

Molekulardynamische Simulation chiraler flüssigkristalliner Phasen

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”
eingereichte Dissertation
(D386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Georg Schöbel
Kaiserslautern
Oktober 2001

Betreuer der Arbeit:
Priv.-Doz. Dr. R. Memmer
und
Prof. Dr. H.-G. Kuball

Für meine Kinder
Svenja and Malte

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. H.-G. Kuball für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die vielen interessanten Anregungen.

Besonders bedanke ich mich bei Priv.-Doz. Dr. Reiner Memmer für seine ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit, für seine Geduld und die fruchtbaren Diskussionen.

Mein Dank geht auch an meine Kollegen Jörg und Folkert, die viel zu einer guten Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Für ihre Unterstützung und ihre ständige Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei meinen Eltern, Inge und Jürgen Schöbel, bedanken.

Nicht zuletzt gilt meine ausgesprochene Dankbarkeit meiner Frau Anita, die durch ihre Einsatzbereitschaft und Motivationsfähigkeit entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	11
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Flüssigkristalline Phasen	13
2.1.1	Die nematische Phase	13
2.1.2	Smektische Phasen	15
2.1.3	Die cholesterische Phase	17
2.1.4	Blaue Phasen	19
2.2	Diffusion in flüssigkristallinen Phasen	22
2.2.1	Diffusionskenngrößen in flüssigkristallinen Phasen	22
2.2.2	Diffusion aus Zeitkorrelationsfunktionen	24
2.2.3	Theoretische Beschreibungen der Diffusion in flüssigkristal- linen Phasen	27
2.2.4	Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Diffusion . .	30
3	Modellsysteme für flüssigkristalline Phasen	37
3.1	Das achirale Gay-Berne-Potential	39
3.2	Das chirale Gay-Berne-Potential	41
3.2.1	Visualisierung	41
3.2.2	Partielle Ableitungen	47
4	Molekulardynamik-Simulation von Vielteilchensystemen	51
4.1	Thermodynamische Größen	52
4.1.1	Energie	52
4.1.1.1	Potentielle Energie	52

4.1.1.2	Kinetische Energie	53
4.1.1.3	Gesamtenergie	53
4.1.2	Temperatur	54
4.1.3	Druck	55
4.2	Radiale Verteilungsfunktion und Ordnungsparameter	56
4.2.1	Radiale Verteilungsfunktion	56
4.2.2	Ordnungsparameter	57
4.3	Fehlerabschätzung	59
4.4	Bewegungsgleichungen	61
4.5	Rotationskoordinaten	63
4.5.1	Eulersche Winkel	63
4.5.2	Quaternionen	66
4.6	Simulation verschiedener Ensemble	68
4.7	Äquivalenz der Ensemble	73
5	Simulationsläufe unter Variation der Temperatur T^*	77
5.1	NpT-Equilibrierungsläufe	77
5.2	NVE-Equilibrierungsläufe	85
5.3	NVE-Produktionsläufe	93
6	Simulationsläufe unter Variation des Drucks P^*	113
6.1	NPT-Equilibrierungsläufe	113
6.2	NVE-Equilibrierungsläufe	117
6.3	NVE-Produktionsläufe	118
7	Diskussion der Simulationsergebnisse	125

8 Zusammenfassung	131
9 Größen und Einheiten	133
10 Parametersätze der Simulationen	135
11 Symbolverzeichnis	137
12 Literatur	139

1 Einführung

Computersimulationen haben sich in den letzten Jahren auf vielen Gebieten zu einer wichtigen Untersuchungsmethode zwischen Theorie und Experiment entwickelt. So können sie einerseits das Verständnis und die Überprüfung neuer Theorien erleichtern, andererseits dienen sie als Ersatz für Experimente, die aufgrund der gewünschten Bedingungen oder der Kosten nicht durchführbar sind. Gerade im Bereich der Flüssigkristallforschung leisten sie bei der Erklärung und Vorhersage von Materialeigenschaften wertvolle Dienste.

Bei der Simulation von Flüssigkristallen finden etablierte Verfahren aus dem Bereich der Flüssigkeitensimulation wie Monte-Carlo und Molekulardynamik-Methoden Anwendung. Aufgrund der besonderen Eigenschaften dieser Mesophasen werden hier jedoch zusätzliche Verfahren benötigt, um anisotrope statische und dynamische Eigenschaften, wie zum Beispiel Ordnungsparameter beziehungsweise Diffusionstensoren, zu berechnen. Computersimulationsverfahren können auch eingesetzt werden, um Zusammenhänge zwischen den makroskopischen Eigenschaften der Phasen und den mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle zu erforschen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll erstmals die Polymorphie chiraler flüssigkristalliner Phasen mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen untersucht werden. Am Beispiel des Modellsystems des chiralen Gay-Berne-Fluids, das bisher ausschließlich mittels Monte Carlo-Simulationen untersucht wurde, soll das Phasendiagramm in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bestimmt werden. Ein Ziel ist insbesondere die Untersuchung der dynamischen Selbstdiffusionseigenschaften in chiralen Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Im Fall der im Mittelpunkt der Untersuchung stehenden cholesterischen Phase sollen die Zusammenhänge zwischen Selbstdiffusionseigenschaften und Gleichgewichtshelixganghöhe beziehungsweise Ordnungsparameter bestimmt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Flüssigkristalline Phasen

Der Begriff *flüssige Kristalle* wurde Ende des neunzehnten Jahrhunderts von Professor Otto Lehmann [1] geprägt. Er bezeichnet einen Aggregatzustand zwischen dem kristallinen und dem isotrop flüssigen Zustand. Ähnlich wie ein Kristall besitzt ein Flüssigkristall anisotrope Eigenschaften. Die zahlreichen bisher gefundenen [2] flüssigen Kristalle lassen sich zwei Gruppen zuordnen:

- Substanzen, die durch Veränderung der Temperatur flüssigkristalline Phasen ausbilden, werden als *thermotrope Flüssigkristalle* bezeichnet,
- Substanzen, die durch Zugabe eines Lösungsmittels flüssigkristalline Phasen ausbilden, werden als *lyotrope Flüssigkristalle* bezeichnet.

Thermotrope Flüssigkristalle werden bevorzugt von stäbchenförmigen Molekülen gebildet. Dabei treten zum Beispiel nematische, smektische, cholesterische und blaue Phasen auf, die im folgenden vorgestellt werden.

2.1.1 Die nematische Phase

Nematische Phasen (siehe Abb. 1) bestehen aus im Mittel in einer Vorzugsrichtung orientierten Molekülen, die keine Positionsfernordnung besitzen. Das heißt, die Moleküle können im Gegensatz zu Phasen mit Positionsfernordnung in allen Raumrichtungen relativ ungehindert translatieren. Für kalamitische Moleküle, deren lange Achsen in der Vorzugsrichtung orientiert sind, gilt, daß aufgrund dieser Orientierungsordnung die Rotation um die kurzen Achsen stärker gehindert ist als um die lange Achse. Die Symmetrieachse einer nematischen Phase, deren Ausrichtung durch die mittlere Orientierung aller langen Achsen der Moleküle der Phase gegeben ist, wird als *Direktor* \vec{n} bezeichnet. Die bevorzugte Orientierung in der Umgebung eines Punktes \vec{r} wird *lokaler Direktor* $\vec{n}_l(\vec{r})$ genannt. Bereiche ähnlicher Orientierung der lokalen

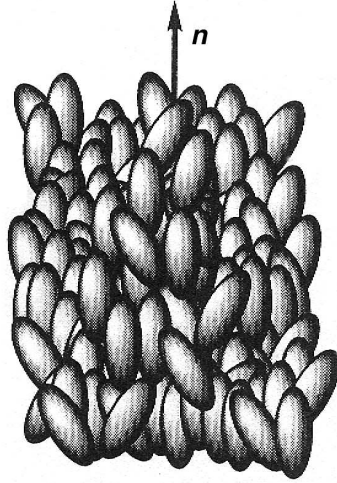


Abbildung 1: Schematische Darstellung der nematischen Phase [3].

Direktoren, das heißt Bereiche ohne sprunghafte Änderung der Ausrichtung, werden *Domänen* genannt.

Die Ordnung der Moleküle einer nematischen Phase bezüglich des Direktors kann mittels eines skalaren Ordnungsparameters

$$\langle P_2 \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) \right\rangle \quad (1)$$

beschrieben werden, wobei β den Winkel zwischen einer ausgezeichneten Achse des jeweiligen Moleküls – bei calamitischen Molekülen ist dies die lange Achse – und dem Direktor angibt. Die spitzen Klammern $\langle \rangle$ stehen für die Mittelung über alle Moleküle der Phase.

Für isotrope Systeme ist $\langle P_2 \rangle = 0$. Für perfekt geordnete Systeme, in denen alle Molekülangachsen entlang des Direktors orientiert sind, ist $\langle P_2 \rangle = 1$. Wenn alle Molekülangachsen senkrecht zum Direktor orientiert sind, ist $\langle P_2 \rangle = -0.5$.

2.1.2 Smektische Phasen

Stäbchenförmige Moleküle können auch *smektische Phasen* [1, 3, 4] aufbauen. Zu der Orientierungsordnung der langen Molekülachsen der nematischen Phase kommt dabei eine Positionsordnung hinzu, bei der die Molekülschwerpunkte im Mittel in Schichten angeordnet sind. Die *smektischen Phasen* lassen sich anhand ihrer Positionsordnung klassifizieren [5]:

kein Tilt	Tilt	Chiral	Positionsordnung zwischen den Schichten	Positionsordnung in den Schichten	Bindungsorientierungsordnung
A	C, C_{alt}	C*	N	N	N
B_{hex}	F, I	F*, I*	Q	N	F
B	J, G	G*, J*	F	F	F
E	K, H	H*, K*	F	F	F

Tabelle 1: Klassifikation der smektischen Phasen nach [5] (N=Nahordnung, Q=Quasinahordnung, F=Fernordnung).

Die Phasen werden in drei Gruppen eingeteilt: Phasen ohne Tilt, Phasen mit Tilt und chirale Phasen. Der Begriff *Tilt* bezeichnet den Kippwinkel, um den der Direktor der Phase von der Schichtnormalen abweicht.

Eine schematische graphische Darstellung der smektischen Phasen aus achiralen Molekülen (siehe Abb. 2) wurde [3] entnommen. Die Phasen sind in gleicher Abfolge wie in Tabelle 1 dargestellt, wobei die Phasen ohne Tilt als "Orthogonal Phases" und die Phasen mit Tilt als "Tilted Phases" bezeichnet sind. Für jede Phase wird eine Ansicht entlang der Schichtnormalen und eine Ansicht für die die Schichtnormalen senkrecht zur Blattebene ausgerichtet ist, gezeigt.

Die schematische Aufsicht auf die Schichten der smektischen A Phasen (SmA) und der smektischen C Phasen (SmC) zeigt die hexagonale Nahordnung. In den höher geordneten Phasen wie z.B. den smektischen B Phasen (SmB) und den smektischen J Phasen (SmJ) besteht eine hexagonale Fernordnung, die in der Aufsicht durch ein unterlegtes Gitter angedeutet wird.


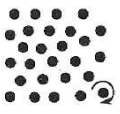





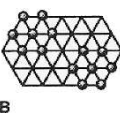
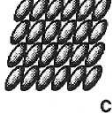
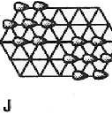
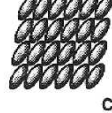
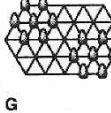
Orthogonal Phases		Tilted Phases				
						Short Range Order
						

Abbildung 2: Einteilung der achiralen smektischen Phasen [3].

Die chiralen smektischen Phasen sind in ihrer Struktur den achiralen ähnlich. So ist die smektische C^* Phase (SmC^*), die beispielhaft für diese Gruppe herausgegriffen werden soll, wie die smektische C Phase aufgebaut, wobei jedoch die Direktoren der einzelnen Schichten gegeneinander um einen konstanten Winkel gedreht sind.

Eine weitere smektische Phase, die durch chirale Moleküle aufgebaut wird, ist die *twisted grain boundary* Phase (siehe Abb. 3). Sie besteht beispielsweise im Fall der TGB_A -Phase aus einzelnen helikal gegeneinander verdrillten Blöcken, die wie smektische A-Phasen aufgebaut sind. Zwischen diesen regelmäßigen Blöcken befinden sich schmale Defektregionen, innerhalb derer sich die Ausrichtung der Schichtnormalen der Blöcke um einen festen Winkel ändert.

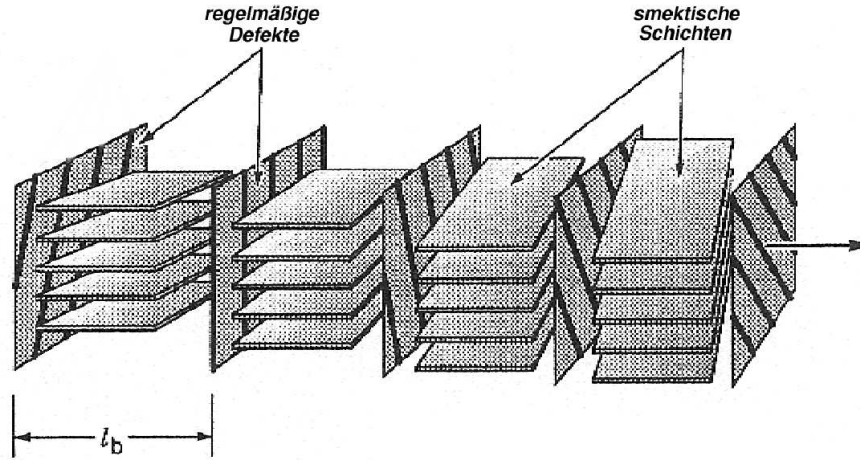


Abbildung 3: Schematische Darstellung der TGB-Phase [5]. Die Breite der smektischen Blöcke ist mit l_b bezeichnet.

