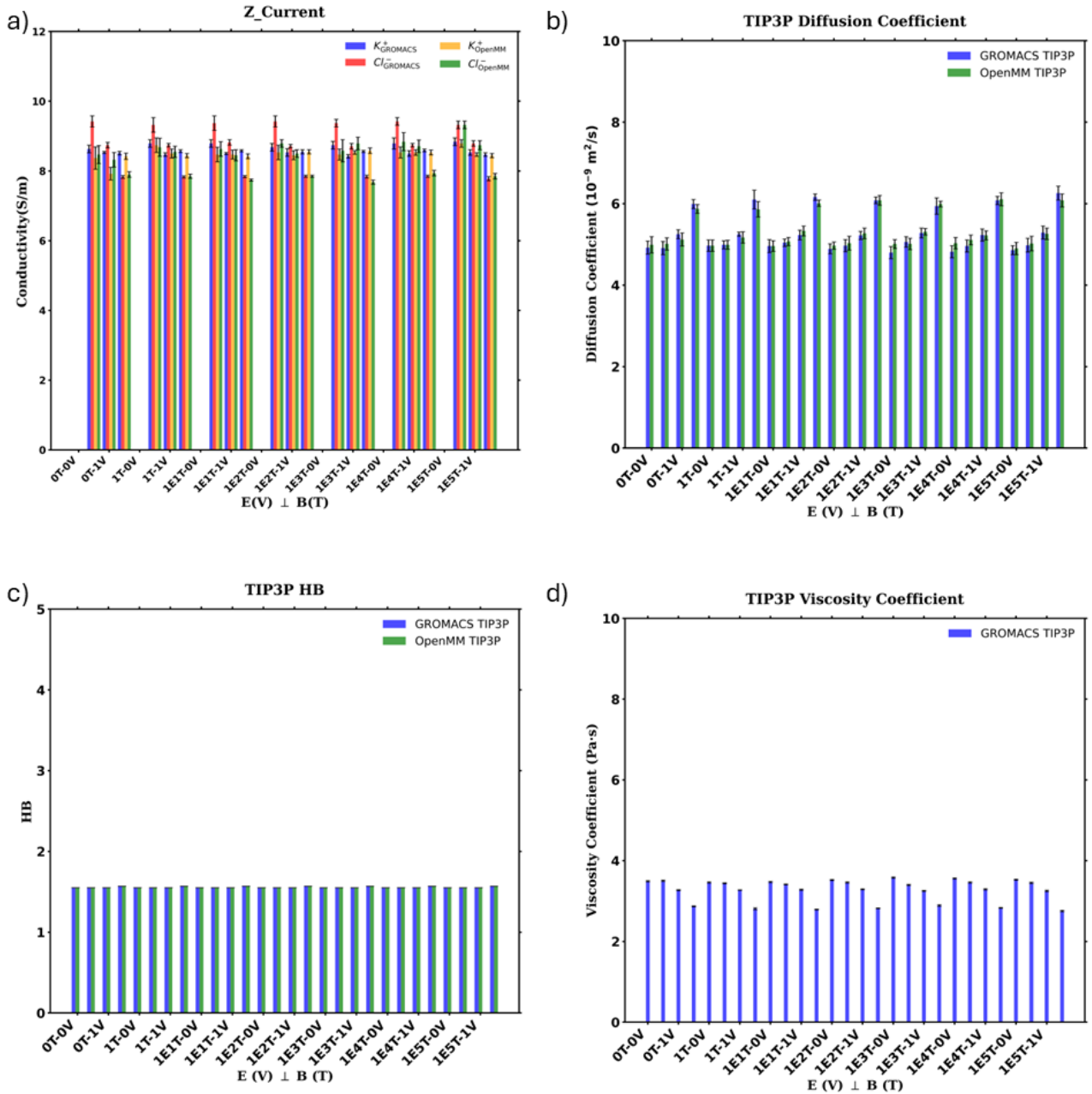


Abbildung 16: Physikalische Eigenschaften von Ionen und TIP3P-Wassermolekülen in Anwesenheit einer 1 molaren KCl-Lösung unter gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. a) Ionische Ströme der K^+ - und Cl^- -Ionen. b) Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers. c) Durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül. d) Scherviskosität der TIP3P-Wassermoleküle.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss gekreuzter statischer elektrischer und magnetischer Felder auf das TIP3P-Wasser in Anwesenheit einer 1 M KCl-Lösung untersucht. Der mithilfe von Gl. 55 berechnete ionische Strom zeigte erwartungsgemäß eine Tendenz von sehr hohen zu niedrigen Ionenströmen in Anwesenheit eines stark angelegten elektrischen Feldes. Die Berechnungen wurden entweder mit einer Zeitschrittweite von 1.0 fs bei niedrigen Feldstärken oder mit 0.1 fs bei hohen Feldstärken durchgeführt.

Der berechnete Diffusionskoeffizient und die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül

zeigten einen abnehmenden Trend, wohingegen die Scherviskosität mit zunehmender elektrischer Feldstärke anstieg (Abbildung 16 und Tabellen 6–7). Bezüglich der magnetischen Feldstärke konnte hingegen kein klarer Trend festgestellt werden. Ein Effekt des Magnetfeldes wurde in diesen Fällen nicht beobachtet, da die Kraftkomponente aus dem angelegten Magnetfeld um den Faktor 10^2 kleiner war bei einem Magnetfeld von 10^5 T und um den Faktor 10^7 kleiner bei einem Magnetfeld von 1 T (Tabelle 8).

Wir haben unsere numerische Studie weiter ausgedehnt, um die Auswirkungen von Magnetfeldern in Kombination mit einem senkrecht dazu angelegten elektrischen Feld auf eine 1 M KCl-Lösung über einen längeren Zeitraum von bis zu $20 \mu\text{s}$ zu untersuchen. Hierfür wurde der V-Rescale-Thermostat unter Verwendung des GROMACS-Simulationspakets eingesetzt. Konkret wurde ein Magnetfeld von 10^3 T entlang der x -Richtung und elektrische Felder von 0.1 V bzw. 1.0 V entlang der z -Richtung angelegt. Nach theoretischen Vorhersagen sollten sich Ionen in Anwesenheit sowohl eines elektrischen als auch eines magnetischen Feldes entlang der Achse bewegen, die senkrecht zu beiden Feldern steht. Daher wird erwartet, dass sich bei einem Magnetfeld entlang der x -Achse und einem elektrischen Feld entlang der z -Achse die Ionen im Vakuum entlang der y -Achse bewegen. Unsere Simulationen zeigen jedoch, dass sich die Ionen überwiegend entlang der z -Richtung bewegen, wie in Abbildung 17 dargestellt. Die beiden in dieser Abbildung gezeigten Simulationen weisen jedoch sehr unterschiedliche Trends auf, was darauf hindeutet, dass trotz der Länge der beiden Simulationen noch keine ausreichende statistische Abtastung erreicht wurde. Wir zeigen diese Ergebnisse hier, um die Problematik zu verdeutlichen, mit der man konfrontiert ist, wenn man versucht, magnetische Feldeffekte selbst bei sehr hohen Feldstärken zu beobachten.

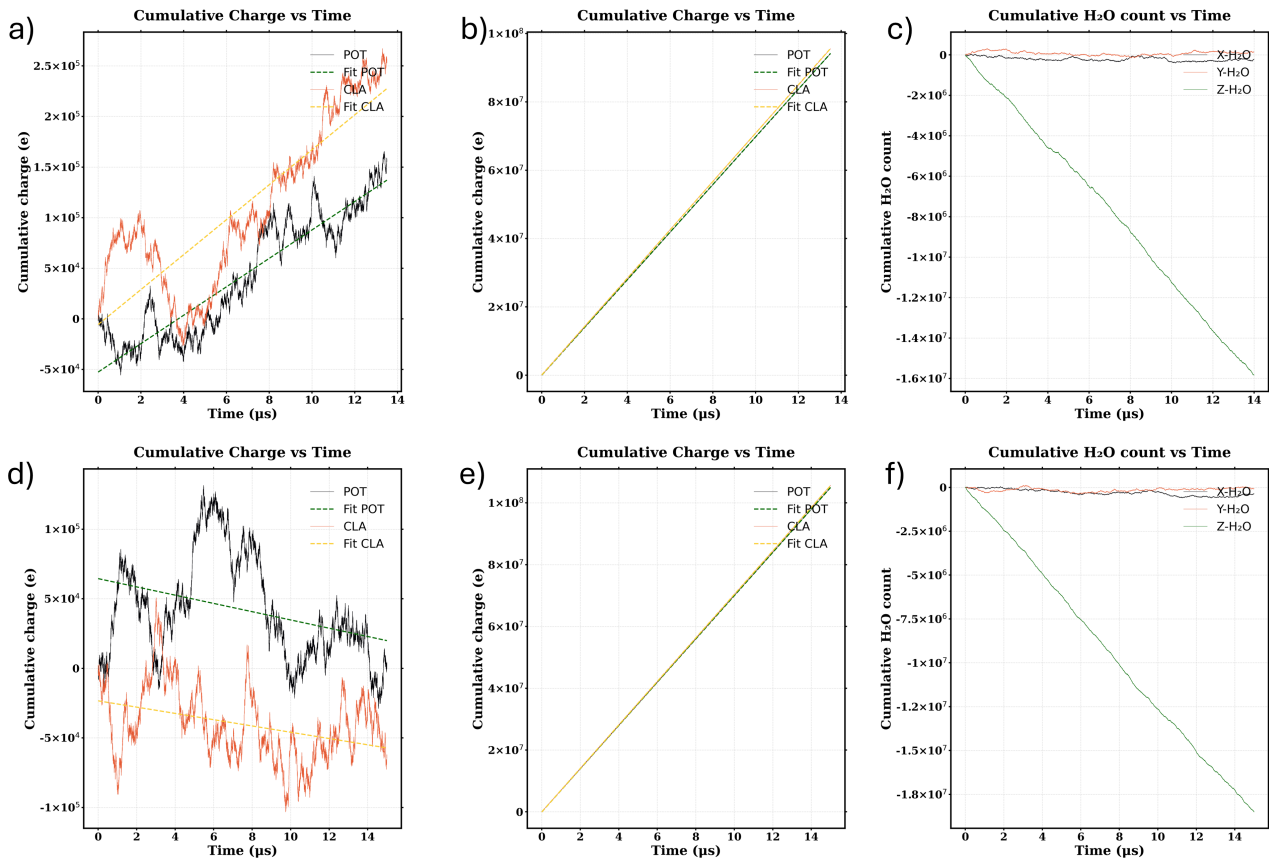


Abbildung 17: Langzeitsimulationen unter gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Der kumulative Stromfluss der K^+ - und Cl^- -Ionen in einem Magnetfeld von 10^3 T entlang der x -Achse und einem elektrischen Feld von 0.1 V ($E = 0.0263 \text{ V nm}^{-1}$) in der z -Richtung (erste Simulation). a) Ionischer Fluss in y -Richtung. b) Ionischer Fluss in z -Richtung. c) Gesamter Wasserfluss in den drei Raumrichtungen. d–f) Entsprechende Größen für eine zweite Simulation zur Darstellung der großen Unsicherheit in den Daten.