2.1.3 Die cholesterische Phase

In einer nematischen Phase ist der Direktor \vec{n} unabhängig von \vec{r} (siehe Abschnitt 2.1.1). Dagegen zeigt der lokale Direktor in einer cholesterischen Phase 4 eine helikale, kontinuierliche Abhängigkeit von der z -Koordinate des Ortsvektors \vec{r} , wenn das Koordinatensystem so gewählt wurde, daß die z -Achse in Richtung der Helixachse liegt:

$$\vec{n}_l(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{p}z\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{p}z\right) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Die Distanz, innerhalb der die Ausrichtung der lokalen Direktoren senkrecht zur z -Achse eine Drehung um 2π erfährt, wird *Ganghöhe* beziehungsweise *Pitch* p der cholesterischen Phase genannt. Das Vorzeichen der Pitch ist durch die Drehrichtung der lokalen Direktoren bezüglich der z -Achse bestimmt. Eine nematische Phase kann als Spezialfall der cholesterischen Phase mit unendlicher Ganghöhe aufgefaßt werden.

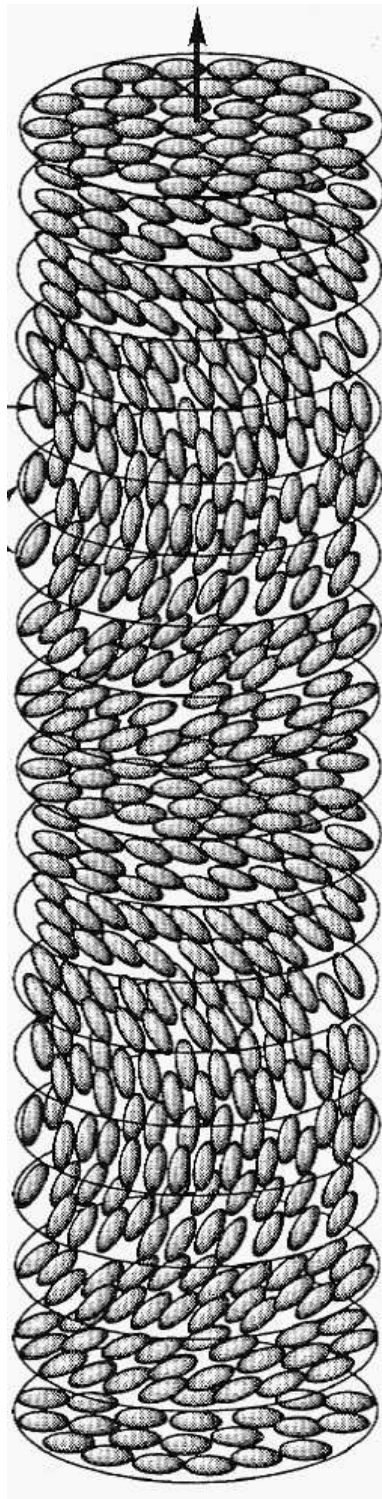


Abbildung 4: Schematische Darstellung der cholesterischen Phase [3].

2.1.4 Blaue Phasen

Blaue Phasen können sich in einem kleinen Temperaturbereich zwischen der cholesterischen und der isotropen Phase ausbilden. Bisher wurden drei unterschiedliche blaue Phasen gefunden. Diese sind die blauen Phasen I, II und III, die mit steigender Temperatur in numerisch aufsteigender Abfolge auftreten können.

Die Modelle der blauen Phasen besitzen als charakteristisches gemeinsames Merkmal sogenannte *Doppeltwistzylinder* (siehe Abb. 5). Im Zentrum dieser Doppeltwistzylinder sind die langen Molekülachsen bevorzugt parallel zur Zylinderachse ausgerichtet. Außerhalb des Zentrums weisen die Moleküle entlang jeder Achse senkrecht zur Zylinderachse, die durch den Zylindermittelpunkt geht, eine helikale Struktur auf. Eine einfache Beschreibung des Direktorfeldes eines Doppeltwistzylinders gelingt in Zylinderkoordinaten. Der Zylinder wird dazu so in das Koordinatensystem einbeschrieben, daß die z -Achse des Koordinatensystems mit der Symmetrieachse des Zylinders zusammenfällt. Dann gilt:

$$\vec{n}_l(z, r, \phi) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos\left(\frac{r}{2}\right) - \begin{pmatrix} \sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \sin\left(\frac{r}{2}\right), \quad (3)$$

wobei r und ϕ Polarkoordinaten zur Beschreibung der Ebene senkrecht zur Zylinderachse z sind.

Diese Doppeltwiststruktur führt in Modellrechnungen bei hoher Chiralität und geringen Zylinderdurchmessern zu einer niedrigeren freien Energie als eine einfache Twiststruktur, wie sie in der cholesterischen Phase gefunden wird. Für die verschiedenen blauen Phasen werden unterschiedliche Anordnungen von Doppeltwistzylindern vorgeschlagen, auf die im folgenden kurz eingegangen wird.

Die verschiedenen blauen Phasen unterscheiden sich durch die relative Anordnung der Doppeltwistzylinder zueinander (siehe Abb. 6). In der blauen Phase I liegen die Doppeltwistzylinder in einer kubisch raumzentrierten Struktur

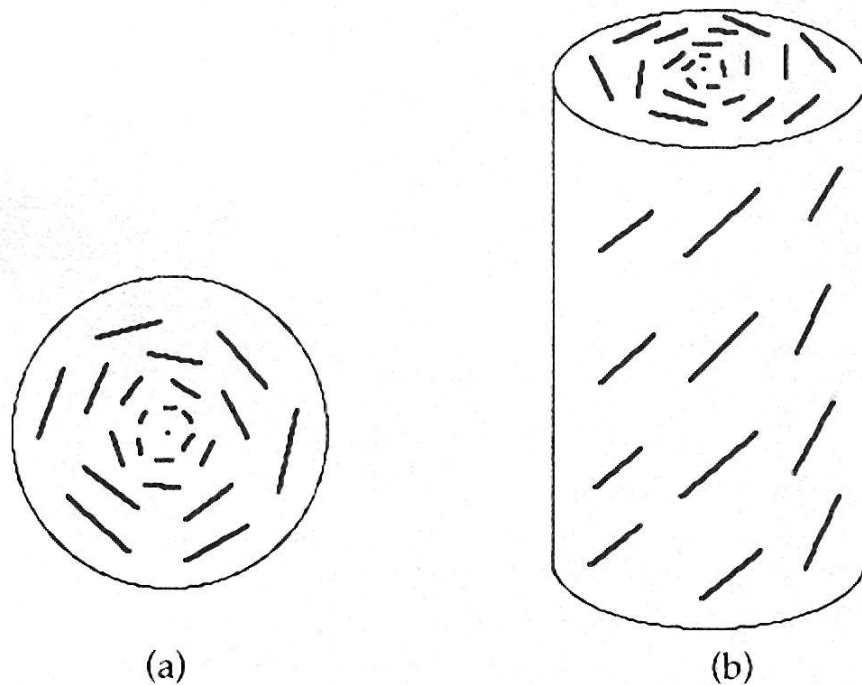
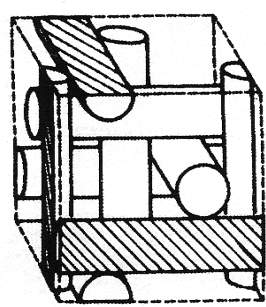


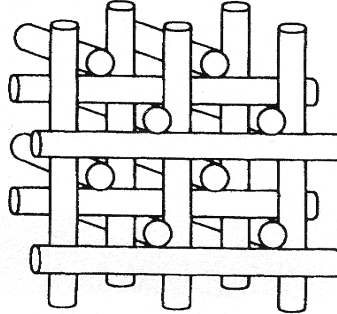
Abbildung 5: Bevorzugte Orientierung der Moleküle in Doppeltwistzylindern in Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) [5, S. 107].

(29.45% Raumerfüllung durch Doppeltwistzylinder) und in der blauen Phase II in einer kubisch primitiven Struktur (58.9% Raumerfüllung durch Doppeltwistzylinder) vor [6]. Für die blaue Phase III wird unter anderem eine sogenannte Spaghetti-Struktur vorgeschlagen.

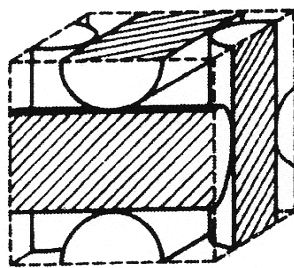
An den rechtwinkligen Kontaktstellen zwischen zwei Zylindern geht das Vektorfeld der lokalen Direktoren defektfrei ineinander über. Der Raum zwischen drei Zylindern kann jedoch nicht defektfrei mit Molekülen gefüllt werden. Das heißt, in diesem Bereich existieren Punkte, an denen es keine bevorzugte Orientierung der Moleküle gibt und der lokale Direktor unbestimmt ist. Deshalb werden blaue Phasen auch den sogenannten *Defekt-Phasen* zugeordnet.



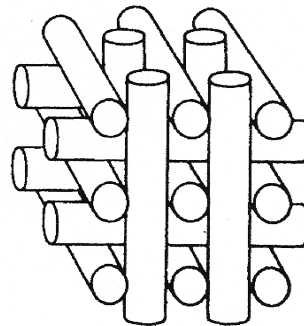
(a)



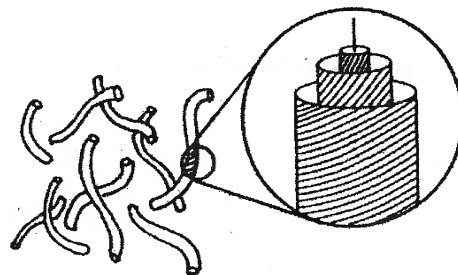
(b)



(c)



(d)



(e)

Abbildung 6: a) Einheitszelle der blauen Phase I; b) Lage der Doppeltwistzylinder in der blauen Phase I; c) Einheitszelle der blauen Phase II; d) Lage der Doppeltwistzylinder in der blauen Phase II; e) Spaghetti-Modell der blauen Phase III [7–9].

2.2 Diffusion in flüssigkristallinen Phasen

Die Untersuchung der Diffusion in flüssigkristallinen Phasen ist schon seit vielen Jahren ein Gebiet intensiver Forschung. Zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen der letzten Jahre belegen dies [10–44].

Im folgenden wird zunächst allgemein auf die Diffusion und ihre phänomenologische Beschreibung eingegangen. Im Anschluß werden die für Flüssigkristalle verwendeten, an die Symmetrie der Phase angepassten Diffusionskenngrößen eingeführt. Danach schließt sich ein Abschnitt zur theoretischen Ableitung der Diffusion durch Integration der Zeitkorrelationsfunktionen und zur Bestimmung der Diffusion mittels Computersimulation an. Die in dieser Arbeit untersuchte Translations- und Rotationsselfdiffusion wird als Spezialfall der allgemeinen Diffusion eingeführt. Im Anschluß werden theoretische Beschreibungen der Diffusion in Abhängigkeit von makroskopischen Meßgrößen, wie z.B. Temperatur und Ordnungsparametern, und Molekülkenngrößen, wie z.B. Formanisotropie, vorgestellt. Abschließend wird kurz auf experimentelle Methoden zur Messung der Diffusion eingegangen.

2.2.1 Diffusionskenngrößen in flüssigkristallinen Phasen

Der Diffusionstensor $\underline{\underline{D}}$ eines Systems aus Molekülen in einem Wirtssystem kann durch die phänomenologischen Fickschen Gesetze beschrieben werden.

Das *erste Ficksche Gesetz* besagt, daß ein Molekülstrom $\vec{J}_r = \partial n / \partial t$ in Richtung \vec{r} durch die zu \vec{r} senkrechte Fläche A proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial \vec{r}$ ist:

$$\vec{J}_r = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) = -\underline{\underline{D}}A \left(\frac{\partial c}{\partial \vec{r}} \right). \quad (4)$$

Im Fall der *Selbstdiffusion* sind die betrachteten Moleküle bis auf eine Markierung gleich denen des Wirtssystems.

Nach dem *zweiten Fickschen Gesetz* ist die zeitliche Veränderung der Konzentration proportional zur Ableitung des Konzentrationsgradienten,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = \underline{\underline{D}} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right). \quad (5)$$

Der Diffusionskoeffizient $\underline{\underline{D}}$ ist dabei ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe und kann somit durch Transformation in ein geeignetes Koordinatensystem, welches im folgenden mit x' bezeichnet wird, diagonalisiert werden. Die Anzahl der unabhängigen Koordinaten des Tensors nach der Diagonalisierung ist von der Symmetrie der untersuchten Phase abhängig [45].

Blaue und isotrope Phasen weisen nur eine unabhängige Koordinate auf:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} D_{x'_1} & 0 & 0 \\ 0 & D_{x'_2} & 0 \\ 0 & 0 & D_{x'_3} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

wobei

$$D_{x'_1} = D_{x'_2} = D_{x'_3}. \quad (7)$$

Im Fall einer makroskopisch uniaxialen Phase (z.B. nematische und smektische A Phasen) liegen zwei unabhängige Größen vor:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} D_{\perp x'_3} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\perp x'_3} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel x'_3} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

wobei x'_3 die Achse des Koordinatensystems ist, welche in nematischen Phasen parallel zum Direktor \vec{n} und in smektischen Phasen parallel zur Schichtnormalen liegt. Das heißt, $D_{\perp x'_3}$ beschreibt die Diffusion senkrecht und $D_{\parallel x'_3}$ die Diffusion parallel zum Direktor beziehungsweise zu der Schichtnormalen.