B(T) ⊥ E(V)	I_{K^+} (nA)	std $_{K^+}$	I_{Cl^-} (nA)	std $_{Cl^-}$
10 ⁵ T-10V	554.5	1.4	498.5	0.6
10 ⁵ T-5V	161	0.9	147.8	1.2
10 ⁵ T-1V	32.4	0.3	33.4	0.3
10 ⁵ T-0.5V	16.8	0.2	17.7	0.2
10 ⁵ T-0V	0.2	0.2	-0.1	0.4
10 ⁴ T-10V	557.1	1.1	502.0	1.4
10 ⁴ T-5V	163.2	0.8	149.1	0.6
10 ⁴ T-1V	32.3	0.3	33.2	0.2
10 ⁴ T-0.5V	16.7	0.3	17.9	0.2
10 ⁴ T-0V	0.1	0.2	-0.3	0.3
10 ³ T-10V	555.6	0.4	500.9	1.3
10 ³ T-5V	162.6	0.6	149.0	0.7
10 ³ T-1V	32	0.2	33.1	0.3
10 ³ T-0.5V	16.6	0.2	17.8	0.2
10 ³ T-0V	-0.1	0.2	0.0	0.3
10 ² T-10V	554.7	1.3	500.0	1.1
10 ² T-5V	162.4	1.1	149.1	0.6
10 ² T-1V	32.4	0.4	33.1	0.2
10 ² T-0.5V	16.5	0.2	17.9	0.3
10 ² T-0V	0.1	0.2	-0.3	0.2
10 ¹ T-10V	554.7	1.6	499.2	1.2
10 ¹ T-5V	163	0.5	149.0	0.5
10 ¹ T-1V	32.3	0.1	33.5	0.3
10 ¹ T-0.5V	16.7	0.2	17.8	0.4
10 ¹ T-0V	0.2	0.4	0.0	0.1
1 T-10V	554.7	1.6	500.0	1.9
1 T-5V	162.8	0.8	148.8	0.6
1 T-1V	32.2	0.2	33.2	0.2
1 T-0.5V	16.7	0.2	17.7	0.4
1 T-0V	0	0.2	-0.1	0.2
0T-10V	555.1	2.5	501.6	1.4
0T-5V	161.7	0.9	148.8	0.7
0T-1V	32.4	0.1	33.2	0.3
0T-0.5V	16.4	0.2	17.9	0.3
0T-0V	0.2	0.1	0.1	0.3

Tabelle 6: Ionenströme und ihre Standardabweichung (std) für eine 1-molare KCl-Lösung. Alle Berechnungen wurden mit einem Zeitschritt von 0.1 fs durchgeführt.

$B(T) \perp E(V)$	$D \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	HB/Wassermolekül	$\eta \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
10^5 T-10V	6.94 ± 0.15	1.60	2.48 ± 0.01
10^5 T-5V	6.26 ± 0.17	1.57	2.75 ± 0.02
10^5 T-1V	5.29 ± 0.16	1.55	3.25 ± 0.02
10^5 T-0.5V	4.98 ± 0.17	1.55	3.45 ± 0.02
10^5 T-0V	4.86 ± 0.11	1.55	3.53 ± 0.01
10^4 T-10V	6.61 ± 0.27	1.60	2.60 ± 0.03
10^4 T-5V	6.08 ± 0.10	1.57	2.83 ± 0.01
10^4 T-1V	5.23 ± 0.15	1.55	3.29 ± 0.01
10^4 T-0.5V	4.96 ± 0.15	1.55	3.46 ± 0.01
10^4 T-0V	4.82 ± 0.15	1.55	3.56 ± 0.01
10^3 T-10V	6.69 ± 0.12	1.60	2.57 ± 0.01
10^3 T-5V	5.94 ± 0.20	1.57	2.89 ± 0.02
10^3 T-1V	5.28 ± 0.12	1.55	3.25 ± 0.01
10^3 T-0.5V	5.06 ± 0.13	1.55	3.40 ± 0.01
10^3 T-0V	4.80 ± 0.15	1.55	3.58 ± 0.01
10^2 T-10V	6.72 ± 0.17	1.60	2.56 ± 0.02
10^2 T-5V	6.08 ± 0.08	1.57	2.82 ± 0.01
10^2 T-1V	5.22 ± 0.10	1.55	3.29 ± 0.01
10^2 T-0.5V	4.97 ± 0.15	1.55	3.46 ± 0.01
10^2 T-0V	4.89 ± 0.12	1.55	3.52 ± 0.01
10^1 T-10V	6.67 ± 0.16	1.60	2.58 ± 0.02
10^1 T-5V	6.16 ± 0.08	1.57	2.79 ± 0.01
10^1 T-1V	5.23 ± 0.12	1.55	3.28 ± 0.01
10^1 T-0.5V	5.04 ± 0.09	1.55	3.41 ± 0.01
10^1 T-0V	4.96 ± 0.16	1.55	3.47 ± 0.02
1 T-10V	6.81 ± 0.18	1.60	2.52 ± 0.02
1 T-5V	6.10 ± 0.23	1.57	2.81 ± 0.02
1 T-1V	5.25 ± 0.05	1.55	3.27 ± 0.01
1 T-0.5V	4.99 ± 0.10	1.55	3.44 ± 0.01
1 T-0V	4.97 ± 0.14	1.55	3.46 ± 0.01
0T-10V	6.56 ± 0.14	1.60	2.62 ± 0.01
0T-5V	5.99 ± 0.11	1.57	2.87 ± 0.01
0T-1V	5.25 ± 0.11	1.55	3.27 ± 0.01
0T-0.5V	4.91 ± 0.16	1.55	3.50 ± 0.02
0T-0V	4.92 ± 0.16	1.55	3.49 ± 0.02

Tabelle 7: Einfluss gekreuzter magnetischer und elektrischer Felder auf den Diffusionskoeffizienten D , die Scherviskosität η und die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen (HB) des TIP3P-Wassersmodells, berechnet mit dem GROMACS-Code. Die Standardabweichung der letztgenannten Größe liegt im Promillebereich und wird hier nicht dargestellt. Die Scherviskosität η wird als $\eta \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ angegeben. Alle Berechnungen wurden mit einem Zeitschritt von 0.1 fs durchgeführt.

		V s/m ²	V/m	C · V/m (N)	C · V/m (N)	C · V/m (N)
B(T) ⊥ E(V)	E (V/m)	B (T)	B · v	q · E	q · B · v	F=(q · E+q · v · B)
10 ⁵ T-10V	2.63E+09	10 ⁵	6.02E+07	4.22E-10	9.65E-12	4.31E-10
10 ⁵ T-5V	1.32E+09	10 ⁵	4.50E+07	2.11E-10	7.21E-12	2.18E-10
10 ⁵ T-1V	2.63E+08	10 ⁵	4.29E+07	4.22E-11	6.87E-12	4.90E-11
10 ⁵ T-0.5V	1.32E+08	10 ⁵	4.11E+07	2.11E-11	6.59E-12	2.77E-11
10 ⁴ T-10V	2.63E+09	10 ⁴	5.90E+06	4.22E-10	9.45E-13	4.23E-10
10 ⁴ T-5V	1.32E+09	10 ⁴	4.37E+06	2.11E-10	7.00E-13	2.12E-10
10 ⁴ T-1V	2.63E+08	10 ⁴	4.16E+06	4.22E-11	6.66E-13	4.28E-11
10 ⁴ T-0.5V	1.32E+08	10 ⁴	4.28E+06	2.11E-11	6.86E-13	2.18E-11
10 ³ T-10V	2.63E+09	10 ³	5.71E+05	4.22E-10	9.14E-14	4.22E-10
10 ³ T-5V	1.32E+09	10 ³	4.42E+05	2.11E-10	7.08E-14	2.11E-10
10 ³ T-1V	2.63E+08	10 ³	4.35E+05	4.22E-11	6.97E-14	4.22E-11
10 ³ T-0.5V	1.32E+08	10 ³	4.24E+05	2.11E-11	6.80E-14	2.11E-11
10 ² T-10V	2.63E+09	10 ²	6.02E+04	4.22E-10	9.64E-15	4.22E-10
10 ² T-5V	1.32E+09	10 ²	4.42E+04	2.11E-10	7.08E-15	2.11E-10
10 ² T-1V	2.63E+08	10 ²	4.23E+04	4.22E-11	6.77E-15	4.22E-11
10 ² T-0.5V	1.32E+08	10 ²	4.30E+04	2.11E-11	6.89E-15	2.11E-11
10 ¹ T-10V	2.63E+09	10 ¹	5.70E+03	4.22E-10	9.13E-16	4.22E-10
10 ¹ T-5V	1.32E+09	10 ¹	4.51E+03	2.11E-10	7.23E-16	2.11E-10
10 ¹ T-1V	2.63E+08	10 ¹	4.38E+03	4.22E-11	7.02E-16	4.22E-11
10 ¹ T-0.5V	1.32E+08	10 ¹	4.32E+03	2.11E-11	6.93E-16	2.11E-11
1 T-10V	2.63E+09	1	5.82E+02	4.22E-10	9.33E-17	4.22E-10
1 T-5V	1.32E+09	1	4.48E+02	2.11E-10	7.18E-17	2.11E-10
1 T-1V	2.63E+08	1	4.19E+02	4.22E-11	6.71E-17	4.22E-11
1 T-0.5V	1.32E+08	1	4.14E+02	2.11E-11	6.63E-17	2.11E-11
0T-10V	2.63E+09	0	0.00E+00	4.22E-10	0.00E+00	4.22E-10
0T-5V	1.32E+09	0	0.00E+00	2.11E-10	0.00E+00	2.11E-10
0T-1V	2.63E+08	0	0.00E+00	4.22E-11	0.00E+00	4.22E-11
0T-0.5V	1.32E+08	0	0.00E+00	2.11E-11	0.00E+00	2.11E-11

Tabelle 8: Kraft, die auf die Ionen entlang der z -Achse (Richtung des angelegten elektrischen Feldes) ausgeübt wird.