Zur Beschreibung der Diffusion in einer cholesterischen Phase wird ein ausgezeichnetes lokales Koordinatensystem (\tilde{x}') verwendet. Die \tilde{x}'_3 -Achse liegt in Richtung der Helixachse der Phase. Die \tilde{x}'_2 -Achse liegt entlang des lokalen Direktors, welcher in Abhängigkeit von z definiert ist als

$$\vec{n}_l(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{p}z\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{p}z\right) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Dabei ist z die Koordinate des Ortsvektors \vec{r} in Richtung der Helix und p die Ganghöhe der Helix, also die Distanz entlang der \tilde{x}'_3 -Achse, über die der lokale Direktor eine Richtungsänderung von 2π erfährt. Die \tilde{x}'_2 -Achse liegt somit senkrecht zur \tilde{x}'_3 -Achse. In diesem Koordinatensystem ist der lokal definierte Diffusionstensor diagonal und besitzt drei unabhängige Koordinaten:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} D_{\parallel\tilde{x}'_1} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\parallel\tilde{x}'_2} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel\tilde{x}'_3} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

2.2.2 Diffusion aus Zeitkorrelationsfunktionen

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen den im vorherigen Abschnitt definierten Diffusionskonstanten und den mikroskopischen Molekülbewegungen abgeleitet werden. Im Anschluß daran wird aufgezeigt, wie durch Anpassung dieser Ableitung auf diskrete Funktionen die Diffusionskonstanten aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen berechnet werden können.

Die Diffusionskonstanten können auf einfache Weise aus Zeitkorrelationsfunktionen abgeleitet werden:

Seien $A(t_0)$ und $B(t_0)$ Funktionen der Zeit t_0 , so ist die *Zeitkorrelationsfunktion* $C(t)$ als Funktion der Zeitdifferenz t definiert als:

$$C(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t_0)B(t_0+t)dt_0 \quad (11)$$

$$= \langle A(t_0) B(t_0+t) \rangle. \quad (12)$$

Für $C(0)$ gilt:

$$C(0) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t_0) B(t_0) dt_0 = \langle A(t_0) B(t_0) \rangle = \langle AB \rangle. \quad (13)$$

Die *normierte Zeitkorrelationsfunktion* $\hat{C}(t)$ ergibt sich damit zu:

$$\hat{C}(t) = \frac{C(t)}{C(0)} = \frac{\langle A(t_0) B(t_0 + t) \rangle}{\langle AB \rangle}. \quad (14)$$

Für das Langzeitverhalten von $C(t)$ gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (15)$$

falls $A(t_0)$ und $B(t_0)$ nicht periodisch sind und für große t keine Korrelation aufweisen.

Gilt $A(t_0) = B(t_0)$, so spricht man von einer *Autokorrelationsfunktion* beziehungsweise *Selbstkorrelationsfunktion*.

Im Fall der Anwendung von molekulardynamischen Simulationen liegen die zu untersuchenden Funktionen als Folge diskreter Punkte vor. Deshalb werden die Autokorrelationsfunktionen in diesem Fall als Zeitmittelwert über die diskreten Punkte gebildet. Zur statistischen Verbesserung wird statt einem Ursprung bei $t_0 = 0$ nach jedem Δt ein weiterer Ursprung m eingeführt, für den wiederum eine Korrelationsfunktion berechnet wird. Dabei gibt Δt die Zeitdifferenz zwischen zwei Ursprüngen an. Über alle so berechneten M Korrelationsfunktionen wird dann gemittelt:

$$C(t_n) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(t_m) A(t_{m+n}), \quad (16)$$

wobei M die Anzahl der Stützstellen (*time-origins*) angibt und t_n die diskret definierte Zeitdifferenz ist.

Man unterscheidet bei oben definierten Autokorrelationsfunktionen *Einpartikelfunktionen*, die von einer dynamischen Größe eines einzelnen Moleküls abhängen, und *Kollektivfunktionen*, die von der Summe einer dynamischen

Größe über alle Moleküle des Systems abhängen. Zur Verbesserung der Statistik kann bei Einpartikelfunktionen über alle N Moleküle des Systems gemittelt werden [46].

Ein Beispiel für Einpartikelfunktionen ist die *Translationsgeschwindigkeitsautokorrelationsfunktion*, die wie folgt definiert ist:

$$C_{vv}(t) = \langle \vec{v}(0) \vec{v}(t) \rangle, \quad (17)$$

wobei $\vec{v}(t)$ die Geschwindigkeit eines Moleküls zur Zeit t ist.

Die *Rotationsgeschwindigkeitsautokorrelationsfunktion* ist analog definiert:

$$C_{\omega\omega}(t) = \langle \vec{\omega}(0) \vec{\omega}(t) \rangle, \quad (18)$$

wobei $\vec{\omega}(t)$ die Rotationsgeschwindigkeit eines Moleküls zur Zeit t ist.

Den Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktionen und Transportkoeffizienten erhält man durch die Green-Kubo-Relationen [46]. So läßt sich die Translationselbstdiffusion D_T eines Systems als Zeitintegral der Translationsgeschwindigkeitsautokorrelationsfunktion schreiben:

$$D_T = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}(0) \vec{v}(t) \rangle dt. \quad (19)$$

Eine weitere Möglichkeit, die Diffusion zu bestimmen, bietet die Einsteinrelation [46], welche hier am Beispiel der Translationselbstdiffusion dargestellt wird:

$$D_T = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle}{6t}, \quad (20)$$

wobei $\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle$ der mittlere quadratische Abstand der Molekülschwerpunkte als Funktion der Zeit ist.

Die Gleichungen (19) und (20) lassen sich analog für die Rotationselbstdiffusion D_R schreiben, indem Geschwindigkeiten und Orte durch Winkelgeschwindigkeiten und Eulersche Winkel ersetzt werden.

2.2.3 Theoretische Beschreibungen der Diffusion in flüssigkristallinen Phasen

Über viele Jahre hinweg wurden zahlreiche phänomenologische Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Diffusion in Flüssigkristallen entwickelt [10–18]. Allen diesen Ansätzen ist gemein, daß sie die Gültigkeit der Fickschen Gesetze (vgl. Gleichungen (4) und (5)) für die flüssigkristallinen Phasen voraussetzen [47,48]. Einige der vorhandenen Theorien für Diffusionskonstanten in nematischen, smektischen und cholesterischen Phasen sollen hier kurz vorgestellt werden.

Blinc et al. [10] stellten auf Grund von NMR-Messungen die Theorie auf, daß in thermotropen N und S_A Phasen die Diffusionskonstante senkrecht zum Direktor $D_{\perp x'_3}$ und die Diffusionskonstante parallel zum Direktor $D_{\parallel x'_3}$ der Phase über

- den Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$,
- die mittlere Diffusionskonstante $\langle D \rangle$,
- die Diffusionskonstanten für perfekt geordnete Systeme ($\langle P_2 \rangle = 1$; vgl. S. 14) senkrecht zum Direktor $D_{\perp x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}$ und parallel zum Direktor $D_{\parallel x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}$

beschrieben werden können:

$$D_{\perp x'_3} = \langle D \rangle (1 - \langle P_2 \rangle) + \langle P_2 \rangle D_{\perp x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1} \quad (21)$$

und

$$D_{\parallel x'_3} = \langle D \rangle (1 - \langle P_2 \rangle) + \langle P_2 \rangle D_{\parallel x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}. \quad (22)$$

Die mittlere Diffusionskonstante $\langle D \rangle$ ist definiert als ein Drittel der Spur des Diffusionstensors.

Diese Theorie wurde durch Chu und Moroi [11, 12] erweitert. Dazu wurde die mittlere Diffusionskonstante $\langle D \rangle$ mittels einer Potenzreihenentwicklung der Green-Kubo-Relation (siehe Gleichung 19) approximiert. Die Diffusionswerte für die perfekt geordnete Phase wurden geometrisch extrapoliert. Das Verhältnis γ zwischen $D_{\perp x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}$ und $D_{\parallel x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}$ wurde mit

$$\gamma = \frac{D_{\perp x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}}{D_{\parallel x'_3}^{\langle P_2 \rangle=1}} \simeq \frac{\pi d}{4L} = \frac{\pi}{4Q} \quad (23)$$

angenommen, wobei d der Durchmesser und L die Länge der Moleküle ist, das heißt das Verhältnis der beiden Diffusionsparameter für eine perfekt geordnete Phase ist umgekehrt proportional zur Formanisotropie $Q = L/d$ des Moleküls.

Damit werden die Gleichungen (21) und (22) zu

$$D_{\perp x'_3} = \langle D \rangle \left[1 - \frac{1 - \gamma}{2\gamma + 1} \langle P_2 \rangle \right] \quad (24)$$

und

$$D_{\parallel x'_3} = \langle D \rangle \left[1 + \frac{2(1 - \gamma)}{2\gamma + 1} \langle P_2 \rangle \right], \quad (25)$$

siehe auch die in Abb. 7 dargestellten Abhängigkeiten.

Ein neuer Ansatz von Hess, Frenkel und Allen [16] ist die affine Transformation der Diffusionsgleichungen für harte Kugeln in einen Raum mit uniaxialen Ellipsoiden. Um die aus dieser Streck-Transformation resultierende perfekte Ordnung ($\langle P_2 \rangle = 1$) an die Ordnung einer nematischen Phase ($\langle P_2 \rangle < 1$) anzupassen, wurden die transformierten Gleichungen um den Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ ergänzt:

$$D_{\perp x'_3} = D_{iso} \alpha \left[Q^{-\frac{2}{3}} + \frac{1}{3} Q^{-\frac{2}{3}} (Q^2 - 1) (1 - \langle P_2 \rangle) \right] \quad (26)$$

und

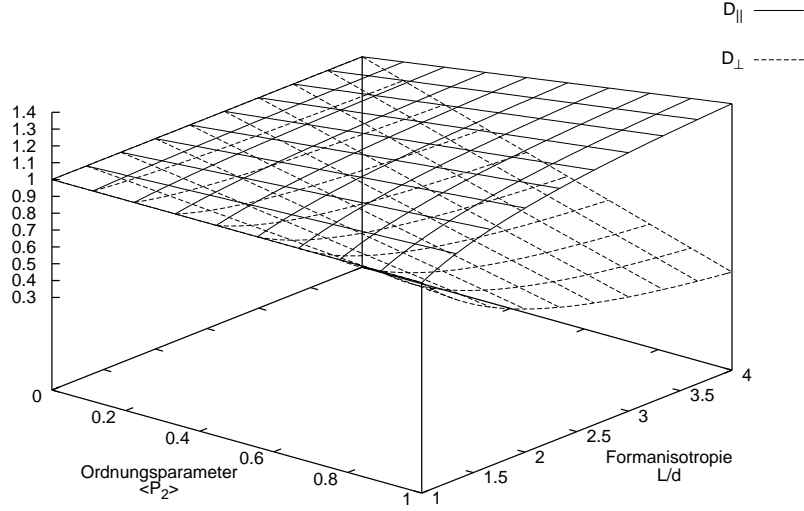


Abbildung 7: Abhängigkeit der Diffusionskonstanten vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ und der Formanisotropie der Moleküle nach Chu und Moroi [11, 12] mit $\langle D \rangle = 1$.

$$D_{\parallel x'_3} = D_{iso} \alpha \left[Q^{-\frac{4}{3}} - \frac{2}{3} Q^{-\frac{2}{3}} (Q^2 - 1)(1 - \langle P_2 \rangle) \right], \quad (27)$$

wobei

$$\alpha = \left[1 + \frac{2}{3} (Q^{-2} - 1)(1 - \langle P_2 \rangle) \right]^{-\frac{1}{3}} \left[1 + \frac{1}{3} (Q^2 - 1)(1 - \langle P_2 \rangle) \right]^{-\frac{2}{3}}. \quad (28)$$

Hierbei bezeichnet $Q = L/d$ die Formanisotropie des Ellipsoids und D_{iso} die Diffusionskonstante in einer isotropen Phase aus Ellipsoiden.

Die bisher aufgezeigten theoretischen Beschreibungen der Diffusion berücksichtigen die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Diffusion nur indirekt über die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Ordnungsparameters $\langle P_2 \rangle$. In mehreren experimentellen Arbeiten [49] wird jedoch aufgrund der gemessenen Abhängigkeiten der Diffusion von der Temperatur eine direkte Arrhe-

niusabhängigkeit vorgeschlagen:

$$D = D^0 e^{\frac{-\Delta G}{kT}}, \quad (29)$$

wobei ΔG und D^0 als Fitparameter verwendet werden.

Indirekte und direkte Abhängigkeiten finden sich bei den Beschreibungen der Diffusion in Richtung des Direktors in cholesterischen Phasen. Für diese wird eine Abhängigkeit von der Ganghöhe p und der Temperatur T in der Form

$$D_{\parallel \vec{x}'_3} \approx p^\gamma e^{\frac{-\Delta G}{kT}} \quad (30)$$

angenommen [11, 12]. Für mittlere Pitchlängen findet man dabei eine quadratische Abhängigkeit von der Ganghöhe [12].

2.2.4 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Diffusion

Zur direkten und indirekten Messung der Diffusion in flüssigkristallinen Substanzen wurden zahlreiche Verfahren entwickelt und kontinuierlich verbessert [19–44]. Die gebräuchlichsten Verfahren sollen hier kurz mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt werden.

Tracer :

Unter dem Namen *Tracer-Methode* werden zwei Techniken zusammengefaßt. Einerseits wird damit das Markieren der zu verfolgenden Moleküle durch den Austausch von ^1H -Wasserstoff beziehungsweise ^{12}C -Kohlenstoff durch ihre Isotope ^3H beziehungsweise ^{14}C bezeichnet (*radioaktive Tracer*). Andererseits versteht man darunter auch die Zugabe von farbigen Molekülen mit ähnlicher Struktur und ähnlichen Eigenschaften wie die zu untersuchenden Moleküle (*optische Tracer*). Der Vorteil beider Methoden liegt in der *direkten* optischen Beobachtbarkeit des zu messenden Phänomens.

Die Nachteile bei den radioaktiven Tracern sind die aufwendige Synthese der markierten Moleküle und die Veränderung der Diffusion durch die

Markierung [19, 22, 23]. Publikationen zur Verbesserung der Methode befassen sich zum Beispiel mit der Kompensation dieser Veränderung.

Der Nachteil der optischen Tracer besteht in der Schwierigkeit, einen geeigneten Farbstoff zu finden [24–27].