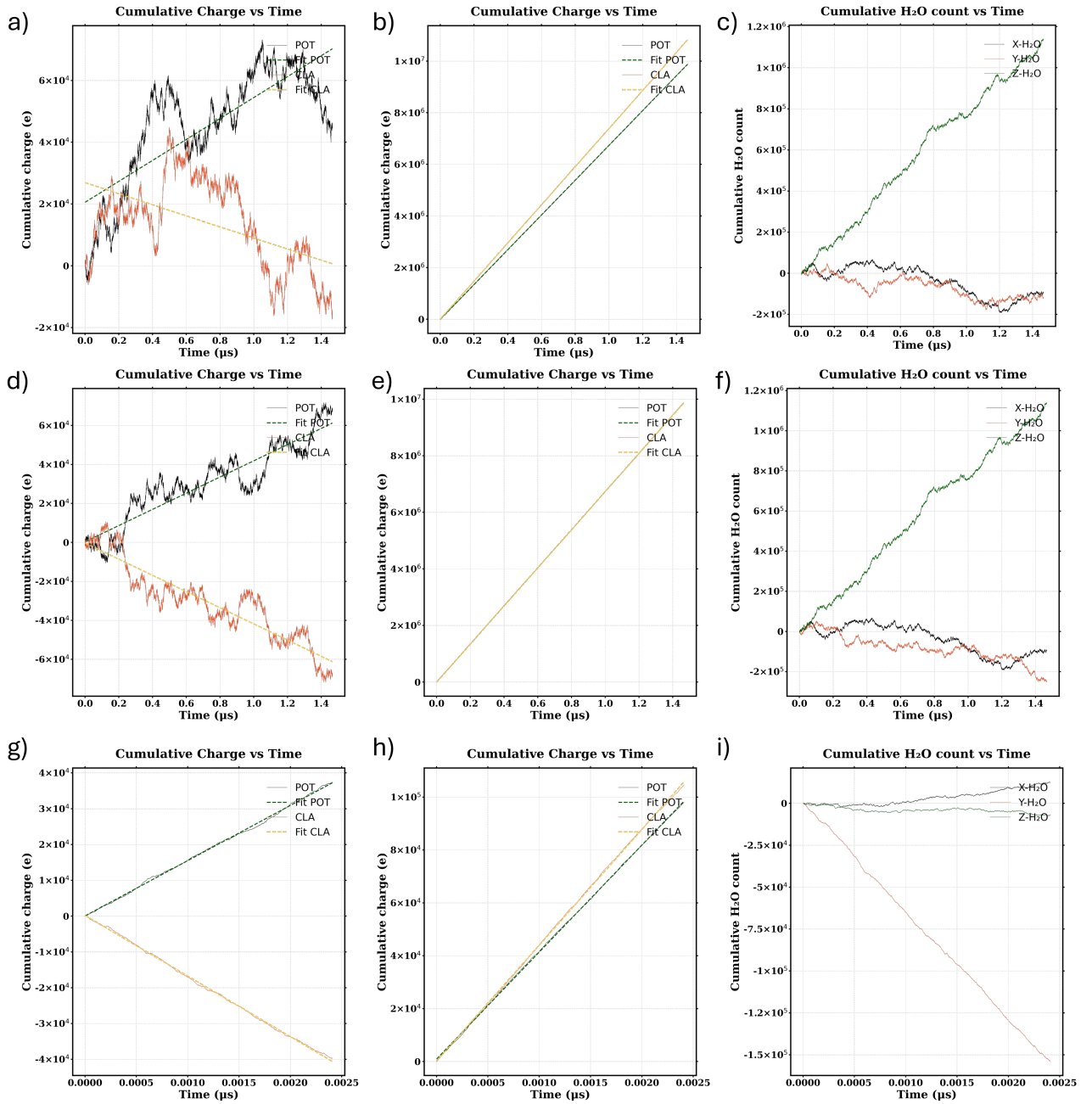


Abbildung 18: Kumulative Ströme der K^+ - und Cl^- -Ionen bei einer Magnetfeldstärke von 10^4 T entlang der x -Achse und einem elektrischen Feld von 0.1 V in der z -Richtung. a) Ionischer Fluss in y -Richtung. b) Ionischer Fluss in z -Richtung. c) Kumulativer Fluss der Wassermoleküle entlang der x -, y - und z -Richtungen. d-f) Dasselbe für eine weitere Simulation. g-i) Entsprechend a-c, jedoch für eine Magnetfeldstärke von 10^7 T. In Anwesenheit des extrem starken Magnetfelds nahm der Ionenfluss in y -Richtung deutlich zu.

In weiteren Versuchen erhöhten wir die Magnetfeldstärke auf 10^4 T und 10^7 T. Bei diesen extrem hohen Feldstärken beginnt sich ein stabiler Ionenfluss beider Ionentypen in der erwarteten Richtung auszubilden, wobei die Ionen die Wassermoleküle mitziehen. Für diese Simulationen musste die Zeitschrittweite deutlich verringert werden – auf 0.1 fs bzw. sogar 0.01 fs.

9.5 Extreme Magnetfelder

In einem vorherigen Unterabschnitt wurde die Herleitung des Drude-Modells im Detail beschrieben. Dieses Modell wird auch im Zusammenhang mit der Plasmaphysik verwendet. Bevor wir den Zusammenhang zum Ionentransport in wässrigen Lösungen herstellen, soll das Drude-Modell im Kontext der Plasmaphysik kurz rekapituliert werden.

In der Plasmaphysik bezeichnen die *Pedersen-Leitfähigkeit* (σ_P) und die *Hall-Leitfähigkeit* (σ_H) Komponenten des Leitfähigkeitstensors in einem magnetisierten Plasma. Sie beschreiben, wie elektrische Ströme auf angelegte elektrische Felder in Anwesenheit eines Magnetfeldes reagieren. Diese Leitfähigkeiten quantifizieren, wie leicht sich geladene Teilchen quer zum Magnetfeld bewegen können – abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes [75]. Das Tensorelement σ_P bestimmt den sogenannten *Pedersen-Strom*, der in Richtung der Komponente des elektrischen Feldes $\mathbf{E}_\perp$ fließt, die quer zum Magnetfeld liegt. Die *Hall-Leitfähigkeit* σ_H charakterisiert den *Hall-Strom*, der senkrecht sowohl zum elektrischen als auch zum magnetischen Feld verläuft, d. h. in Richtung von $-\mathbf{E} \times \mathbf{B}$.

Zu beachten ist, dass die Elektronen-Gyrofrequenz ω_{ge} negativ ist, was das Vorzeichen und die Richtung des Hall-Stroms beeinflusst. Das negative Vorzeichen der Elektronen-Gyrofrequenz, $\omega_{ge} = -eB/m_e$, bedeutet keine negative Schwingungsfrequenz, sondern zeigt lediglich die entgegengesetzte Rotationsrichtung der Elektronen im Vergleich zu positiv geladenen Ionen im gleichen Magnetfeld an. In einem rechtshändigen Koordinatensystem rotieren positive Ladungen gegen den Uhrzeigersinn um $\mathbf{B}$, während Elektronen im Uhrzeigersinn rotieren. Diese Vorzeichenkonvention ist entscheidend, um die Richtung des Hall-Stroms im Rahmen des Leitfähigkeitstensors korrekt zu bestimmen.

Das Tensorelement $\sigma_\parallel$ wird als *Parallelleitfähigkeit* bezeichnet und beschreibt den feldparallelen Strom, der durch die Komponente des elektrischen Feldes $\mathbf{E}_\parallel$ entlang des Magnetfeldes getrieben wird. Im unmagnetisierten Grenzfall, in dem das Magnetfeld gegen null geht, reduziert sich die Parallelleitfähigkeit auf die klassische Plasmaleitfähigkeit. Die relativen Größenordnungen von σ_P und σ_H hängen stark vom Verhältnis der Gyrofrequenz zur Stoßfrequenz ω_{ge}/ν_c ab. In einem schwach magnetisierten Plasma mit $\omega_{ge}/\nu_c \ll 1$ sind beide Leitfähigkeiten klein, und das Plasma verhält sich nahezu isotrop. In einem stark magnetisierten Plasma mit $\omega_{ge}/\nu_c \gg 1$ dominiert dagegen σ_H , was darauf hinweist, dass der Hall-Strom eine bedeutendere Rolle im Quertransport spielt. Die Ausdrücke für die Pedersen- und Hall-Leitfähigkeit in der Plasmaphysik lauten [75]

$$\sigma_P = \frac{\omega_{ge}\nu_c}{\omega_{ge}^2 + \nu_c^2}, \quad \sigma_H = -\frac{\omega_c\nu_c}{\omega_{ge}^2 + \nu_c^2}. \quad (56)$$

Die funktionalen Formen dieser Beziehungen sind identisch mit denen, die im vorherigen Unterabschnitt hergeleitet wurden, obwohl die Notation hier eine andere ist.

Überträgt man diese Zusammenhänge auf den Ionentransport in wässrigen Lösungen, so kann das Verhältnis von Gyrofrequenz zu Stoßfrequenz durch das Produkt aus Mobilität μ eines Ions und der Stärke des angelegten Magnetfeldes ersetzt werden. In diesem Zusammenhang ist σ_P analog zur effektiven ionischen Leitfähigkeit in Richtung des angelegten elektrischen Feldes, während σ_H die ionische Leitfähigkeit in der Richtung beschreibt, die sowohl senkrecht zum elektrischen als auch zum magnetischen Feld steht. In der numerischen Studie wurde das elektrische Feld stets entlang der z -Achse und das Magnetfeld entlang der x -Achse angelegt. Folglich entspricht die Hall-Leitfähigkeit σ_H der ionischen Leitfähigkeit in y -Richtung, die aus der Driftbewegung in der Richtung von $-\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ resultiert.

Um die Abhängigkeit von σ_P und σ_H vom normierten Magnetisierungsparameter $x = B\mu$ zu veranschaulichen, betrachten wir die folgenden funktionalen Formen

$$\sigma_P(x) = \frac{\sigma_0}{1 + x^2}, \quad \sigma_H(x) = \frac{\sigma_0 x}{1 + x^2}, \quad (57)$$

wobei σ_0 eine Referenzleitfähigkeit in Abwesenheit eines Magnetfeldes darstellt. Diese Funktionen wurden unter Verwendung einer Referenz geplottet und mit den Leitfähigkeiten in z - und y -Richtung verglichen. Die

Darstellung verdeutlicht, wie sich die Pedersen- und Hall-Leitfähigkeiten als Funktion der Magnetisierung verändern und zeigt ihre unterschiedlichen Verhaltensweisen in schwach und stark magnetisierten Regimen. Wenn das Produkt aus Magnetfeldstärke B und Ionenmobilität μ gleich eins ist, d. h. $B\mu = 1$, werden die Ionenleitfähigkeiten in y - und z -Richtung gleich. Dieser Fall entspricht der Bedingung, bei der die Hall- und Pedersen-Leitfähigkeiten identisch sind, also $\sigma_H = \sigma_P$.

Numerische Berechnungen zeigen, dass dieser Übergang bei einer Magnetfeldstärke von etwa 1.26×10^7 T für Chloridionen auftritt, deren Mobilität $\mu_{\text{Cl}^-} = 7.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ beträgt. Für Kaliumionen, die eine leicht geringere Mobilität von $\mu_{\text{K}^+} = 7.62 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufweisen, liegt die entsprechende Magnetfeldstärke, bei der $\sigma_H = \sigma_P$ gilt, bei etwa 1.31×10^7 T. Diese Werte dienen als nützlicher Referenzpunkt zur Validierung des numerischen Modells und zur Interpretation des ionischen Transports unter extremen Magnetisierungsbedingungen. Daraus folgt, dass das Produkt $B \cdot \mu$ kleiner oder gleich 0.01 bleibt, wenn das angelegte Magnetfeld unter 10^5 T liegt, und kleiner oder gleich 0.1, wenn das Magnetfeld unter 10^6 T liegt. Unter diesen Bedingungen ist die Hall-Leitfähigkeit σ_H deutlich kleiner als die Pedersen-Leitfähigkeit σ_P , und infolgedessen wird für Magnetfelder unterhalb von 10^6 T kein nennenswerter Ionenstrom in y -Richtung erwartet.

Um das Phänomen der Plasmaphysik nachzubilden, wurden weitere Simulationen unter Magnetfeldern im Bereich von 10^6 bis 10^7 T und einem senkrecht dazu angelegten elektrischen Feld von 1 V ($E = 0.263 \text{ V nm}^{-1}$) durchgeführt. Bei Simulationen mit extrem hohen Magnetfeldstärken in diesem Bereich reagierte das System noch empfindlicher auf die Zeitschrittweite, da die Felder schnelle und komplexe Änderungen in den atomaren Trajektorien verursachten. Daher war eine weitere Reduzierung der Zeitschrittweite auf 0.01 fs notwendig, um die Dynamik genau aufzulösen und die physikalische Gültigkeit der Simulation sicherzustellen. Darüber hinaus wird bei solch hohen Feldstärken und feinen Zeitschritten die numerische Präzision zunehmend kritisch. Um die Akkumulation von Rundungsfehlern zu minimieren und die Langzeitgenauigkeit zu erhalten, wurden alle Simulationen bei oder oberhalb einer Feldstärke von 10^6 T mit der Doppelpräzisionsversion von GROMACS durchgeführt. Diese Wahl ermöglichte eine höhere numerische Stabilität und Genauigkeit, insbesondere bei der Handhabung kleiner Zeitschritte und starker äußerer Störungen. Die Simulationen blieben mit der Doppelpräzisionsversion von GROMACS bis zu einer Magnetfeldstärke von 5×10^6 T bei einem Zeitschritt von 0.01 fs stabil. Darüber hinaus begann das System aufgrund der extremen Feldstärke numerisch instabil zu werden. Um dieses Problem zu adressieren, wurden Simulationen mit noch kleineren Zeitschritten von 0.005 fs und 0.001 fs versucht. Es ist wichtig zu beachten, dass ein Zeitschritt von 1.0 fs normalerweise ausreicht, um atomare Schwingungsbewegungen korrekt aufzulösen. Bei einem Zeitschritt von nur 0.001 fs verändern sich die Atompositionen jedoch so geringfügig zwischen den Integrationsschritten, dass über 1000 Simulationsschritte hinweg keine signifikante Bewegung erfasst wird. Daher sind Simulationen mit solch extrem kleinen Zeitschritten rechnerisch ineffizient und liefern nur begrenzte Erkenntnisse über das Verhalten des Systems unter starken Magnetfeldern. Diese Simulationen sind etwa 1000-mal langsamer als solche mit einem Standardzeitschritt von 1.0 fs, was sie für unsere Zwecke unpraktisch macht.

Darüber hinaus unterstützt die Doppelpräzisionsversion von GROMACS keine GPU-Beschleunigung, was die Rechengeschwindigkeit erheblich einschränkt. Diese Einschränkung stellte ein zusätzliches Nadelöhr für die Durchführung langer oder großskaliger Simulationen unter extremen Magnetfeldbedingungen dar. Alle Ergebnisse mit 0.01 fs, 0.005 fs und 0.001 fs wurden mit der Hall-Leitfähigkeit in [Abbildung 19](#) verglichen. Die Leitfähigkeit in y -Richtung blieb jedoch klein im Vergleich zur Leitfähigkeit in z -Richtung, und der Wasserfluss in z -Richtung war weiterhin größer. Eine visuelle Inspektion der Trajektorien zeigte, dass das Magnetfeld nicht nur die Bewegung der Ionen beeinflusst, sondern auch zu Rotationsbewegungen der Wassermoleküle führt. Da Wassermoleküle ein Dipolmoment besitzen, führt ein starkes Magnetfeld zu einer Rotationsbewegung, die wiederum die Eigenschaften des Wassers erheblich verändert. Für den vorliegenden Fall ist insbesondere eine erhöhte Dämpfung der Ionenbewegung von Bedeutung, was zu Ionenströmen führt, die geringer sind als nach dem Drude-Modell zu erwarten wäre. [Abbildung 19](#) zeigt außerdem die Empfindlichkeit dieser Ergebnisse gegenüber dem verwendeten MD-Code und einigen zugrunde liegenden Simulationsparametern. Das Ziel dieser Simulationen bestand jedoch nicht darin, die Ionenbewegung im Hintergrund unphysikalisch schnell rotierender Wassermoleküle zu simulieren, sondern das Verhalten der Ionen bei hohen Magnetfeldstärken zu verstehen. Die Hoffnung war, einige der Ergebnisse auf kleinere Feldstärken extrapolieren zu können.

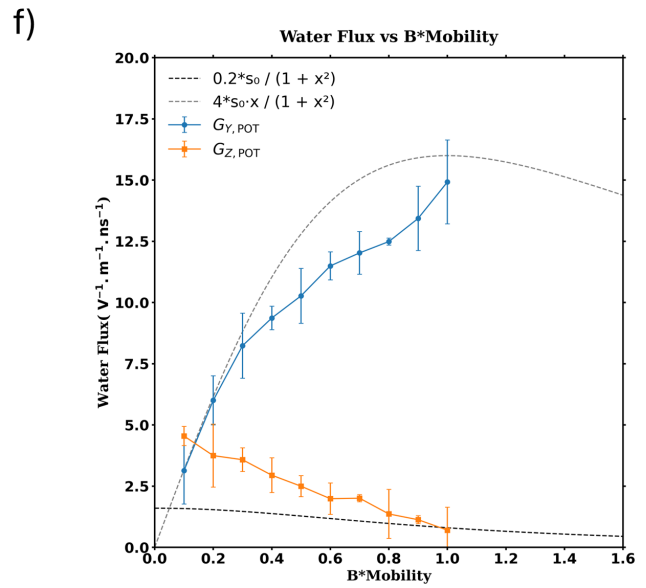
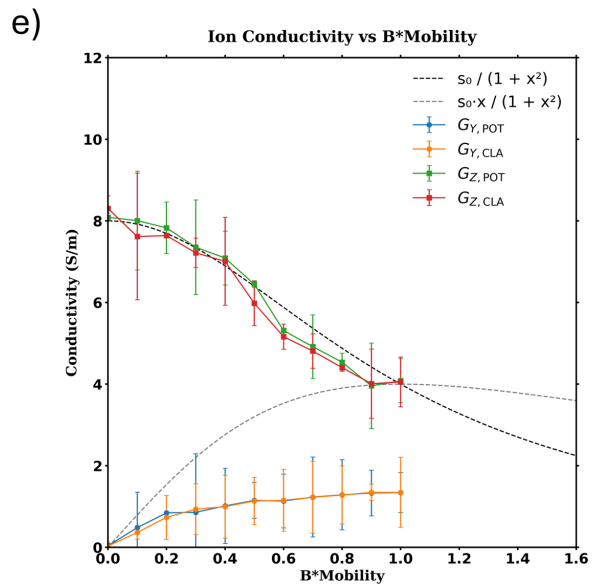
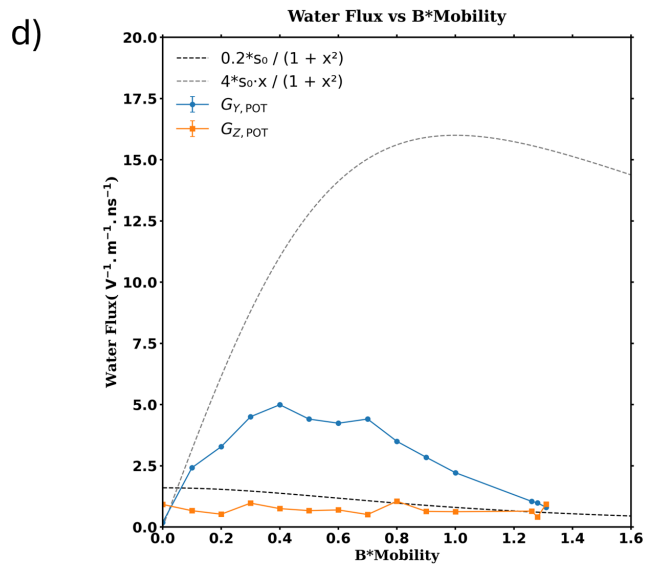
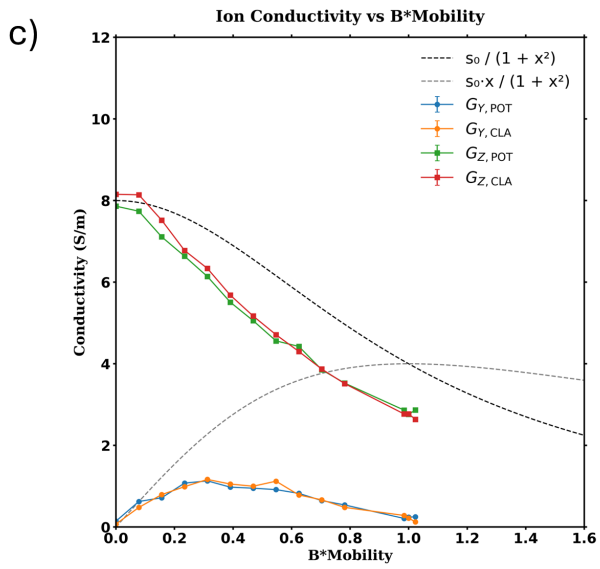
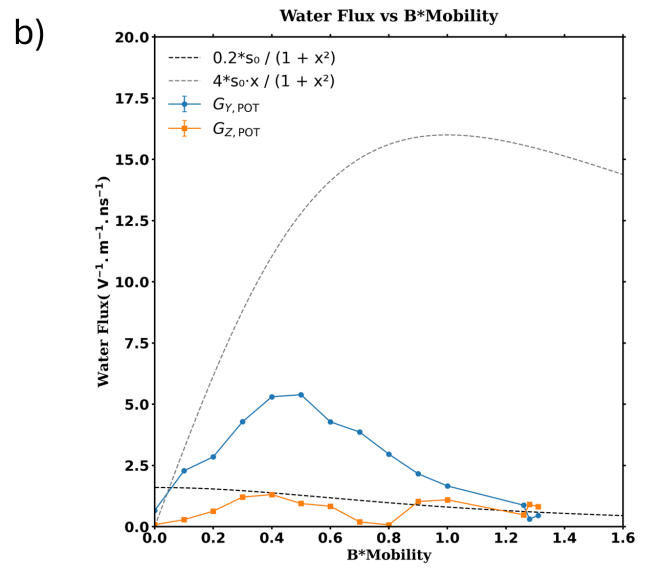
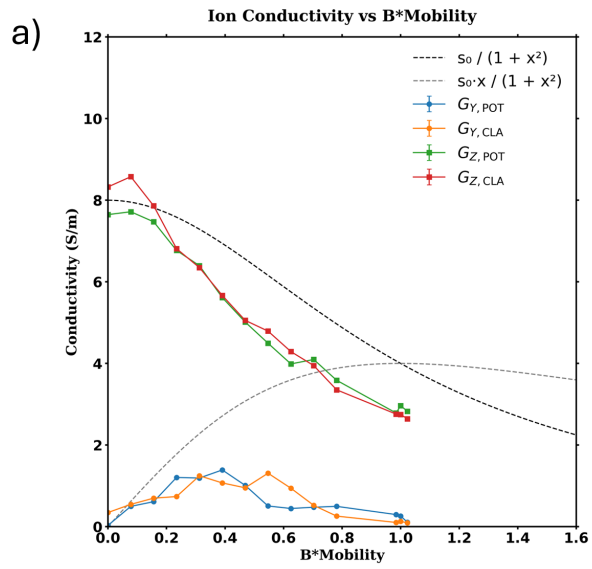


Abbildung 19: Ionenleitfähigkeit und Wasserfluss in Hall-Richtung als Funktion des Produkts $B\mu$. a) Ergebnisse für die Ionenleitfähigkeit, berechnet mit OpenMM bei einer Spannung von 0.5 V/(Boxgröße). b) Der entsprechende Wasserfluss entlang der y - und z -Richtung. c–d) Wie a–b), jedoch mit verdoppeltem elektrischen Feld. e–f) Wie c–d), jedoch wurden die Berechnungen mit dem GROMACS-Code durchgeführt.

Um den Einfluss eines extrem starken Magnetfeldes zusammen mit einem angelegten elektrischen Feld zu verstehen, wurde das OpenMM-MD-Simulationspaket verwendet, das die Implementierung eines benutzerdefinierten Integrators erlaubt. Das Magnetfeld wurde über einen solchen benutzerdefinierten Integrator implementiert (Listing 1). Das OpenMM-Paket ermöglicht es, die externen elektrischen und magnetischen Felder ausschließlich auf die Ionen anzuwenden, während die Wassermoleküle nur das elektrische Feld spüren. Der benutzerdefinierte Integrator arbeitete mit einer Zeitschrittweite von 0.01 fs einwandfrei. Darüber hinaus ist diese Implementierung deutlich schneller als die Doppelpräzisionsversion von GROMACS. Die in [Abbildung 20](#) dargestellten Abbildungen der z -Stromstärke gegenüber der y -Stromstärke für elektrische Felder von 0.5 V und 1 V entlang der z -Richtung zeigen eindeutig den erwarteten Hall-Effekt.

Die Ionenleitfähigkeiten folgen klar dem im Drude-Modell vorhergesagten Verhalten. Das Drude-Modell macht jedoch nur eine Vorhersage über den Ionenfluss. Hier kann gezeigt werden, dass die Ionen Wassermoleküle mitreißen, d. h., es entsteht ein deutlicher Wasserfluss in Hall-Richtung. Jedes Ion scheint etwa vier Wassermoleküle mitzuführen.