NMR :

NMR-Experimente sind eine der verbreitetsten Methoden zur Messung der Diffusion in Flüssigkristallen [20, 21, 32–37, 50]. Dabei kommen zahlreiche verschiedene direkte und indirekte Auswertungsverfahren zum Einsatz. Die indirekten Methoden basieren auf der Veränderung der Spin-Relaxationszeiten beziehungsweise der Peakformparameter wie zum Beispiel der Peakbreite. Da jede Molekülbewegung Auswirkungen auf die Spin-Relaxationszeiten und die Peakformparameter hat, muß die Diffusion unter Anwendung eines Modells von den anderen Molekülbewegung absepariert werden [39]. Weiterhin ist die Bestimmung der Diffusion entlang und senkrecht zum Direktor problematisch, da die exakte Ausrichtung des Direktors während der Messung nicht bekannt ist. Bei Anwendung eines starken Magnetfeldgradienten zur Ausrichtung der Phase besteht besonders bei cholesterischen Systemen die Gefahr der Wechselwirkung zwischen Magnetfeldgradient und Phasenstruktur [39, 51], das heißt, auf die Moleküle wirken externe Kräfte, die die zu messende Diffusion innerhalb der Phase beeinflussen.

Deshalb werden Verfahren eingesetzt, die ohne die Verwendung von Magnetfeldgradienten auskommen und auf der Auswertung der Peakform basieren [38, 39]. In smektischen Phasen existieren diese Probleme nur in geringerem Umfang. Wenn der experimentelle Aufbau so ausgerichtet wird, daß die Feldgradienten parallel und senkrecht zu den Normalen der smektischen Schichten liegen, können die Diffusionskoordinaten parallel und senkrecht zu den Schichten getrennt ermittelt werden.

Der Nachteil der NMR-Methode besteht in der indirekten Messung und den daraus resultierenden Problemen bei der Rückrechnung auf die zu

messenden Diffusionskonstanten.

Quasielastische Neutronenbeugung :

Bei der *quasielastischen Neutronenbeugung* wird ein monochromatischer Neutronenstrahl an den Atomkernen der zu messenden Moleküle gebeugt. Die dabei durch die Bewegung der Moleküle entstehende Energieverschiebung der Neutronen wird als quasielastischer Beitrag bezeichnet [52]. Diese Verschiebung führt zu einer Verbreiterung $\Delta\omega$ des Frequenzbereichs der eingestrahlten monochromatischen Neutronen.

Die normalisierten Neutronenbeugungsintensitäten als Funktion der kinetischen Energie E beziehungsweise der Frequenz ω der Neutronen ($h\omega = 2\pi E$) lassen sich als Fouriertransformierte einer Zeitkorrelationsfunktion schreiben. Es ist möglich, einen Zusammenhang zwischen dem gemessenen $\Delta\omega$ und der Translationsdiffusion (vgl. Gleichung (19)) herzuleiten:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{D\vec{Q}^2}{((D\vec{Q})^2 + \omega^2)\pi}, \quad (31)$$

wobei \vec{Q} der Beugungsvektor ist.

Im anisotropen Fall gilt

$$S(\vec{Q}, \omega) = L[(D_{\parallel}\cos^2(\beta) + D_{\perp}(\beta))Q^2]. \quad (32)$$

Dabei ist β der durch den Beugungsvektor \vec{Q} und den Direktor der Phase \vec{n} eingeschlossene Winkel und L die Lorenzfunktion.

Bei hinreichend hoher Auflösung der Messung kann die Diffusion von den anderen Molekülbewegungen (z.B. Rotation) isoliert betrachtet werden. Weiterhin ist es nötig, die Orientierung des Direktors der Probe während der Messung zu kennen. Diese beiden Voraussetzungen sind in neueren Untersuchungen erfüllt, so daß nun eine deutlich verbesserte Übereinstimmung mit den Messungen mittels NMR-Technik erzielt

werden konnte [52].

Der Nachteil der quasielastischen Neutronenbeugung besteht in dem sehr großen apparativen Aufwand.

Bereits die Anzahl der veröffentlichten experimentellen Arbeiten zeigt ein breites Interesse an der Diffusion in Flüssigkristallen [20, 21, 34]. Auffällig sind dabei jedoch die Unterschiede in den Ergebnissen, wenn verschiedene Meßmethoden auf das gleiche System angewendet werden. So gilt z.B. für Temperaturvariationen in der nematischen Phase, daß weder die Steigung, noch das Verhältnis zwischen den Diffusionskonstanten parallel und senkrecht zum Direktor übereinstimmen. Auch die absolute Größenordnung der Meßwerte weicht deutlich voneinander ab. Als Beispiel sollen hier zwei vergleichende Graphiken (siehe Abb. 8 und 9) für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion aus [45] dienen. Sie zeigen für die häufig vermessenen Substanzen p-Azoxyanisol (PAA) und Methoxybenzylidenbutylanilin (MBBA) Abweichungen zwischen den Messungen im Bereich einer Zehnerpotenz. Auch die Kurvenformen (z.B. die Steigung und die Krümmung) dieser Messungen weisen erhebliche Abweichungen untereinander auf, so daß methodische Probleme vermutet werden können.

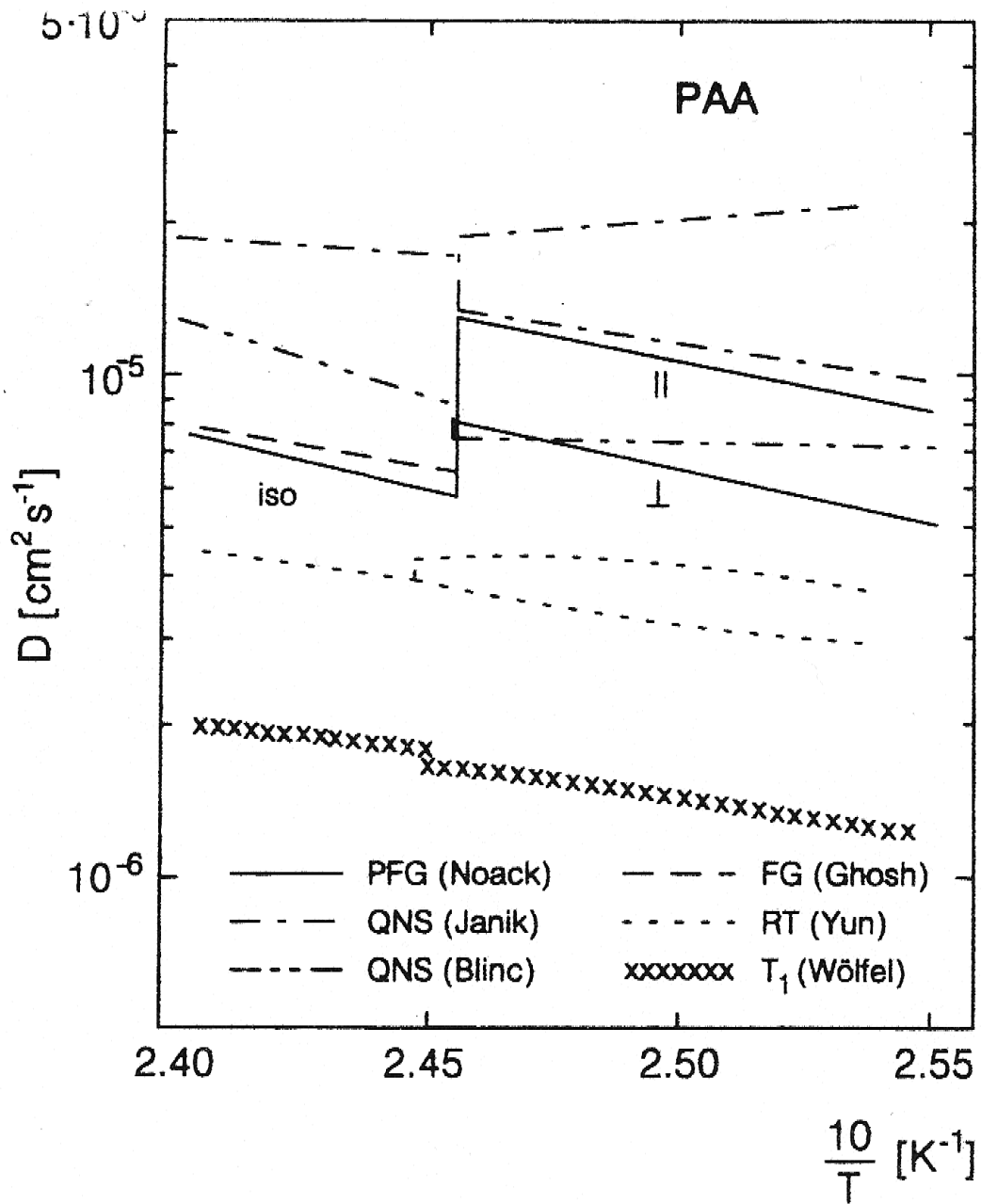


Abbildung 8: Ein Vergleich ausgewählter Meßergebnisse für p-Azoxyanisole (PAA) [45].

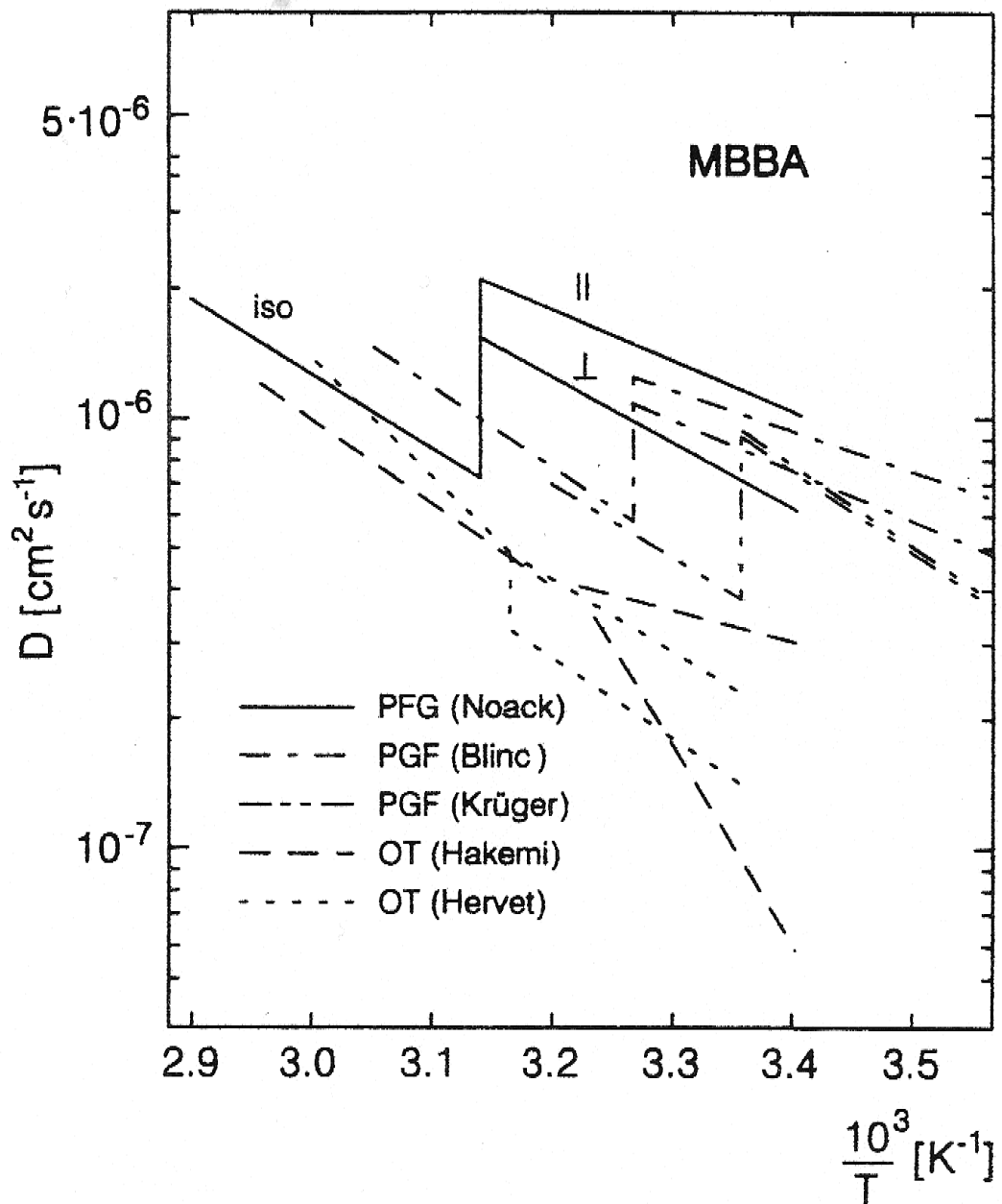


Abbildung 9: Ein Vergleich ausgewählter Messergebnisse für Methoxybenzylidenbutylanilin (MBBA) [45].

3 Modellsysteme für flüssigkristalline Phasen

Modellsysteme zur Simulation von Vielteilchensystemen beruhen auf der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen. In der allgemeinen Form

$$U = \sum_i v_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (33)$$

berücksichtigt das Potential ortsabhängige Wechselwirkungen (v_1), Paarwechselwirkungen (v_2) und Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Molekülen (v_3, \dots, n). Die ortsabhängigen Wechselwirkungen (v_1) modellieren äußere Felder, die auf das System wirken. Die Paarwechselwirkung (v_2) ist ortsunabhängig und kann in Abhängigkeit des Abstandsvektors $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ geschrieben werden. Die höheren Terme v_3, \dots, n werden meist nicht explizit berücksichtigt, da ihre Berechnung einen hohen Zeitaufwand erfordert. Um auch ihren Einfluß zu erfassen wird das Paarpotential (v_2) zu einem *effektiven Paarpotential* v_2^{eff} erweitert. Gleichung (33) läßt sich damit schreiben als

$$U \approx \sum_i v_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{eff}(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (34)$$

Im Hinblick auf die Simulation flüssigkristalliner Phasen kommen in Abhängigkeit von der Zielsetzung der Simulation drei verschiedene Klassen von effektiven Paarwechselwirkungsbeschreibungen zum Einsatz.