9.6 Hydrodynamik in MD-Simulationen

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, wurde die Boltzmann-Gleichung für den Fall verdünnter harter Kugeln entwickelt, und weder die Gleichung selbst noch ihre Grenzfälle sind in der Lage, reale Flüssigkeiten oder Elektrolyte korrekt zu beschreiben. Für kurze Zeiten bieten Molekulardynamik-(MD)-Simulationen prinzipiell die Möglichkeit, realistische Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Spezies einzubeziehen. Obwohl das Drude-Modell reproduziert werden kann und die vorliegenden Ergebnisse starke Ähnlichkeiten mit denen der Plasmaphysik aufweisen, gelingt es den Simulationen nicht, makroskopische Wasserströme zu erzeugen. In Experimenten mit Ionen in Wasser können makroskopische Wasserflüsse leicht beobachtet werden [97, 116, 117] und werden auf makroskopischer Ebene durch die Magnetohydrodynamik erklärt [118]. In den vorliegenden Gleichgewichts-MD-Simulationen mussten extrem hohe Magnetfeldstärken eingesetzt werden, um überhaupt kleine Wasserflüsse zu erhalten. Diese Einschränkung der Gleichgewichts-MD-Simulationen ist auf die Verwendung standardmäßiger Thermostat-Techniken zurückzuführen, die Simulationen vom Langevin-Typ erzwingen, wodurch der Impulserhaltungssatz verletzt wird und hydrodynamische Effekte somit nicht sichtbar werden.

Es gibt spezielle Techniken in sogenannten Nichtgleichgewichts-MD-Simulationen [108], die jedoch mit den Standard-MD-Codes, die zur Simulation biologischer Systeme verwendet werden, häufig nicht kompatibel oder nicht implementiert sind. Nichtgleichgewichts-MD-Simulationen werden in der Regel in technischen Kontexten eingesetzt [67, 119]. Zum Beispiel löst die dissipative Teilchendynamik [64, 65] dieses Problem, indem sie die Impulserhaltung erzwingt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Wirkung des Thermostats teilweise zu unterdrücken. Das Ziel des vorliegenden Projekts war die Untersuchung des Protein-Faltens, wobei die Analyse der Ionenbewegung dazu diente, die Dynamik der Ionen im biologischen Kontext besser zu verstehen. Es existieren jedoch Studien in der Literatur, die dieses Problem angehen, meist jedoch auf Systeme mit mehreren Phasen und nicht auf rein wässrige Lösungen beschränkt sind, siehe z. B. Refs. [120, 121]. In einem Ansatz wird vorgeschlagen, ein Thermostat zu konstruieren, das nur die Geschwindigkeiten in einer Raumrichtung verändert, die für die Strömungsdynamik nicht relevant ist [122]. Trotz einiger Kritik an diesem Ansatz, dass er nicht zu einer vollständig korrekten Thermodynamik führt [123], wurde ein solches Schema im Rahmen des vorliegenden Projekts in OpenMM implementiert. Dies führte zu einem leicht erhöhten Wasserfluss

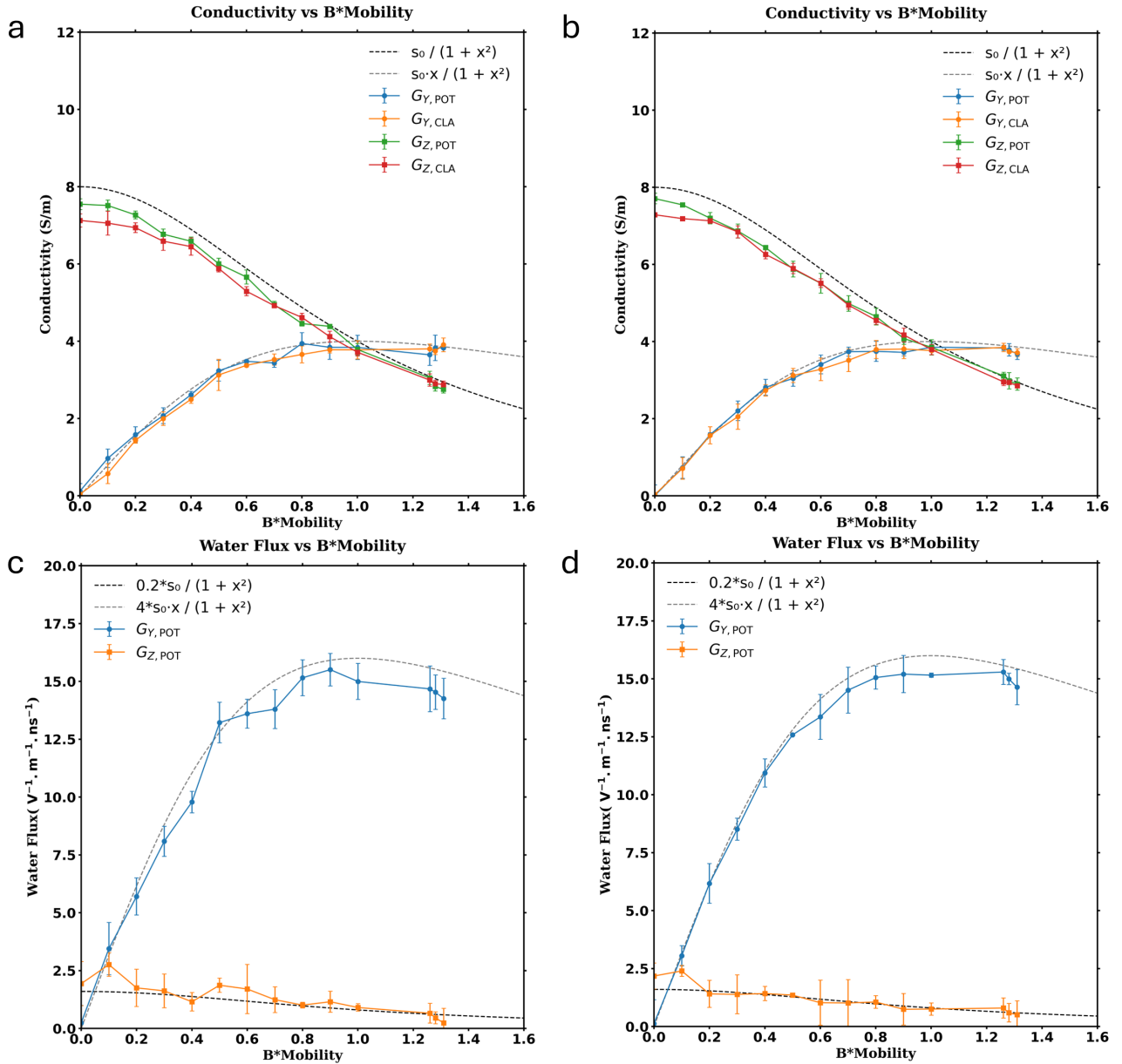


Abbildung 20: Ionenleitfähigkeit und Wasserfluss in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Im Gegensatz zur vorherigen Abbildung spüren hier nur die Ionen das Magnetfeld, um eine starke Dämpfung der Wasserbewegung durch die extremen Magnetfelder zu vermeiden. a) und b) zeigen die Ionenleitfähigkeiten für elektrische Felder von 0.5 V ($E = 0.132 \text{ V nm}^{-1}$) und 1 V ($E = 0.263 \text{ V nm}^{-1}$). Die Diagramme c) und d) stellen den entsprechenden Wasserfluss dar (normalisiert auf die angelegte Spannung).

in Hall-Richtung, jedoch keineswegs zu einem makroskopischen Wasserstrom. Wir haben darauf verzichtet, diese Tests in den Bericht aufzunehmen, da sie das zugrunde liegende Problem nicht wirklich lösen konnten.

Zusätzlich zu diesen Überlegungen zu Thermostaten muss auch bei der Berechnung der (langreichweitigen) Elektrostaten besondere Sorgfalt walten, um numerische Artefakte zu vermeiden. In der Literatur wurde gezeigt, dass bei einigen der in MD-Simulationen üblichen Näherungen Vorsicht geboten ist, da sie andernfalls zu unphysikalischem Wasserfluss führen können [124].

10 Fazit und zukünftiger Forschungsbedarf

In diesem Projekt wurde analysiert, in wie weit Molekulardynamik-Simulationen genutzt werden können, um Magnetfeld-Effekte auf biologische Systeme, insbesondere bei der Proteinfaltung, zu studieren. Hierzu wurden zuerst die theoretischen Grundlagen kurz rekapituliert. Das Bohr-van Leeuwen Theorem der klassischen Mechanik sagt aus, dass im Gleichgewicht, d.h., ohne weitere Störungen von Außen, Magnetfelder keinen Einfluss auf die betrachteten Systeme haben. Um dies auch numerisch überprüfen zu können, wurden zuerst Implementierungen der Lorentzkraft in üblichen Molekulardynamik-Programmen getestet, oder wenn nicht vorhanden, implementiert. Für ein System nur von Wassermolekülen oder zusammen mit gelösten Ionen wurde dies auch für verschiedene Eigenschaften wie die Selbstdiffusions-Konstante und die Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen bestätigt, obwohl es hierzu auch widersprüchliche Aussagen in der Literatur gab. Für diese sehr kleinen Simulationssysteme konnten statistisch signifikante Aussagen gemacht werden.

Um die Proteinfaltung untersuchen zu können, haben wir uns auf eine schnell faltende Mutante des Proteins Chignolin konzentriert. Hierzu wurden Simulationen ohne Magnetfeld und mit verschiedenen Magnetfeldstärken durchgeführt. Ohne Magnetfeld führten 6 von 10 Simulationen einer Simulationszeit von 10 Mikrosekunden zu einem gefalteten Protein. In 4 Fällen wurde die Berechnung von Faltung nach 10 Mikrosekunden abgebrochen, da diese Rechnungen schon etwa 2 Wochen auf einem leistungsfähigen Rechner inklusive Grafikkarte benötigt hatten. Zur Auswertung wurde daher eine sogenannte zensierte Mittelwertbildung herangezogen. Das gleiche Protokoll wurde auch für Simulationen mit Magnetfeldern der Stärke 0.1 T und 1 T durchgeführt. In allen Fällen war die Streubreite der Faltungszeiten sehr groß und die Verteilungen in großen Teilen überlappend. Zusätzliche Rechnungen mit verschiedenen Magnetfeldstärken bewegten sich im gleichen Bereich. Es muss klar festgestellt werden, dass mit diesen Rechnungen keinerlei statistisch signifikante Aussagen gemacht werden können. Hierzu müsste eine viel größere Anzahl von Rechnungen durchgeführt werden, eine einfache Verdopplung oder Verdreifachung wird hierzu sicherlich nicht ausreichen. Mit sehr großem Rechenaufwand auf Großrechnern könnte man vielleicht bessere Aussagen machen, aber nur für ein kleines Protein wie Chignolin. Aussagen zu größeren, medizinisch relevanten Proteinen sind heutzutage wahrscheinlich auch mit Großrechnern nicht möglich. Zudem ist unklar, ob nach dem Bohr-van Leeuwen Theorem der klassischen Mechanik überhaupt ein Magnetfeldeffekt in diesen klassischen Gleichgewichts-Molekulardynamik-Rechnungen zu erwarten ist. Für den Nachweis, dass kein Magnetfeldeffekt in diesen Simulationen vorhanden ist, würde allerdings eine sehr gute Statistik benötigt.

Eine kurze Anmerkung zu maschinellen Lernen an dieser Stelle. Diese Technik erfreut sich derzeit einer großen Beliebtheit. Man muss aber beachten, dass diese Methode nur funktioniert, wenn das Model mit genügend und guten Trainingsdaten trainiert wurde. Da allerdings für Magnetfeldeffekte im Allgemeinen und für Proteinfaltung im Besonderen nur sehr wenige Daten existieren, wird diese Technik derzeit nicht hilfreich sein können.