Die Modellsysteme der einfachsten Klasse berücksichtigen nur attraktive oder nur repulsive Wechselwirkungen. Hierzu zählen die *Gitter-Modelle*, bei denen die Moleküle auf festen Gitterplätzen lokalisiert sind und über ein anisotropes attraktives Potential wechselwirken. Auch die rein repulsiven *Hardcore-Modelle*, die die Moleküle durch dreidimensionale geometrische Körper, wie zum Beispiel Rotationsellipsoide, beschreiben, zählen zu dieser Klasse.

Die zweite Klasse von Modellsystemen berücksichtigt eine Kombination von

attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen. Hierzu zählt sowohl das *Lennard-Jones-Potential* als auch das in dieser Arbeit verwendete *Gay-Berne-Potential*, auf das in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird. In diesen Modellsystemen wird ein Molekül mittels eines *Einzentren-Potentiales* dargestellt.

Die dritte Klasse baut auf der zweiten auf. Durch Superposition mehrerer Einzentren-Potentiale wird ein Molekülmodell erzeugt, wobei meist jedes Einzentren-Potential für eine Atom-Atom-Wechselwirkung steht. Dieser Potentialtyp wird deshalb als *atomistisches Potential* bezeichnet.

In der hier aufgeführten Abfolge der Klassen steigt die Komplexität der Modelle und damit die Rechenzeit pro simuliertem Molekül an. Mittels Gittersystemen lassen sich zur Zeit auf herkömmlichen Workstations sehr große Systeme, das heißt Systeme von mehreren 10000 Molekülen simulieren. Für die komplexeren Einzentren-Potentiale, wie das Gay-Berne-Potential, sind Systemgrößen von mehreren 100 bis zu einigen 1000 Molekülen üblich. Bei atomistische Potentialen liegen die handhabbaren Systemgrößen nur bei einigen 100 Molekülen.

Die Vorteile der atomistischen Potentiale liegen dagegen in der Möglichkeit, reale Moleküle im Modell detailliert nachzubilden. So existieren zahlreiche Publikationen, die Abbildungsvorschriften für Moleküle auf der Basis von Potentialkombinationen vorschlagen, so daß ein möglichst realitätsnahes Modell entsteht. Solche allgemeinen Abbildungsvorschriften können für das Gay-Berne-Potential nicht ohne Vernachlässigung vieler molekülspezifischer Eigenschaften erstellt werden, da es sich um ein Einzentren-Potential handelt. Das heißt, Modelle, die auf Gay-Berne-Potentialen aufbauen, dienen in erster Linie der Erforschung prinzipieller Zusammenhänge zwischen Molekülgeometrien und Phasenverhalten. Die Modelle der einfachsten Klasse, Gitter- und Hardcore-Modelle, liefern keine direkten Aussagen über das Verhalten bestimmter Moleküle in der Phase und beinhalten weitere starke Vereinfachungen. So entfällt beispielsweise die Translationsbewegung der Moleküle bei Gitter-Modellen und wird bei Hardcore-Modellen nur über unelastische Stöße approximiert.

Für Anwendungen, in denen das Verhalten von Molekülen in flüssigkristallinen Phasen erforscht werden soll, stellt das Gay-Berne-Potential einen guten Kompromiß zwischen Rechenzeit und realistischer Beschreibung des Systems dar. Dies zeigt sich besonders an der großen Vielfalt von Phasen, die mit Hilfe des Gay-Berne-Potentials bisher bereits mittels Computersimulationen untersucht werden konnten [53–55].

3.1 Das achirale Gay-Berne-Potential

Das Gay-Berne-Potential geht auf ein Potential zurück, das von *Berne* und *Pechukas* 1972 [56] eingeführt wurde. Dieses Potential basiert auf dem Lennard-Jones-Potential [57]

$$U(r) = \alpha \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (35)$$

wobei n der Exponent des repulsiven Anteils, m der Exponent des attraktiven Anteils,

$$\alpha = \frac{1}{n - m} \left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}}, \quad U(\sigma) = 0 \quad \text{und} \quad U(r_{min}) = \epsilon \quad (36)$$

ist. Dieses Potential wurde so modifiziert, daß die Parameter σ und ϵ Funktionen der Orientierungen der Moleküle sind. Als Basis für diese Überlegungen dient die Überlappung zweier ellipsoider Gaussfunktionen, die die Größe der Wechselwirkung der beiden jeweils betrachteten Moleküle approximieren soll.

Nachdem *Gay* und *Berne* 1981 [58] für ϵ eine Abhängigkeit vom intermolekularen Vektor \vec{r} eingeführt hatten, wurde das nach ihnen benannte Gay-Berne-Potential

$$U_a(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) \left[\left(\frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) + \sigma_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) + \sigma_0} \right)^6 \right], \quad (37)$$

wobei

$$\sigma(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) = \sigma_0 \left[1 - \frac{1}{2} \chi \left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i + \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 + \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} + \frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i - \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 - \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (38)$$

$$\epsilon(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) = \epsilon_0 \epsilon^\nu(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j) \epsilon'^\mu(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}), \quad (39)$$

$$\epsilon(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j) = (1 - \chi^2(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (40)$$

$$\epsilon'(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) = 1 - \frac{1}{2} \chi' \left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i + \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 + \chi'(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} + \frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i - \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 - \chi'(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right), \quad (41)$$

in zahlreichen Publikationen [54, 59] erfolgreich für die Simulation flüssigkristalliner Systeme eingesetzt.

Dabei sind $\hat{\vec{u}}_i$ und $\hat{\vec{u}}_j$ die auf eins normierten Vektoren zur Beschreibung der Molekülorientierung und \vec{r} der Abstandsvektor zwischen den beiden betrachteten Molekülen. Weiterhin bezeichnet r den Abstand und $\hat{\vec{r}}$ den normierten Abstandsvektor. Die Parameter χ und χ' sind definiert als:

$$\chi = \frac{\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_s}\right)^2 + 1}, \quad (42)$$

$$\chi' = \frac{1 - \left(\frac{\epsilon_e}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{\mu}}}{1 + \left(\frac{\epsilon_e}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{\mu}}}. \quad (43)$$

Der Formanisotropieparameter χ wird durch die Angabe der Molekülbreite σ_s und der Moleküllänge σ_e bestimmt. χ' gibt die Anisotropie der Potentialtiefe wieder.

3.2 Das chirale Gay-Berne-Potential

Die Molekulardynamik-Simulationen in dieser Arbeit wurden mit der chiralen Erweiterung des Gay-Berne-Potentials U_c [60] durchgeführt:

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \vec{r}) = aU_a(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \vec{r}) + cU_c(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \vec{r}), \quad (44)$$

wobei U_a das Gay-Berne-Potential, U_c den chiralen Wechselwirkungsterm und a und c die Proportionalitätskonstanten der jeweiligen Wechselwirkungsterme bezeichnen. Die Proportionalitätskonstante a wird, so nicht explizit anders definiert, in dieser Arbeit immer gleich eins gesetzt.

Dabei ist der chirale Wechselwirkungsterm U_c über

$$U_c(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \vec{r}) = 4\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \vec{r}) \left[\left(\frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \vec{r}) + \sigma_0} \right)^7 \right] \left[(\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j) \cdot \vec{r} \right] (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \quad (45)$$

gegeben.

3.2.1 Visualisierung

Für die folgenden Abbildungen wurden je zwei Moleküle mit Molekülorientierungen $\hat{\mathbf{u}}_i$ und $\hat{\mathbf{u}}_j$ in zwei zueinander parallelen Ebenen betrachtet, wobei der Abstandsvektor zwischen den Molekülen \vec{r} und der Diederwinkel γ zwischen den Molekülen variiert wurden (Abb. 10). Mittels dieser Variation können verschiedene Charakteristika des chiralen Gay-Berne-Potentials dargestellt werden.

Die chirale Erweiterung des Gay-Berne-Potentials U_c wirkt sich in mehrfacher Hinsicht aus. Da es sich um eine attraktive Erweiterung handelt, findet eine Absenkung der globalen Minima statt. Ein Vergleich der dreidimensionalen Höhenliniendiagramme für das achirale (Abb. (11)) und das chirale (Abb. (12)) Gay-Berne-Potential bei einem Diederwinkel von 22.5° zeigt dies deutlich. Während das zweidimensionale Höhenliniendiagramm für das achirale

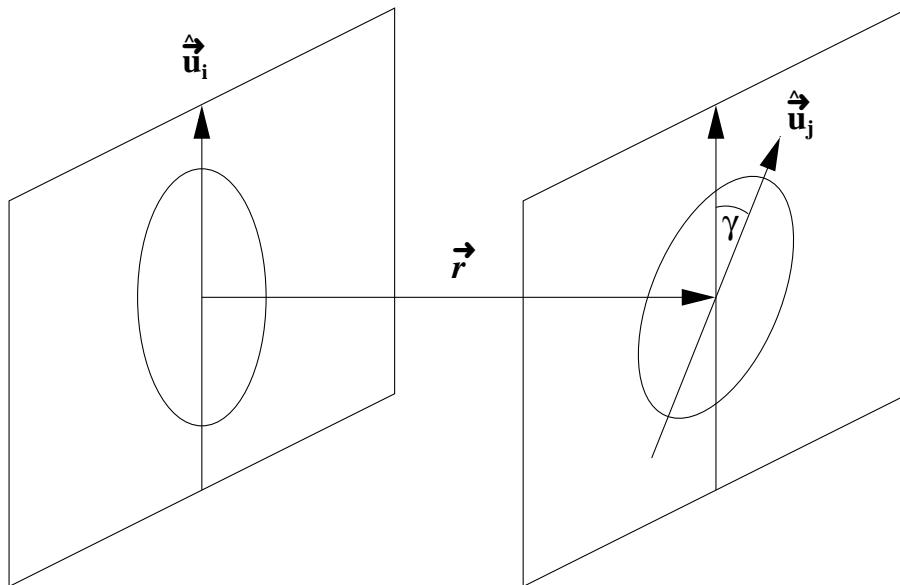


Abbildung 10: Definition des Diederwinkels γ und des Abstandsvektors \vec{r} zwischen zwei Gay-Berne-Molekülen.

Gay-Berne-Potential (Abb. (13)) eine symmetrische Verteilung der Minima aufweist, liegt im chiralen Fall (Abb. (14)) eine stark asymmetrische Ausprägung vor.

Die für das Modellsystem wichtigste Auswirkung des chiralen Zusatzterms ist die Verschiebung des Potentialminimums vom einem Diederwinkel von 0° beim achiralen Gay-Berne-Potential zu einem Diederwinkel ungleich 0° beim chiralen Gay-Berne-Potential. Die Abbildungen (15) und (16) zeigen durch Variation des Diederwinkels die Lage des Minimums für $c = 2$.

Auch die Form des Teilchens ändert sich in Abhängigkeit vom Wert des Proportionalitätsparameters c . Dies zeigt der Vergleich der Equipotentiallinien bei einem Potentialwert von Null für das achirale Gay-Berne-Potential und für das chirale Gay-Berne-Potential, die in den Abbildungen (17) und (18) für den Bereich $0 - 90^\circ$ des Diederwinkels aufgetragen sind.

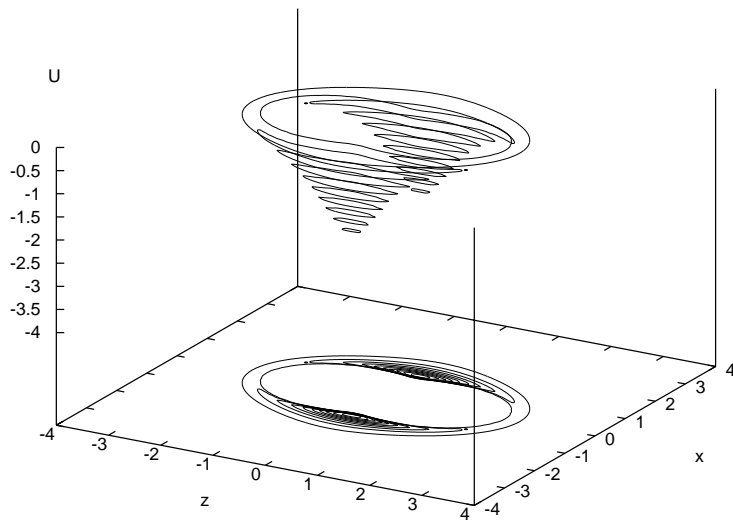


Abbildung 11: 3D-Höhenliniendiagramm für das achirale Gay-Berne-Potential bei einem Diederwinkel von 22.5° .

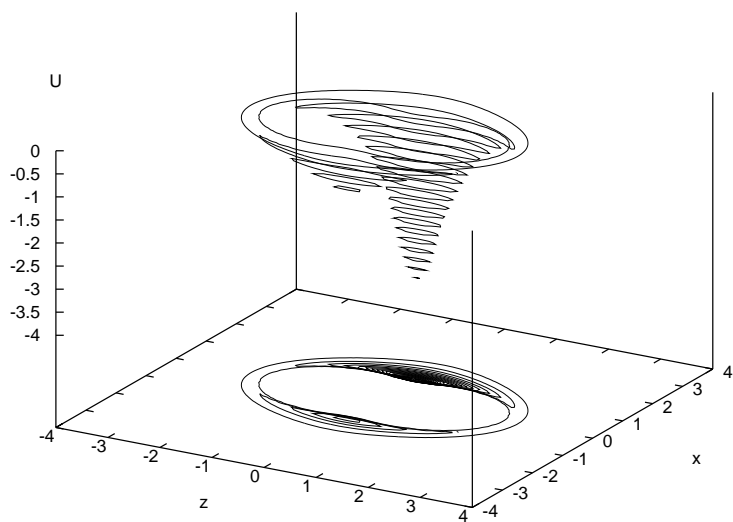


Abbildung 12: 3D-Höhenliniendiagramm für das chirale Gay-Berne-Potential bei einem Diederwinkel von 22.5° für $c = 2$.