Ionen können einen deutlichen Einfluss auf die Proteinfaltung haben. Da sich kleine Ionen auch in biologischen Systemen in intrinsischen elektrischen Feldern bewegen (können), kann hier der magnetische Teil der Lorentzkraft seine Wirkung entfalten. Daher wurde im letzten Teil des Projektes, in Rücksprache mit dem Projektbetreuer beim Bundesamt für Strahlenschutz, der Einfluss von gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern auf die Ionenbewegung in wässriger Lösung studiert. Hierzu wurden parallel sowohl theoretische Überlegungen als auch numerische Simulationen durchgeführt. Dabei wurde schnell ein sehr großer Unterschied in der Ionenbewegung in reinen elektrischen und in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern klar. Ionen mit entgegengesetzter Ladung bewegen sich in entgegengesetzter Richtung in reinen elektrischen Feldern, d.h., zum Beispiel, Kalium-Ionen in die eine und Chlor-Ionen in die andere Richtung. Die zusätzliche Ablenkung durch ein Magnetfeld ist allerdings für alle Ladungsträger in die gleiche Richtung. Da Ionen auch eine Wasserhülle mit sich führen, bedeutet dies auch einen Wasserfluss in die sogenannte Hall-Richtung. Dies ist zwar bekannt und es wurde sogar ein Bootsantrieb nach diesem Prinzip getestet, auf der mikroskopischen Skala ist dieser Effekt für biologische Systeme allerdings sehr wenig untersucht. Bewegen sich geladene Teilchen schneller oder langsamer zu ihren Ziel-Proteinen? Wird der Fluss von Ionen oder Substraten durch Membrankanäle durch diesen Effekt verändert? Ändern sich Transportprozesse zwischen Zellen?

Sowohl auf der theoretischen als auch auf der Seite der Simulationen ist eine Beschreibung des Ionen- und damit verbundenen Wasserflusses basierend auf einer mikroskopischen Beschreibung nicht trivial. Die in diesem Projekt angestellten theoretischen Überlegungen dienten unter anderem dazu, die numerischen Ergebnisse besser interpretieren zu können. Da magnetische Felder anders als elektrische Felder wegen des Hall-Effekts einen Wasserfluss erzeugen, bedingt dies die Nutzung von Molekulardynamik-Programmen, die diesen Nichtgleichgewichtseffekt korrekt beschreiben können. In der vorliegenden Studie mit dem Schwerpunkt auf biologische Systeme wurden Programme eingesetzt, die für biologische Fragestellungen etabliert wurden. Hiermit wurde Proteinfaltung und dann auch die Bewegung von Ionen in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern untersucht. Um die Magnetfeldeffekte wie Wasserströme besser beschreiben zu können, müssten Methoden in diese Programmpakete implementiert werden, die Nichtgleichgewichtsphänomene besser berücksichtigen. Daher können die Rechnungen zur Ionenbewegung und insbesondere zum Wasserfluss in diesem Projekt nur als ersten Schritt betrachtet werden, obwohl unter extrem starken Magnetfeldern Resultate aus der Plasmaphysik reproduziert werden konnten.

Alles eingerechnet hat dieses Projekt gezeigt, dass Molekulardynamik-Simulationen durchaus Magnetfeldefekte mithilfe der Lorentzkraft beschreiben können. Die benötigten Rechenzeiten für statistisch signifikante Untersuchungen von Proteinfaltung sind allerdings extrem hoch. Daher ist der Einsatz von diesen Simulationen im Bereich der Proteinfaltung unter Beachtung der benötigten Rechenkapazitäten verfrüht. Gleichzeitig hat sich allerdings gezeigt, dass Molekulardynamik-Simulationen gegebenenfalls durchaus spannende Einblicke in biologische Prozesse bringen könnten. Elektrische Felder sind in vielen biologischen Systemen vorhanden und zusätzliche Magnetfelder und die damit verbundenen Ablenkungen in den Bewegungen geladener Teilchen auf der mikroskopischen Skala sind bisher im biologischen Kontext nicht untersucht. Insbesondere mögliche Wasserflüsse, die sich in Magnetfeldern entwickeln und Prozesse auf der mikroskopischen sowie mesoskopischen Skala (etwa auf Zellebene) beeinflussen könnten, sollten im Detail studiert werden. Diese sind experimentell derzeit nicht zugänglich und daher sind Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik-Rechnungen hierbei eine gute Option Einblicke zu erhalten.

Zusammenfassend können wir aus den Untersuchungen dieses Forschungsvorhabens folgende Aussagen im Hinblick auf den Strahlenschutz treffen. Hierbei möchten wir betonen, dass diese Aussagen aufgrund der Komplexität der untersuchten Systeme keineswegs als abschließend gedacht sind, sondern vielmehr als ein erster Schritt in Richtung einer umfassenden Bewertung.

- Die aus einfachen energetischen Abschätzungen bekannte Annahme, dass (statische und niederfrequente) körperinterne Magnetfelder mit Amplituden im Bereich der geltenden Referenzwerte keine größeren Effekte auf Makromoleküle bewirken können, kann als sehr wahrscheinlich angesehen werden. Simulationen mit der schnellfaltenden Chignolin Mutante bis zu 1T zeigten keinen statistisch belegbaren Trend auf eine Änderung der Faltungszeit. Für größere, insbesondere an gesundheitlich wichtigen Prozessen beteiligten Proteinen liegen die Anforderungen an Rechenkapazität außerhalb der im Moment verfügbaren Kapazitäten und sind auch in naher Zukunft nicht zu erwarten.
- Es konnte anhand von Simulationen mit Magnetfeldern über mehrere Größenordnungen klar gezeigt werden, dass statische und niederfrequente Magnetfelder (letztere sind in MD-Simulationen immer noch in guter Näherung statisch), insbesondere mit Amplituden im Bereich der keinerlei Auswirkungen auf die Selbstdiffusion von Wasser und die Anzahl der Wasserstoff-Brückenbindungen in einer typischen Simulationsumgebung haben. Für einfache Modellsysteme im Gleichgewicht ist dies aus dem Bohr-van Leeuwen Theorem ableitbar. Ein Test in realistischen Systemen in einer MD-Umgebung unterstreicht diese Erwartung, teils im Gegensatz zu Ergebnissen aus der Literatur.
- Schließlich ist während der Untersuchungen zu diesem Forschungsvorhaben klar geworden, dass die potenziell wichtigsten Effekte von (strahlenschutzrelevanten) Magnetfeldern die Einwirkungen von Ionen (in Lösung oder als Ligand) auf die Dynamik großer Moleküle und auf dynamische Prozesse auf der molekularen Ebene (Bindung von Ionen, Transport durch Membrankanäle, etc) sind. Es konnten Hinweise gefunden werden, dass Ionenströme und die dadurch generierten Wasserströme durch Magnetfelder in speziellen Situationen abgeändert werden können. Derartige Effekte sind natürlich aus der

makroskopischen Magnetohydrodynamik bekannt. Im mikroskopischen Bereich erschwert die Anwendung von Langevin- oder ähnlichen Thermostaten, die die Impulserhaltung verletzen, die Sichtbarkeit dieser Effekte. Erst durch die Anwendung von entsprechenden Nichtgleichgewichts-MD-Simulationen für biologische Systeme können korrekte Aussagen über Effektstärken gewonnen werden. Wir möchten diese Fragestellung hier als identifizierte Forschungslücke festhalten.

Literatur

- [1] M.-O. Mattsson und M. Simkó, Grouping of Experimental Conditions as an Approach to Evaluate Effects of Extremely Low-Frequency Magnetic Fields on Oxidative Response in in Vitro Studies, *Front. Public Health* **2**, 132 (2014).
- [2] H. Zadeh-Haghighi und C. Simon, Magnetic Field Effects in Biology from the Perspective of the Radical Pair Mechanism, *J. R. Soc. Interface* **19**, 0325 (2022).
- [3] V. V. Lednev, Possible Mechanism for the Influence of Weak Magnetic Fields on Biological Systems, *Bioelectromagnetics* **12**, 71 (1991).
- [4] S. Rauš Balind, V. Selaković, L. Radenović, Z. Prolić und B. Janać, Extremely Low Frequency Magnetic Field (50 Hz, 0.5 Mt) Reduces Oxidative Stress in the Brain of Gerbils Submitted to Global Cerebral Ischemia, *PLoS One* **9**, e88921 (2014).
- [5] P. Chelikani, I. Fita und P. C. Loewen, Diversity of Structures and Properties among Catalases, *Cell. Mol. Life Sci.* **61**, 192 (2004).
- [6] S. Falone, S. Santini, V. Cordone, G. Di Emidio, C. Tatone, M. Cacchio und F. Amicarelli, Extremely Low-Frequency Magnetic Fields and Redox-Responsive Pathways Linked to Cancer Drug Resistance: Insights from Co-Exposure-Based in Vitro Studies, *Front. Public Health* **6** (2018).
- [7] A. Patruno, S. Tabrez, M. Pesce, S. Shakil, M. A. Kamal und M. Reale, Effects of Extremely Low Frequency Electromagnetic Field (ELF-EMF) on Catalase, Cytochrome P450 and Nitric Oxide Synthase in Erythro-Leukemic Cells, *Life Sci.* **121**, 117 (2015).
- [8] M. Reale, M. A. Kamal, A. Patruno, E. Costantini, C. D'Angelo, M. Pesce und N. H. Greig, Neuronal Cellular Responses to Extremely Low Frequency Electromagnetic Field Exposure: Implications Regarding Oxidative Stress and Neurodegeneration, *PLoS One* **9**, e104973 (2014).
- [9] K. A. Josephs, J. L. Whitwell, N. Tosakulwong, S. D. Weigand, M. E. Murray, A. M. Liesinger, L. Petrucelli, M. L. Senjem, R. J. Ivnik, J. E. Parisi, R. C. Petersen und D. W. Dickson, TAR DNA-Binding Protein 43 and Pathological Subtype of Alzheimer's Disease Impact Clinical Features, *Ann. Neurol.* **78**, 697 (2015).
- [10] X. Li, C. Li, J. Yu, Q. Ji, W. Wang, Y. Peng, X. Zhu und J. Liu, Clinical and Imaging Study of Repetitive Transcranial Magnetic Stimulation in the Treatment of Morphine Dependence through mGluR5/TPD43/NR2B Pathway, *J. Healthcare Eng.* **2021**, 1 (2021).
- [11] N. A. Sutedja, K. Fischer, J. H. Veldink, G. J. van der Heijden, H. Kromhout, D. Heederik, M. H. Huisman, J. J. Wokke und L. H. van den Berg, What We Truly Know about Occupation As a Risk Factor for ALS: A Critical and Systematic Review, *Amyotroph. Lateral Scler.* **10**, 295 (2009).
- [12] L. Lin, W. Jiang, X. Xu und P. Xu, A Critical Review of the Application of Electromagnetic Fields for Scaling Control in Water Systems: Mechanisms, Characterization, and Operation, *npj Clean Water* **3**, 25 (2020).
- [13] X.-F. Pang und B. Deng, The Changes of Macroscopic Features and Microscopic Structures of Water under Influence of Magnetic Field, *Phys. B Condens. Matter* **403**, 3571 (2008).
- [14] P. Jha, E. Xanthakis, V. Jury und A. Le-Bail, An Overview on Magnetic Field and Electric Field Interactions with Ice Crystallisation; Application in the Case of Frozen Food, *Crystals* **7**, 299 (2017).
- [15] E. Chibowski und A. Szczeń, Magnetic Water Treatment—A Review of the Latest Approaches, *Chemosphere* **203**, 54 (2018).
- [16] R. Cai, H. Yang, J. He und W. Zhu, The Effects of Magnetic Fields on Water Molecular Hydrogen Bonds, *J. Mol. Struct.* **938**, 15 (2009).

- [17] E. J. Toledo, T. C. Ramalho und Z. M. Magriotis, [Influence of Magnetic Field on Physical–Chemical Properties of the Liquid Water: Insights from Experimental and Theoretical Models](#), *J. Mol. Struct.* **888**, 409 (2008).
- [18] H. Hosoda, H. Mori, N. Sogoshi, A. Nagasawa und S. Nakabayashi, [Refractive Indices of Water and Aqueous Electrolyte Solutions under High Magnetic Fields](#), *J. Phys. Chem. A* **108**, 1461 (2004).
- [19] K. X. Zhou, G. W. Lu, Q. C. Zhou, J. H. Song, S. T. Jiang und H. R. Xia, [Monte Carlo Simulation of Liquid Water in a Magnetic Field](#), *J. Appl. Phys.* **88**, 1802 (2000).
- [20] K.-T. Chang und C.-I. Weng, [The Effect of an External Magnetic Field on the Structure of Liquid Water Using Molecular Dynamics Simulation](#), *J. Appl. Phys.* **100** (2006).
- [21] T. Ritz, S. Adem und K. Schulten, [A Model for Photoreceptor-Based Magnetoreception in Birds](#), *Biophys. J.* **78**, 707 (2000).
- [22] S. Y. Wong, A. Frederiksen, M. Hanić, F. Schuhmann, G. Grüning, P. J. Hore und I. A. Solov'yov, [Navigation of Migratory Songbirds: A Quantum Magnetic Compass Sensor](#), *Neuroforum* **27**, 141 (2021).
- [23] A. R. Jones, [Magnetic Field Effects in Proteins](#), *Mol. Phys.* **114**, 1691 (2016).
- [24] L. Gerhards, A. Deser, D. R. Kattnig, J. Matysik und I. A. Solov'yov, [Weak Radiofrequency Field Effects on Biological Systems Mediated through the Radical Pair Mechanism](#), *Chem. Rev.* **125**, 8051 (2025).
- [25] M. Markov und A. Pilla, [Weak Static Magnetic Field Modulation of Myosin Phosphorylation in a Cell-Free Preparation: Calcium Dependence](#), *Bioelectrochem. Bioenerg.* **43**, 233 (1997).
- [26] J.-C. Yang, S.-Y. Lee, C.-A. Chen, C.-T. Lin, C.-C. Chen und H.-M. Huang, [The Role of the Calmodulin-Dependent Pathway in Static Magnetic Field-Induced Mechanotransduction](#), *Bioelectromagnetics* **31**, 255 (2009).
- [27] P. K. Manikonda, P. Rajendra, D. Devendranath, B. Gunasekaran, Channakeshava, R. Aradhya, R. Sashidhar und C. Subramanyam, [Influence of Extremely Low Frequency Magnetic Fields on Ca²⁺ Signaling and NMDA Receptor Functions in Rat Hippocampus](#), *Neurosci. Lett.* **413**, 145 (2007).
- [28] C. Consales, M. Panatta, A. Butera, G. Filomeni, C. Merla, M. T. Carrì, C. Marino und B. Benassi, [50-Hz Magnetic Field Impairs the Expression of Iron-Related Genes in the in Vitro SOD1G93A Model of Amyotrophic Lateral Sclerosis](#), *Int. J. Radiat. Biol.* **95**, 368 (2019).
- [29] K. Y. Vlasova, H. Vishwasrao, M. A. Abakumov, D. Y. Golovin, S. L. Gribanovsky, A. O. Zhigachev, A. . Poloznikov, A. G. Majouga, Y. I. Golovin, M. Sokolsky-Papkov, N. L. Klyachko und A. V. Kabanov, [Enzyme Release from Polyion Complex by Extremely Low Frequency Magnetic Field](#), *Sci. Rep.* **10** (2020).
- [30] S. Di Loreto, S. Falone, V. Caracciolo, P. Sebastiani, A. D'Alessandro, A. Mirabilio, V. Zimmitti und F. Amicarelli, [Fifty Hertz Extremely Low-Frequency Magnetic Field Exposure Elicits Redox and Trophic Response in Rat-Cortical Neurons](#), *J. Cell. Physiol.* **219**, 334 (2008).
- [31] B. Altunkaynak, E. Kivrak, I. Alkan, K. Yurt, A. Kocaman und M. Onger, [Effects of 900-Mhz Radiation on the Hippocampus and Cerebellum of Adult Rats and Attenuation of Such Effects by Folic Acid and Boswellia Sacra](#), *J. Microsc. Ultrastruct.* **5**, 216 (2017).
- [32] E. Kivrak, K. Yurt, A. Kaplan, I. Alkan und G. Altun, [Effects of Electromagnetic Fields Exposure on the Antioxidant Defense System](#), *J. Microsc. Ultrastruct.* **5**, 167 (2017).
- [33] M. Gladovic, C. Oostenbrink und U. Bren, [Could Microwave Irradiation Cause Misfolding of Peptides?](#), *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2795 (2020).
- [34] H. Wu, M. R. Ghaani, Z. Futera und N. J. English, [Effects of Externally Applied Electric Fields on the Manipulation of Solvated-Chignolin Folding: Static- versus Alternating-Field Dichotomy at Play](#), *J. Phys. Chem. B* **126**, 376 (2022).

- [35] N. J. English und D. A. Mooney, [Denaturation of Hen Egg White Lysozyme in Electromagnetic Fields: A Molecular Dynamics Study](#), *J. Chem. Phys.* **126** (2007).
- [36] J. R. Perilla, B. C. Goh, C. K. Cassidy, B. Liu, R. C. Bernardi, T. Rudack, H. Yu, Z. Wu und K. Schulten, [Molecular Dynamics Simulations of Large Macromolecular Complexes](#), *Curr. Opin. Struct. Biol.* **31**, 64 (2015).
- [37] S. A. Hollingsworth und R. O. Dror, [Molecular Dynamics Simulation for All](#), *Neuron* **99**, 1129 (2018).
- [38] C. Kutzner, V. Miletić, K. Palacio Rodríguez, M. Rampp, G. Hummer, B. L. de Groot und H. Grubmüller, [Scaling of the GROMACS Molecular Dynamics Code to 65k CPU Cores on an HPC Cluster](#), *J. Comput. Chem.* **46** (2025).
- [39] X. Chen, L. Hou, W. Li, S. Li und Y. Chen, [Molecular Dynamics Simulation of Magnetic Field Influence on Waxy Crude Oil](#), *J. Mol. Liq.* **249**, 1052 (2018).
- [40] K. Khajeh, H. Aminfar, Y. Masuda und M. Mohammadpourfard, [Implementation of Magnetic Field Force in Molecular Dynamics Algorithm: NAMD Source Code Version 2.12](#), *J. Mol. Model.* **26** (2020).
- [41] E. della Valle, P. Marracino, S. Setti, R. Cadossi, M. Liberti und F. Apollonio, [Magnetic Molecular Dynamics Simulations with Velocity Verlet Algorithm](#), in *2017 XXXIIInd General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS)*, 1–4 (IEEE, 2017).
- [42] D. F. Nieto-Giraldo, J. M. Rodas Rodríguez und J. I. Torres-Osorio, [Incorporation of the Magnetic Field in GROMACS: Validation and Applications in Biological Systems](#), *RSC Adv.* **15**, 7121 (2025).
- [43] B. B. Noble, N. Todorova und I. Yarovsky, [Electromagnetic Bioeffects: A Multiscale Molecular Simulation Perspective](#), *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **24**, 6327 (2022).
- [44] T. Panczyk und P. J. Camp, [Lorentz Forces Induced by a Static Magnetic Field Have Negligible Effects on Results from Classical Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Solutions](#), *J. Mol. Liq.* **330**, 115701 (2021).
- [45] J. Wang, H. Lin, S. An, S. Li, F. Li und J. Yuan, [Concentration-Dependent Structure of KCl Aqueous Solutions under Weak Magnetic Field from the X-Ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulation](#), *J. Mol. Struct.* **1201**, 127130 (2020).
- [46] K.-T. Chang und C.-I. Weng, [An Investigation into the Structure of Aqueous NaCl Electrolyte Solutions under Magnetic Fields](#), *Comput. Mater. Sci* **43**, 1048 (2008).
- [47] F. Moosavi und M. Gholizadeh, [Magnetic Effects on the Solvent Properties Investigated by Molecular Dynamics Simulation](#), *J. Magn. Magn. Mater.* **354**, 239 (2014).
- [48] H. Hu, H. Hou und B. Wang, [Molecular Dynamics Simulations of Ice Growth from Supercooled Water When Both Electric and Magnetic Fields Are Applied](#), *J. Phys. Chem. C* **116**, 19773 (2012).
- [49] W. Zhang, L. Li, G. Zhang und S. Zhang, [Interfacial Structure and Wetting Behavior of Water Droplets on Graphene under a Static Magnetic Field](#), *J. Mol. Liq.* **269**, 187 (2018).
- [50] N. Burton und J. Grant, [The Effects of Magnetic Fields on the Electrochemical and Molecular Dynamics during Water Electrolysis](#), *Int. J. Hydrog. Energy* **137**, 710 (2025).
- [51] K. Yuan, N. Rampal, X. Du, F. Shu, Y. Wang, H. Wang, A. G. Stack, P. Ben Ishai, L. M. Anovitz und P. Xu, [Impact of Magnetic and Electric Fields on the Free Energy to Form a Calcium Carbonate Ion-Pair](#), *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **26**, 27891 (2024).
- [52] L. Gagliardi und S. Bonella, [Charge Transport in Superionic and Melted AgI under a Magnetic Field Studied Via Molecular Dynamics](#), *Phys. Rev. B* **94**, 134426 (2016).
- [53] F. Mouhat, S. Bonella und C. Pierleoni, [Charge Transport Simulations of NaCl in an External Magnetic Field: The Quest for the Hall Effect](#), *Mol. Phys.* **111**, 3651 (2013).

- [54] A. J. Maciejewski, M. Przybylska und Y. Yaremko, [Dynamics of a Dipole in a Stationary Electromagnetic Field](#), Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci. **475**, 20190230 (2019).
- [55] N. J. English und C. J. Waldron, [Perspectives on External Electric Fields in Molecular Simulation: Progress, Prospects and Challenges](#), Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12407 (2015).
- [56] S. Honda, T. Akiba, Y. S. Kato, Y. Sawada, M. Sekijima, M. Ishimura, A. Ooishi, H. Watanabe, T. Odahara und K. Harata, [Crystal Structure of a Ten-Amino Acid Protein](#), J. Am. Chem. Soc. **130**, 15327 (2008).
- [57] K. Lindorff-Larsen, S. Piana, R. O. Dror und D. E. Shaw, [How Fast-Folding Proteins Fold](#), Science **334**, 517 (2011).
- [58] L. Qiu, S. A. Pabit, A. E. Roitberg und S. J. Hagen, [Smaller and Faster: the 20-Residue Trp-Cage Protein Folds in 4 \$\mu\$ s](#), J. Am. Chem. Soc. **124**, 12952 (2002).
- [59] R. Zhou, [Trp-Cage: Folding Free Energy Landscape in Explicit Water](#), Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 13280 (2003).
- [60] B. Savoie, [A Rigorous Proof of the Bohr–Van Leeuwen Theorem in the Semiclassical Limit](#), Rev. Math. Phys. **27**, 1550019 (2015).
- [61] G. A. Pavliotis, [Stochastic Processes and Applications](#), Texts Appl. Math. **60**, 1 (2014).
- [62] R. Czopnik und P. Garbaczewski, [Brownian Motion in a Magnetic Field](#), Phys. Rev. E **63**, 021105 (2001).
- [63] P. Atkins und J. De Paula, *Elements of Physical Chemistry* (Oxford University Press, USA, 2013).
- [64] P. Espanol und P. Warren, [Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics](#), Europhys. Lett. **30**, 191 (1995).
- [65] M. Liu, G. Liu, L. Zhou und J. Chang, [Dissipative Particle Dynamics \(DPD\): An Overview and Recent Developments](#), Arch. Comput. Methods Eng. **22**, 529 (2015).
- [66] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods* (John Wiley & Sons, Inc., 1992).
- [67] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, 2017).
- [68] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Elsevier, 2023).
- [69] J. Jung, C. Kobayashi, K. Kasahara, C. Tan, A. Kuroda, K. Minami, S. Ishiduki, T. Nishiki, H. Inoue, Y. Ishikawa, M. Feig und Y. Sugita, [New Parallel Computing Algorithm of Molecular Dynamics for Extremely Huge Scale Biological Systems](#), J. Comput. Chem. **42**, 231 (2020).
- [70] E. O. Pyzer-Knapp und A. Curioni, [Advancing Biomolecular Simulation through Exascale Hpc, Ai and Quantum Computing](#), Curr. Opin. Struct. Biol. **87**, 102826 (2024).
- [71] D. Carrasco-Busturia, E. Ippoliti, S. Meloni, U. Rothlisberger und J. M. H. Olsen, [Multiscale Biomolecular Simulations in the Exascale Era](#), Curr. Opin. Struct. Biol. **86**, 102821 (2024).
- [72] Q. Spreiter und M. Walter, [Classical Molecular Dynamics Simulation with the Velocity Verlet Algorithm at Strong External Magnetic Fields](#), J. Comput. Phys. **152**, 102 (1999).
- [73] J. P. C. R. Boris, [Proceedings of the Fourth Conference on Numerical Simulation of Plasmas](#), in *Naval Research Laboratory* (1970), held at the Naval Research Laboratory, Washington, D.C. on 2, 3 November 1970.
- [74] C. K. Birdsall und A. B. Langdon, *Plasma Physics Via Computer Simulation* (CRC Press, New York, 2018).
- [75] W. Baumjohann und R. A. Treumann, *Basic Space Plasma Physics* (World Scientific, 2012).
- [76] T. Umeda, [A Three-Step Boris Integrator for Lorentz Force Equation of Charged Particles](#), Comput. Phys. Commun. **228**, 1 (2018).