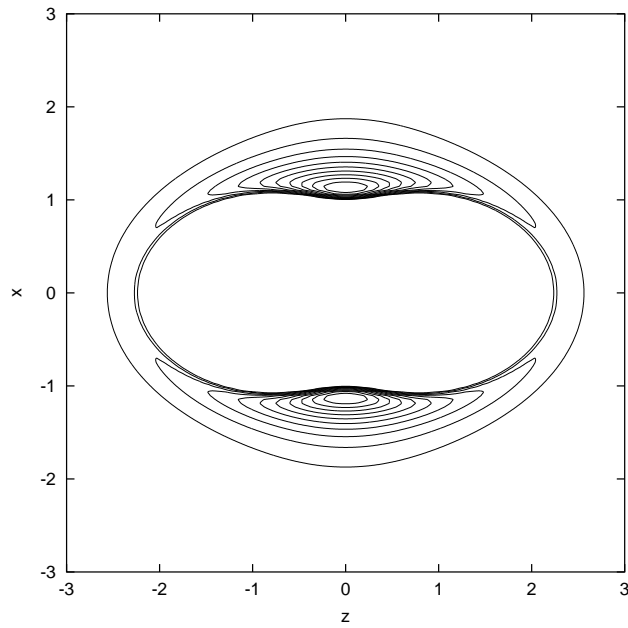


Abbildung 13: 2D-Höhenliniendiagramm für das achirale Gay-Berne-Potential bei einem Diederwinkel von 22.5° .

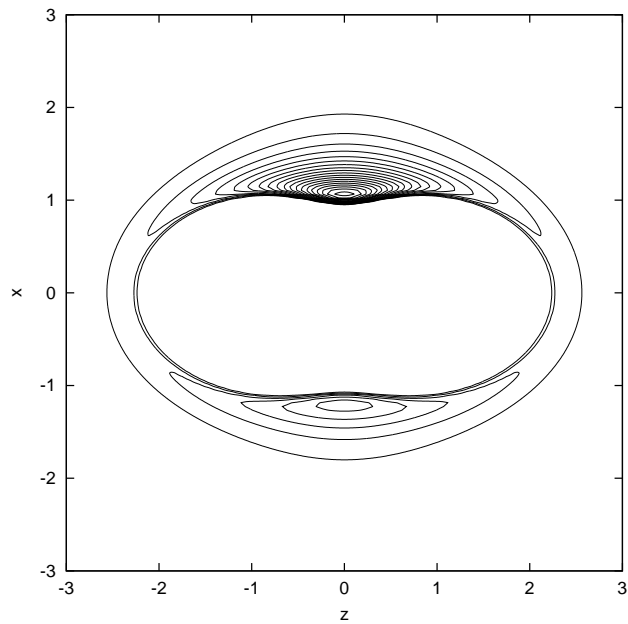


Abbildung 14: 2D-Höhenliniendiagramm für das chirale Gay-Berne-Potential bei einem Diederwinkel von 22.5° für $c = 2$.

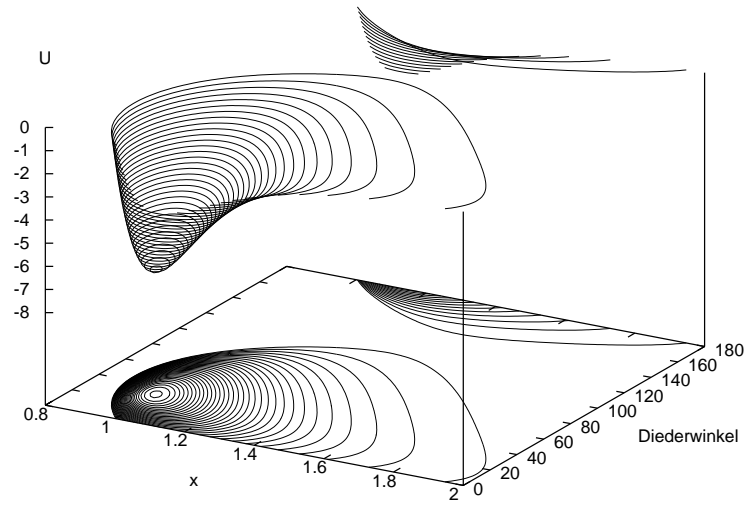


Abbildung 15: 3D-Höhenliniendiagramm für das chirale Gay-Berne-Potential für $c = 2$.

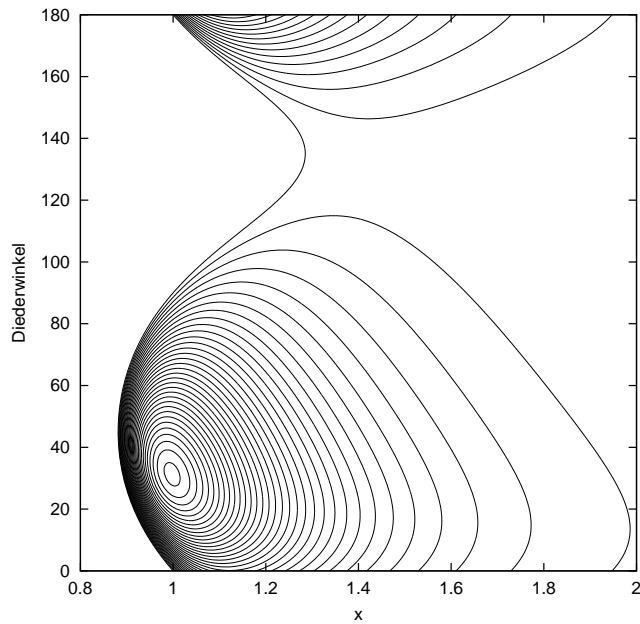


Abbildung 16: 2D-Höhenliniendiagramm für das chirale Gay-Berne-Potential für $c = 2$.

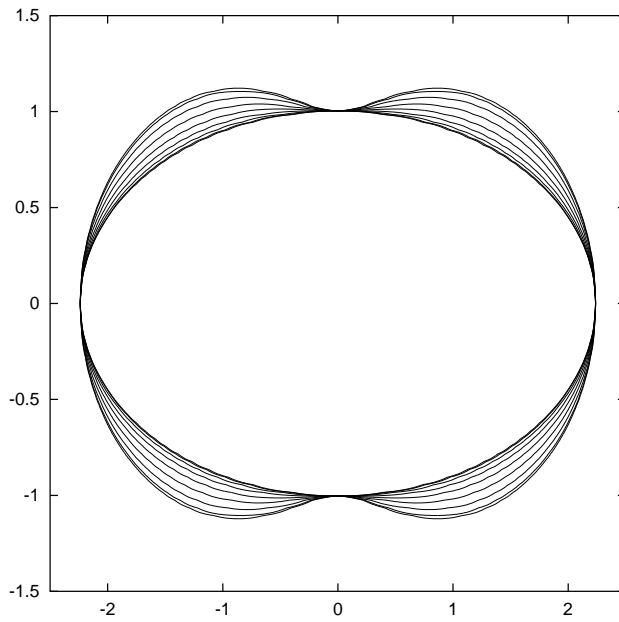


Abbildung 17: Equipotentiallinien bei $U = 0$ für das achirale Gay-Berne-Potential bei Variation des Diederwinkels zwischen $0 - 90^\circ$.

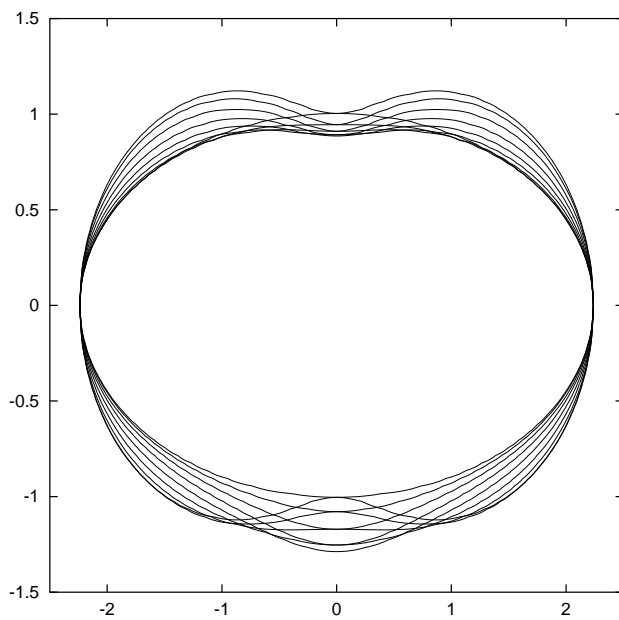


Abbildung 18: Equipotentiallinien bei $U = 0$ für das chirale Gay-Berne-Potential bei $c = 2$ und Variation des Diederwinkels zwischen $0 - 90^\circ$.

3.2.2 Partielle Ableitungen

Für die Verwendung in molekulardynamischen Simulationen müssen die aus den Wechselwirkungstermen resultierenden Kräfte \vec{F} durch Ableitung nach den Orts- und Orientierungskordinaten analytisch bestimmt werden.

Die Ableitung erfolgt nach den Koordinaten der Ortsvektors

$$\vec{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (46)$$

und den Koordinaten des normierten Orientierungsvektors

$$\hat{u}_i = \begin{pmatrix} u_{ix} \\ u_{iy} \\ u_{iz} \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Zu berechnen sind beispielsweise

$$\frac{\partial U(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial x} = a \frac{\partial U_a(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial x} + c \frac{\partial U_c(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial x}, \quad (48)$$

beziehungsweise die analogen Ableitungen nach den Orientierungskordinaten

$$\frac{\partial U(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial u_{ix}} = a \frac{\partial U_a(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial u_{ix}} + c \frac{\partial U_c(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial u_{ix}}. \quad (49)$$

Zur Vereinfachung der folgenden Gleichungen wird

$$C(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = \left[(\hat{u}_i \times \hat{u}_j) \cdot \hat{r} \right] (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j) \quad (50)$$

eingeführt.

Die Ableitung der chiralen Erweiterung U_c nach der Ortskoordinate x lautet

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_c(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}})}{\partial x} = & \\
& 4 \left[\epsilon(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) [-7R^{-8}] \frac{\partial R}{\partial x} + \frac{\partial \epsilon(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}})}{\partial x} [R^{-7}] \right] C(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) \\
& + 4 \frac{\partial C(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}})}{\partial x} \epsilon(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) R^{-7}. \tag{51}
\end{aligned}$$

Dabei ist

$$\frac{\partial C(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}})}{\partial x} = \left[(\hat{\vec{u}}_i \times \hat{\vec{u}}_j) \cdot \begin{pmatrix} -x^2/r^3 + 1/r \\ -xy/r^3 \\ -xz/r^3 \end{pmatrix} \right] (\hat{\vec{u}}_i \hat{\vec{u}}_j) \tag{52}$$

$$R = \frac{r - \sigma(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) + \sigma_0}{\sigma_0}, \tag{53}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial R}{\partial x} = & \frac{x}{r\sigma_0} + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{2} \chi \left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i + \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 + \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} + \frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i - \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 - \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) \right]^{-\frac{3}{2}} \\
& \cdot \left[-\frac{\chi}{r^2} \left[\left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i + \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)}{1 + \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) (u_{ix} + u_{jx}) + \left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i - \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)}{1 - \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) (u_{ix} - u_{jx}) \right] \right. \\
& \left. + \frac{x\chi}{r^4} \left[\left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i + \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 + \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) + \left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i - \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)^2}{1 - \chi(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) \right] \right] \tag{54}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \epsilon(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}})}{\partial x} &= \epsilon_0 \epsilon^\nu(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j) \mu \epsilon^{\mu-1}(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) \frac{\partial \epsilon'(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}})}{\partial x} \\
&= \epsilon_0 \epsilon^\nu(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j) \mu \epsilon^{\mu-1}(\hat{\vec{u}}_i, \hat{\vec{u}}_j, \hat{\vec{r}}) \\
&\quad \cdot \left[-\frac{\chi'}{r^2} \left[\left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i + \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)}{1 + \chi'(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) (u_{ix} + u_{jx}) + \left(\frac{(\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_i - \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{u}}_j)}{1 - \chi'(\hat{\vec{u}}_i \cdot \hat{\vec{u}}_j)} \right) (u_{ix} - u_{jx}) \right] \right]
\end{aligned}$$

$$+ \frac{x\chi'}{r^4} \left[\left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i + \vec{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{1 + \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) + \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i - \vec{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{1 - \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) \right]. \quad (55)$$

Die Ableitung der chiralen Erweiterung U_c nach der Orientierungskoordinate u_{ix} lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_c(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\partial u_{ix}} = & 4 \left[\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) [-7R^{-8}] \frac{\partial R}{\partial u_{ix}} + \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\partial u_{ix}} [R^{-7}] \right] C(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \\ & + 4 \frac{\partial C(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\partial u_{ix}} \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) R^{-7}. \end{aligned} \quad (56)$$

Dabei ist

$$\frac{\partial C(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\partial u_{ix}} = \left[(\hat{u}_i \times \hat{u}_j) \cdot \hat{r} \right] u_{jx} + (\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j) \left(u_{jy} \frac{z}{r} - u_{jz} \frac{y}{r} \right), \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial u_{ix}} = & -\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\sigma_0} \right)^3 \chi \left[\hat{r}_x \left(\left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i + \vec{r} \cdot \hat{u}_j)}{1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) + \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i - \vec{r} \cdot \hat{u}_j)}{1 - \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) \right) \right. \\ & \left. + \frac{\chi u_{jx}}{2} \left(- \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i + \vec{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{(1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j))^2} \right) + \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i - \vec{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{(1 - \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j))^2} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (58)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\partial u_{ix}} = & \epsilon_0 \nu \epsilon^{\nu-1}(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j)}{\partial u_{ix}} \epsilon'^{\mu}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \\ & + \epsilon_0 \epsilon^{\nu}(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \mu \epsilon'^{\mu-1}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \frac{\partial \epsilon'(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})}{\partial u_{ix}} \\ = & \epsilon_0 \nu \epsilon^{\nu-1}(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \chi^2(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j) \hat{u}_{jx} \epsilon^3(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \epsilon'^{\mu}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \\ - & \epsilon_0 \epsilon^{\nu}(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \mu \epsilon'^{\mu-1}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \chi' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \left[\hat{r}_x \left(\left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i + \vec{r} \cdot \hat{u}_j)}{1 + \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) + \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i - \vec{r} \cdot \hat{u}_j)}{1 - \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right) \right) \right. \\
& \left. + \frac{\chi' u_{jx}}{2} \left(- \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i + \vec{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{(1 + \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j))^2} \right) + \left(\frac{(\vec{r} \cdot \hat{u}_i - \vec{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{(1 - \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j))^2} \right) \right) \right]. \quad (59)
\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Ableitung des achiralen Gay-Berne-Potentials nach der Ortskoordinaten x ,

$$\frac{\partial U_a(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial x} = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) [-12R^{-13} + 6R^{-7}] \frac{\partial R}{\partial x} + 4 \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial x} [R^{-12} - R^{-6}], \quad (60)$$

wobei

$$\frac{\partial R}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial x}$$

wie im chiralen Fall (Gleichungen 54 und 55) definiert sind, und der Ableitung nach der Orientierungskoordinaten u_{ix} ,

$$\frac{\partial U_a(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial u_{ix}} = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) [-12R^{-13} + 6R^{-7}] \frac{\partial R}{\partial u_{ix}} + 4 \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial u_{ix}} [R^{-12} - R^{-6}], \quad (61)$$

wobei

$$\frac{\partial R}{\partial u_{ix}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r})}{\partial u_{ix}}$$

wie im chiralen Fall von Gleichung (58) und Gleichung (59) definiert sind, können die aus dem chiralen Gay-Berne-Potential (Gleichung 44) resultierenden Translationskräfte beziehungsweise Rotationskräfte berechnet werden.