- [77] S. Zenitani und T. Umeda, [On the Boris Solver in Particle-In-Cell Simulation](#), *Phys. Plasmas* **25** (2018).
- [78] S. A. Chin, [Comment on "A Magnetic Velocity Verlet Method"](#) [*Am. J. Phys.* **88**, 1075 (2020)], *Am. J. Phys.* **89**, 817 (2021).
- [79] P. Eastman, R. Galvelis, R. P. Peláez, C. R. A. Abreu, S. E. Farr, E. Gallicchio, A. Gorenko, M. M. Henry, F. Hu, J. Huang, A. Krämer, J. Michel, J. A. Mitchell, V. S. Pande, J. P. Rodrigues, J. Rodriguez-Guerra, A. C. Simmonett, S. Singh, J. Swails, P. Turner, Y. Wang, I. Zhang, J. D. Chodera, G. De Fabritiis und T. E. Markland, [OpenMM 8: Molecular Dynamics Simulation with Machine Learning Potentials](#), *J Phys Chem B* **128**, 109 (2023).
- [80] Z. Zhang, X. Liu, K. Yan, M. E. Tuckerman und J. Liu, [Unified Efficient Thermostat Scheme for the Canonical Ensemble with Holonomic or Isokinetic Constraints Via Molecular Dynamics](#), *J. Phys. Chem. A* **123**, 6056 (2019).
- [81] M. Parrinello und A. Rahman, [Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method](#), *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [82] T. Darden, D. York und L. Pedersen, [Particle Mesh Ewald: An \$N\log\(N\)\$ Method for Ewald Sums in Large Systems](#), *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993).
- [83] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen und J. G. E. M. Fraaije, [LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations](#), *J. Comput. Chem.* **18**, 1463 (1997).
- [84] D. J. Evans und B. L. Holian, [The Nose–Hoover Thermostat](#), *J. Chem. Phys.* **83**, 4069 (1985).
- [85] T. Sumi und K. Koga, [Theoretical Analysis on Thermodynamic Stability of Chignolin](#), *Sci. Rep.* **9** (2019).
- [86] K. A. McKiernan, B. E. Husic und V. S. Pande, [Modeling the Mechanism of CLN025 Beta-Hairpin Formation](#), *J. Chem. Phys.* **147** (2017).
- [87] F. Jiang und Y.-D. Wu, [Folding of Fourteen Small Proteins with a Residue-Specific Force Field and Replica-Exchange Molecular Dynamics](#), *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9536 (2014).
- [88] S. Garcia-Manyes, J. Brujić, C. L. Badilla und J. M. Fernández, [Force-Clamp Spectroscopy of Single-Protein Monomers Reveals the Individual Unfolding and Folding Pathways of I27 and Ubiquitin](#), *Biophys. J.* **93**, 2436 (2007).
- [89] L. Thukral, J. C. Smith und I. Daidone, [Common Folding Mechanism of a \$\beta\$ -Hairpin Peptide Via Non-Native Turn Formation Revealed by Unbiased Molecular Dynamics Simulations](#), *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18147 (2009).
- [90] M. Sobieraj und P. Setny, [Granger Causality Analysis of Chignolin Folding](#), *J. Chem. Theory Comput.* **18**, 1936 (2022).
- [91] C. M. Davis, S. Xiao, D. P. Raleigh und R. B. Dyer, [Raising the Speed Limit for \$\beta\$ -Hairpin Formation](#), *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14476 (2012).
- [92] C. M. Davis und R. B. Dyer, [Dynamics of an Ultrafast Folding Subdomain in the Context of a Larger Protein Fold](#), *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 19260 (2013).
- [93] M. Xu, Y. Yan, Q. Shi, J. Ankerhold und J. T. Stockburger, [Taming Quantum Noise for Efficient Low Temperature Simulations of Open Quantum Systems](#), *Phys. Rev. Lett.* **129**, 230601 (2022).
- [94] B. Song, J.-H. Cho und D. P. Raleigh, [Ionic-Strength-Dependent Effects in Protein Folding: Analysis of Rate Equilibrium Free-Energy Relationships and Their Interpretation](#), *Biochemistry* **46**, 14206 (2007).
- [95] T. Mizukami, J. T. Bedford, S. Liao, L. H. Greene und H. Roder, [Effects of Ionic Strength on the Folding and Stability of Samp1, a Ubiquitin-Like Halophilic Protein](#), *Biophys. J.* **121**, 552 (2022).
- [96] O. A. Francisco, C. J. Clark, H. M. Glor und M. Khajepour, [Do Soft Anions Promote Protein Denaturation through Binding Interactions? A Case Study Using Ribonuclease A](#), *RSC Advances* **9**, 3416 (2019).

- [97] D. Cébron, S. Viroulet, J. Vidal, J.-P. Masson und P. Viroulet, *Experimental and Theoretical Study of Magnetohydrodynamic Ship Models*, PLOS One **12**, e0178599 (2017).
- [98] O. E. Lanford III, Time Evolution of Large Classical Systems, in *Dynamical Systems, Theory and Applications: Battelle Seattle 1974 Rencontres*, 1–111 (Springer, 2005).
- [99] C. Cercignani, R. Illner und M. Pulvirenti, *The Mathematical Theory of Dilute Gases* (Springer New York, 2013).
- [100] T. Bodineau, I. Gallagher, L. Saint-Raymond und S. Simonella, *On the Dynamics of Dilute Gases*, Eur. Math. Soc. Mag. **128**, 13 (2023).
- [101] F. Schwabl, *Statistische Mechanik* (Springer Berlin, 2006).
- [102] D. Arsénio und L. Saint-Raymond, *From the Vlasov-Maxwell-Boltzmann System to Incompressible Viscous Electro-Magneto-Hydrodynamics*, Bd. 1 (European Mathematical Society Zürich, 2019).
- [103] A. N. Gorban, *Hilbert's Sixth Problem: The Endless Road to Rigour*, Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. **376**, 20170238 (2018).
- [104] Y. Deng, Z. Hani und X. Ma, Hilbert's Sixth Problem: Derivation of Fluid Equations Via Boltzmann's Kinetic Theory, arXiv:2503.01800 (2025), URL <https://arxiv.org/2503.0180>.
- [105] S. Gao, Comment on "Hilbert's Sixth Problem: Derivation of Fluid Equations via Boltzmann's Kinetic Theory" by Deng, Hani, and Ma, arXiv:2504.06297 (2025), URL <https://arxiv.org/abs/2504.06297>.
- [106] M. Bernaschi, S. Melchionna und S. Succi, *Mesoscopic Simulations at the Physics-Chemistry-Biology Interface*, Rev. Mod. Phys. **91**, 025004 (2019).
- [107] J. Lebowitz, H. Frisch und E. Helfand, *Nonequilibrium Distribution Functions in a Fluid*, Phys. Fluids **3**, 325 (1960).
- [108] D. J. Evans und G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (ANU Press, 2008).
- [109] N. Borghini, Lecture Notes: Topics in Nonequilibrium Physics (2012), URL <https://www.physik.uni-bielefeld.de/~borghini/Teaching/Nonequilibrium16/Nonequilibrium.pdf>.
- [110] S. Pezeshki, C. Chimere, A. Bessenov, M. Winterhalter und U. Kleinekathöfer, *Understanding Ion Conductance on a Molecular Level: An All-Atom Modeling of the Bacterial Porin OmpF*, Biophys. J. **97**, 1898 (2009).
- [111] C. Calero, J. Faraudo und M. Aguillella-Arzo, *Molecular Dynamics Simulations of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions*, Mol. Simul. **37**, 123 (2011).
- [112] A. Aksimentiev und K. Schulten, *Imaging α -Hemolysin with Molecular Dynamics: Ionic Conductance, Osmotic Permeability, and the Electrostatic Potential Map*, Biophys. J. **88**, 3745 (2005).
- [113] A. V. Onufriev und S. Izadi, *Water Models for Biomolecular Simulations*, WIREs Comput. Mol. Sci. **8** (2017).
- [114] P. Mark und L. Nilsson, *Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K*, J. Phys. Chem. A **105**, 9954 (2001).
- [115] R. Hafner, G. Guevara-Carrion, J. Vrabec und P. Klein, *Sampling the Bulk Viscosity of Water with Molecular Dynamics Simulation in the Canonical Ensemble*, J Phys Chem A **126**, 10172 (2022).
- [116] R. M. Cardoso, R. O. d. Santos, R. A. A. Munoz, C. D. Garcia und L. Blanes, *A Multi-Pump Magnetohydrodynamics Lab-On-A-Chip Device for Automated Flow Control and Analyte Delivery*, Sensors **20**, 4909 (2020).
- [117] H. H. Bau, *Applications of Magneto Electrochemistry and Magnetohydrodynamics in Microfluidics*, Magnetochem. **8**, 140 (2022).

- [118] J. LeVan und S. D. Baalrud, [Foundations of Magnetohydrodynamics](#), *Phys. Plasmas* **32** (2025).
- [119] J. P. Ewen, D. M. Heyes und D. Dini, [Advances in Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Lubricants and Additives](#), *Friction* **6**, 349 (2018).
- [120] X. Yong und L. T. Zhang, [Thermostats and Thermostat Strategies for Molecular Dynamics Simulations of Nanofluidics](#), *J. Chem. Phys.* **138** (2013).
- [121] H. Gudla, K. Edström und C. Zhang, [Salt Effects on the Mechanical Properties of Ionic Conductive Polymer: A Molecular Dynamics Study](#), *ACS Materials Au* **4**, 300 (2024).
- [122] A. K. Giri, P. Margaretti, D. Peschka und M. Sega, [Resolving the Microscopic Hydrodynamics at the Moving Contact Line](#), *Phys. Rev. Fluids* **7**, 1102001 (2022).
- [123] M. Sega und P. Jedlovszky, [The Impact of Tensorial Temperature on Equilibrium Thermodynamics](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16910 (2018).
- [124] J. Wong-ekkabut und M. Karttunen, [The Good, the Bad and the User in Soft Matter Simulations](#), *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **1858**, 2529 (2016).