4 Molekulardynamik-Simulation von Vielteilchensystemen

In Molekulardynamik-Simulationen wird durch Integration von Bewegungsgleichungen eine Abfolge von Phasenraumpunkten im Γ -Phasenraum erzeugt. Jeder dieser Punkte ist durch Angabe eines $N \times f$ -dimensionalen Ortsvektors vollständig beschrieben. Dabei ist N die Anzahl der Moleküle des Systems und f die Anzahl der Freiheitsgrade pro Molekül. Für das in dieser Arbeit verwendete chirale Gay-Berne-Potential ist $f=10$, da der Ortsvektor \vec{r} und der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} jedes Moleküls für die Translation je drei Koordinaten und der Vektor der Eulerschen Winkel $\vec{\Omega}$ und der Vektor der Winkelgeschwindigkeiten $\vec{\omega}$ für die Rotation auf Grund der Molekülsymmetrie nur je zwei Koordinaten aufweisen. Aus den Ortsvektoren im Phasenraum lassen sich mittels Beziehungen der statistischen Mechanik makroskopische thermodynamische und strukturbeschreibende Größen ableiten, wobei letztere die Orientierung und Verteilung der Moleküle im System quantifizieren.

Die für die Berechnung dieser Größen erforderliche Mittelung erfolgt durch Bildung des Zeit-Mittelwerts, nachdem die Gleichgewichtseinstellung des Systems erfolgt ist:

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt, \quad (62)$$

wobei $A(t)$ die zu mittelnde Größe bezeichnet. Die spitzen Klammern $\langle \rangle$ stehen hier für den Zeitmittelwert.

Im folgenden werden zunächst die Zusammenhänge zwischen Ortsvektoren, Impulsen, Orientierungen, Winkelgeschwindigkeiten und den makroskopischen Größen zusammengefaßt. Im Anschluß wird der Aufbau der für diese Arbeit durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen diskutiert.

4.1 Thermodynamische Größen

4.1.1 Energie

4.1.1.1 Potentielle Energie

Die *potentielle Energie* E_{pot} eines Systems ergibt sich aus der Summe der Paarwechselwirkungen der im System befindlichen Moleküle. Diese Wechselwirkungen sind in Simulationen durch die Potentialfunktion $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ gegeben:

$$E_{pot} = \langle \mathcal{V}(t) \rangle = \sum_i \sum_{j>i} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (63)$$

wobei \vec{r}_i der Ort des Moleküls i ist. $\mathcal{V}(t)$ bezeichnet die ungemittelte potentielle Energie für den Phasenraumpunkt zur Zeit t .

Für das chirale Gay-Berne-Potential (siehe Gleichung (44)) können die Terme für die achirale und die chirale Wechselwirkung getrennt aufsummiert werden. Um daraus die mittlere potentielle Energie pro Molekül zu erhalten, wird durch die Anzahl der Moleküle N geteilt:

$$\langle U_a \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j>i} a U_a(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}) \quad (64)$$

und

$$\langle U_c \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j>i} c U_c(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \vec{r}). \quad (65)$$

Die potentielle Energie pro Molekül ist die Summe aus der mittleren achiralen und chiralen potentiellen Energie pro Molekül

$$\langle U \rangle = \langle U_a \rangle + \langle U_c \rangle. \quad (66)$$

4.1.1.2 Kinetische Energie

Die *kinetische Energie* E_{kin} setzt sich aus der kinetischen Translationsenergie E_{kin}^{Trans} und der kinetischen Rotationsenergie E_{kin}^{Rot} zusammen:

$$E_{kin} = \langle \mathcal{K}(t) \rangle = E_{kin}^{Trans} + E_{kin}^{Rot}. \quad (67)$$

Dabei ist $\mathcal{K}(t)$ die ungemittelte kinetische Energie zum Zeitpunkt t .

Die kinetische Translationsenergie E_{kin}^{Trans} berechnet sich aus den Translationsgeschwindigkeiten $\dot{\vec{r}}_i$ beziehungsweise den Translationsimpulsen \vec{p}_i der Moleküle mit der Masse m_i , das heißt

$$E_{kin}^{Trans} = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} \right\rangle. \quad (68)$$

Die kinetische Rotationsenergie E_{kin}^{Rot} läßt sich analog aus den Rotationsgeschwindigkeiten $\vec{\omega}_i$ beziehungsweise den Drehimpulsen \vec{L}_i ableiten,

$$E_{kin}^{Rot} = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \vec{\omega}_i \underline{I}_i \vec{\omega}_i \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \vec{L}_i \underline{I}_i^{-1} \vec{L}_i \right\rangle, \quad (69)$$

wobei \underline{I}_i der Trägheitstensor des Moleküls ist.

4.1.1.3 Gesamtenergie

Die Gesamtenergie E_{ges} ist die Summe aus der kinetischen Energie E_{kin} und der potentiellen Energie E_{pot} :

$$E_{ges} = E_{pot} + E_{kin}. \quad (70)$$

Die Gesamtenergie kann auch als Zeitmittelwert der Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(t)$ geschrieben werden, die die Gesamtenergie des Systems zu einem Zeitpunkt t angibt. Die Hamiltonfunktion setzt sich aus der ungemittelten potentiellen Energie $\mathcal{V}(t)$ und der ungemittelten kinetischen Energie $\mathcal{K}(t)$ zusammen,

$$E_{ges} = \langle \mathcal{H}(t) \rangle = \langle \mathcal{V}(t) \rangle + \langle \mathcal{K}(t) \rangle. \quad (71)$$

Die Gesamtenergie pro Molekül ergibt sich damit zu

$$E = \frac{1}{N} E_{ges} = \langle U \rangle + \frac{1}{N} E_{kin}. \quad (72)$$

4.1.2 Temperatur

Der Gleichverteilungssatz für die Energie besagt, daß im Gleichgewicht auf jeden Freiheitsgrad eines Systems die kinetische Energie $\frac{1}{2}k_B T$ entfällt. Hierbei steht k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur. Für ein System mit N Molekülen und 3 Translationsfreiheitsgraden folgt für die sogenannte *kinetische Translationstemperatur* T_{kin}^{Trans} :

$$T_{kin}^{Trans} = \frac{2E_{kin}^{Trans}}{3Nk_B} = \left\langle \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \right\rangle. \quad (73)$$

Entsprechendes gilt auch für die *kinetische Rotationstemperatur* T_{kin}^{Rot} . Für ein System mit 2 Rotationsfreiheitsgraden gilt:

$$T_{kin}^{Rot} = \frac{2E_{kin}^{Rot}}{2Nk_B} = \left\langle \frac{1}{2Nk_B} \sum_{i=1}^N \sum_i \vec{\omega}_i \underline{I}_i \vec{\omega}_i \right\rangle. \quad (74)$$

Im Gleichgewicht ist die kinetische Translationstemperatur gleich der kinetischen Rotationstemperatur.

Die kinetische Temperatur ist der Mittelwert aus der kinetischen Translations- und der kinetischen Rotationstemperatur,

$$T_{kin} = \frac{T_{kin}^{Trans} + T_{kin}^{Rot}}{2}. \quad (75)$$

Zur Vereinfachung wird T_{kin}^{Trans} als T_T und T_{kin}^{Rot} als T_R geschrieben.

4.1.3 Druck

Der Druck P eines Systems aus N Teilchen kann mit Hilfe des Virialsatzes berechnet werden: Im Mittel ist die kinetische Energie E_{kin} eines Systems gleich seinem *Virial* $\langle \mathcal{W} \rangle$. Als Virial wird die Hälfte der Summe der Ableitungen der Hamiltonfunktion \mathcal{H} nach den Teilchenorten \vec{r}_i , multipliziert mit den Teilchenorten, bezeichnet:

$$\langle \mathcal{W} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \vec{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle. \quad (76)$$

Die Hamiltonfunktion gibt die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit von den Teilchenorten und Teilchenimpulsen an. Da nur der Anteil der potentiellen Energie E_{pot} an der Gesamtenergie von den Teilchenorten abhängt, muß für das Virial nur dieser Teil betrachtet werden. Die Ableitung der potentiellen Energie nach den Teilchenorten \vec{r}_i ist die negative Kraft \vec{F}_i , die auf das Teilchen i wirkt. Daraus folgt, daß die Ableitungen der Hamiltonfunktion nach den Teilchenorten die negativen Kräfte \vec{F}_i sind. Unter Berücksichtigung des Virialsatzes läßt sich somit schreiben:

$$\langle \mathcal{W} \rangle = E_{kin} = \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle. \quad (77)$$

Die Kräfte \vec{F}_i können in zwei Summanden unterteilt werden. Die Paarwechselwirkungskräfte \vec{F}_{ij} der Teilchen untereinander und die Kräfte \vec{F}_i^{Wand} , die die Moleküle auf die Wände des Gefäßes, in dem sie sich befinden, ausüben:

$$\left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i < j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle + \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{Wand} \right\rangle. \quad (78)$$

Da

$$\left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{Wand} \right\rangle = -3PV \quad (79)$$

gilt, wobei V das Volumen und P der Druck des Systems ist, folgt:

$$P = \frac{2}{3V} E_{kin} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle. \quad (80)$$

4.2 Radiale Verteilungsfunktion und Ordnungsparameter

4.2.1 Radiale Verteilungsfunktion

Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r zu einem anderen Teilchen zu finden, dividiert durch die Wahrscheinlichkeit bei Gleichverteilung. Dabei ist die Gleichverteilung durch die vollständig zufällige Verteilung bei gleicher Teilchendichte gegeben:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (81)$$

V bezeichnet das Volumen des Systems, N die Teilchenanzahl und r_{ij} sei die Länge des Abstandsvektors \vec{r}_{ij} .

Die δ -Funktion ist definiert als

$$\delta(r) = \sum_{r_0 \in \mathbb{R}} \delta_{r_0}(r), \quad (82)$$

wobei

$$\delta_{r_0}(r) = \begin{cases} 1 & \text{falls } r = r_0 \\ 0 & \text{falls } r \neq r_0 \end{cases} \quad (83)$$

definiert ist.

Für die praktische Berechnung der radialen Verteilungsfunktion wird ein Histogramm aus allen Entfernungen r_{ij} zwischen den Teilchen angelegt. Dazu

wird in Gleichung (81) die δ -Funktion durch eine Funktion ersetzt, die eine kleine Schwankungsbreite für die Abstände $r - r_{ij}$ zuläßt. Die Säulenbreite des Histogramms entspricht genau dieser Schwankungsbreite.

4.2.2 Ordnungsparameter

Zur Beschreibung der Orientierung eines Moleküls wird ein raumfestes und ein molekülfestes Koordinatensystem definiert. Die Achsen des raumfesten Koordinatensystems werden mit x'_1, x'_2, x'_3 und die des molekülfesten Koordinatensystems mit x_1, x_2, x_3 bezeichnet (siehe Abbildung 19) [61]. Die relative Lage der beiden Koordinatensysteme zueinander wird durch die drei Eulerschen Winkel α, β und γ beschrieben. Die von den Eulerschen Winkeln abhängige Transformationsmatrix vom raumfesten in das molekülfeste Koordinatensystem wird mit $\underline{\underline{A}}$ und die in ihr enthaltenen Elemente mit a_{ij} bezeichnet.

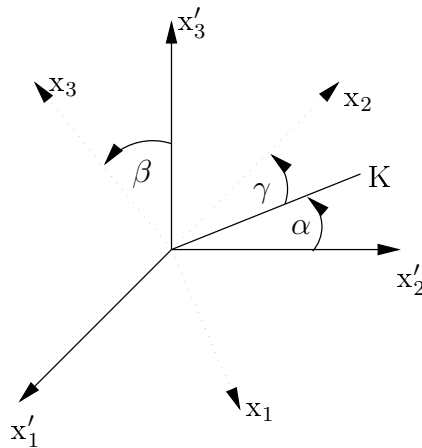


Abbildung 19: Definition der Eulerschen Winkel .

Die Orientierung der Moleküle in einem System wird durch die *Orientierungsverteilungsfunktion* $f(\Omega)$ beschrieben. Die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\Omega)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die so definiert ist, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer Orientierung zwischen Ω und $\Omega + d\Omega$ zu finden, $1/(8\pi^2)f(\Omega)d\Omega$ beträgt, wobei Ω für die Eulerschen Winkel α, β, γ

und $d\Omega$ für $\sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$ steht. Damit ist der Mittelwert einer Eigenschaft $X(\Omega)$ gegeben als

$$\langle X \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int X(\Omega) f(\Omega) d\Omega \quad (84)$$

mit

$$\int \dots d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma. \quad (85)$$

Hierbei kennzeichnen die spitzen Klammern $\langle \rangle$ einen Erwartungswert, der durch Integration über die Orientierungen berechnet wird.

Mittels der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\Omega)$ können die Orientierungskoeffizienten zweiter Stufe g_{ijkl} definiert werden [62, 63]:

$$g_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2} \int f(\Omega) a_{ik} \cdot a_{jl} d\Omega = \langle a_{ik} \cdot a_{jl} \rangle. \quad (86)$$

Durch Ausnutzung bestimmter Symmetrieeigenschaften läßt sich die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\Omega)$ vereinfachen:

Für makroskopisch uniaxiale Systeme wird die raumfeste x'_3 -Achse so gewählt, daß sie mit dem Direktor \vec{n} zusammenfällt. Der Direktor \vec{n} einer Phase ist eine makroskopische Symmetrieachse, um die eine rotationssymmetrische Verteilung der Moleküle vorliegt. Das heißt, jede makroskopische Größe des Systems ist invariant bezüglich der Drehung um diese Achse. Die makroskopischen Größen des Systems sind somit invariant gegen eine beliebige Drehung mit Winkel α um die x'_3 -Achse, das heißt, $f(\alpha, \beta, \gamma)$ geht über in $f(\beta, \gamma)$.

Für zylindersymmetrische Moleküle ist das System zusätzlich auch invariant gegenüber Drehungen um die x_3 -Achse, so daß $f(\beta, \gamma)$ in $f(\beta)$ übergeht. Die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\beta)$ hängt somit nur noch von dem Winkel β zwischen dem Direktor und dem Molekül ab. Da zylindersymmetrische Moleküle eine Kopf-Schwanz-Symmetrie aufweisen, gilt weiterhin, daß $f(\beta) = f(\pi - \beta)$ ist.

Ein solches System wird durch Angabe des symmetrischen Orientierungsverteilungstensors zweiter Stufe g_{ij33} vollständig beschrieben.

Durch Diagonalisierung von g_{ij33} erhält man

$$g_{ij33}^* = \begin{pmatrix} g_{1133}^* & 0 & 0 \\ 0 & g_{2233}^* & 0 \\ 0 & 0 & g_{3333}^* \end{pmatrix} \quad (87)$$

mit

$$g_{1133}^* \leq g_{2233}^* \leq g_{3333}^*, \quad (88)$$

wobei der Index * für den Bezug zum Hauptachsensystem des Orientierungsverteilungstensors steht.

Damit kann nun der Ordnungsparameter S^* , der auch als $\langle P_2 \rangle$ bezeichnet wird, definiert werden:

$$S^* = \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2}(3g_{3333}^* - 1) = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta_i - 1) \right\rangle. \quad (89)$$

$\langle P_2 \rangle$ ist ein Maß für die Orientierung der Moleküle bezüglich des Direktors. Dabei bezeichnet β_i den Winkel zwischen dem Direktor und der x'_3 -Achse des Moleküls i .

4.3 Fehlerabschätzung

Die während einer Gleichgewichtssimulation bestimmten thermodynamischen Werte schwanken um ihre Mittelwerte.

Sei A_1 bis A_m eine Folge von m Werten einer beliebigen Gleichgewichtsgröße, die nacheinander in gleichen Zeitabständen während eines Simulationslaufes erfaßt werden. Dann ist der zeitliche Mittelwert definiert als

$$\bar{A} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m A_i. \quad (90)$$

Eine Fehlerabschätzung kann durch die Berechnung der Varianz

$$\text{var}(A) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (\bar{A} - A_i)^2 \quad (91)$$

erfolgen. Da die Zeitabstände zwischen den Erfassungen der Gleichgewichtsgrößen meist klein sind, besteht zwischen den aufeinanderfolgenden Werten eine hohe Korrelation, d.h. der nach Gleichung (91) ermittelte Fehler ist zu klein. Deshalb werden die Fehlerabschätzungen in dieser Arbeit mit Hilfe eines von Flyvberg et al. in [64] vorgeschlagenen Verfahrens vorgenommen:

Dazu wird ausgehend von der ursprünglichen Folge A_1 bis A_m eine Folge von $\frac{m}{2}$ Werten erstellt, die je zwei aufeinanderfolgende Werte, d.h. einen Block, durch Mittelung zusammenfaßt:

$$A'_1 = \frac{A_1 + A_2}{2}, \quad (92)$$

⋮

$$A'_{m/2} = \frac{A_{m-1} + A_m}{2}. \quad (93)$$

Für die so entstandene Folge werden nun wiederum Mittelwert und Varianz bestimmt, wobei die Mittelwerte der Folge A' gleich den Mittelwerten der Folge A sind. Analog zur Bestimmung der Folge A' aus Blöcken der Länge $l = 2$ werden Folgen mit $l = 2^n$ $n = 2, \dots, 12$ berechnet, für die jeweils die Varianz bestimmt wird. Da die Korrelation zwischen den Blöcken mit zunehmender Blockgröße l abnimmt, steigt die Varianz mit zunehmendem l zunächst an. Wenn die Blöcke so groß geworden sind, daß zwischen den Blöcken keine Korrelation mehr besteht, dann erreicht die Varianz ein sogenanntes Plateau. Der Wert dieses Plateaus wird als Fehler angenommen. Für $l \rightarrow m$ nimmt die Varianz dann wieder ab, um für $l \geq m$ den Wert 0

zu erreichen, da die Folge dann nur noch aus einem Wert besteht, der gleich dem Mittelwert ist.

4.4 Bewegungsgleichungen

Ziel der folgenden Betrachtung ist die Darstellung der für die Molekulardynamik unentbehrlichen Bewegungsgleichungen.

Die Lagrangefunktion $\mathcal{L}(q_i, p_i)$ setzt sich aus der kinetischen Energie \mathcal{K} und der negativen potentiellen Energie \mathcal{V} zusammen [65]:

$$\mathcal{L}(q_i, p_i) = \mathcal{K}(q_i, p_i) - \mathcal{V}(q_i). \quad (94)$$

Im Gegensatz zur potentiellen Energie \mathcal{V} , die nur von den generalisierten Koordinaten q_i bestimmt wird, ist die kinetische Energie \mathcal{K} zusätzlich von den generalisierten Impulsen p_i abhängig. Es besteht auch die Möglichkeit, \mathcal{K} in Abhängigkeit von q_i und den generalisierten Geschwindigkeiten \dot{q}_i auszudrücken.

Alle Größen, die eine Anordnung von Teilchen eines Systems beschreiben, werden generalisierte Koordinaten q_i genannt:

$$q_i = q_1, q_2, \dots, q_{3N}, \quad (95)$$

wobei N die Anzahl der Teilchen im System ist. Mit $\vec{r} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ ist die Konfiguration eines Systems, das ausschließlich translatorische Freiheiten besitzt, vollständig bestimmt. Wenn zusätzlich Rotationsfreiheitsgrade vorliegen, kommen hierzu noch weitere Koordinaten für die Orientierung.

Die Geschwindigkeiten sind als die zeitlichen Ableitungen der generalisierten Koordinaten q_i definiert:

$$\dot{q}_i = \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N} \quad \text{bzw.} \quad \vec{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}). \quad (96)$$

Die Definition der generalisierten Impulse lautet:

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (97)$$

Die voneinander unabhängigen generalisierten Kräfte sind wie folgt definiert:

$$Q_i = \frac{\partial U(q_1, \dots, q_{3N-k})}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, 3N - k, \quad (98)$$

wobei k die Anzahl der Zwangsbedingungen ist. Zwangsbedingungen ergeben sich aus den Einschränkungen der Bewegungen des Systems, wie sie zum Beispiel für Moleküle durch feste Bindungswinkel und Abstände bestehen.

Aus

$$\sum_{i=1}^{3N-k} \left[\frac{d}{dt} \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial E}{\partial q_i} - Q_i \right] dq_i = 0, \quad (99)$$

sowie aus den Gleichungen (94) und (98) folgt die Lagrangegleichung zweiter Art:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \quad i = 1, \dots, 3N - k. \quad (100)$$

Mit den oben genannten Gleichungen lassen sich nun die Bewegungsgleichungen direkt erzeugen.

Durch Legendre-Transformation erhält man aus der Lagrangefunktion die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}(q_i, p_i) = \sum_i^{3N} q_i p_i - \mathcal{L}(q_i, p_i) \quad (101)$$

und aus dieser die kanonischen Gleichungen

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad \text{und} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}. \quad (102)$$

Die kanonischen Gleichungen oder auch Hamiltonschen Gleichungen sind die gesuchten Bewegungsgleichungen in den unabhängigen Variablen q_i, p_i , die auch *kanonische Variablen* genannt werden.

4.5 Rotationskoordinaten

Wie bereits erwähnt genügen für die vollständige Darstellung der Orientierung eines Moleküls im Falle des Gay-Berne-Potentials zwei Winkelangaben. Die sich hieraus ergebenden speziellen Bewegungsgleichungen werden im folgenden dargestellt. Im Anschluß wird die Darstellung der Orientierung mittels Quaternionen diskutiert, die in den Simulationen für diese Arbeit angewendet wurde.

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, setzen sich Bewegungen eines starren Körpers aus Translationen und Rotationen um einen Koordinatenursprung zusammen. Dieser Ursprung des sogenannten molekülfesten Koordinatensystems wird so gewählt, daß er im Schwerpunkt des Körpers liegt.

4.5.1 Eulersche Winkel

Die kanonische Darstellung der Ausrichtung eines starren Körpers im Raum besteht aus einem Satz von drei Winkeln, die die *Eulerschen Winkel* genannt werden. Sie soll hier kurz skizziert werden:

Der Übergang vom raumfesten zum molekülfesten Koordinatensystem erfolgt durch drei Drehungen (siehe Abbildung 20). O bezeichnet im folgenden den Ursprung der Koordinatensystems.

1. Drehung α um die x'_3 -Achse (x_3 -Achse des Inertialsystems, also des raumfesten Systems). Dabei geht die x'_2 -Achse in die Knotenlinie \overline{OK} über.
2. Drehung β um die Knotenlinie \overline{OK} . Die raumfeste x'_3 -Achse schließt mit der molekülfesten x_3 -Achse den Winkel β ein.

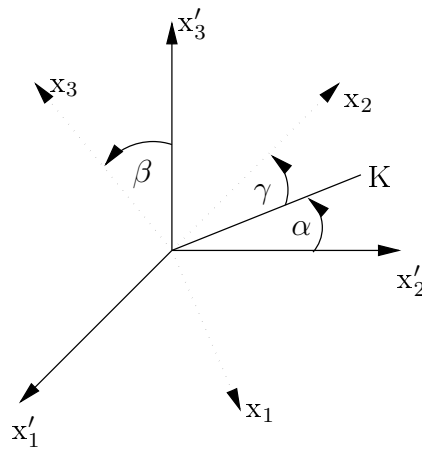


Abbildung 20: Veranschaulichung der Eulerschen Winkel.

3. Drehung γ um die molekülfeste x_3 -Achse.

Die Reihenfolge der Drehungen ist dabei fest.

Die Drehungen gegen den Uhrzeigersinn lassen sich durch drei orthogonale Matrizen darstellen. Diese können zu einer Matrix $\underline{\underline{A}}$ zusammengefaßt werden, die von den drei Eulerschen Winkeln abhängt:

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma & \sin \alpha \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ -\cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma & \sin \beta \cos \gamma \\ \sin \alpha \sin \beta & -\cos \alpha \sin \beta & \sin \beta \end{pmatrix}. \quad (103)$$

Mittels dieser Transformationsmatrix $\underline{\underline{A}}$ können Vektoren aus dem raumfesten in das molekülfeste Koordinatensystem gedreht werden. Dabei bezeichnet \vec{v}_K den Vektor im molekülfesten Koordinatensystem und \vec{v}_R den Vektor im raumfesten Koordinatensystem:

$$\vec{v}_K = \underline{\underline{A}} \cdot \vec{v}_R. \quad (104)$$

Da für jede orthogonale Matrix $\underline{\underline{A}}$ gilt, daß ihre Inverse gleich ihrer Transponierten ist, folgt:

$$\vec{v}_R = \underline{\underline{A}}^{-1} \cdot \vec{v}_K = \underline{\underline{A}}^T \cdot \vec{v}_K. \quad (105)$$

Die Bewegungsgleichungen für die Rotation leiten sich aus zwei Sätzen der klassischen Mechanik ab, dem Schwerpunktsatz und dem Drehimpulssatz.

Der Schwerpunktsatz

$$m\ddot{\vec{r}}_s = \sum_{\alpha=1}^n \vec{F}_\alpha^{(a)} = \vec{F}^{(a)} \quad (106)$$

besagt, daß sich der Schwerpunkt eines starren Körpers so bewegt, als ob die gesamte Masse m in ihm vereinigt wäre und die Resultierende $F^{(a)}$ aller n äußeren Kräfte $F_\alpha^{(a)}$ in ihm angreifen würde.

Der auf den mitbewegten Schwerpunkt bezogene Drehimpulssatz

$$\sum_{\alpha=1}^n m_\alpha \vec{r}_\alpha \times \ddot{\vec{r}}_\alpha = \frac{d}{dt} \left[\sum_{\alpha=1}^n m_\alpha \vec{r}_\alpha \times \dot{\vec{r}}_\alpha \right] = \sum_{\alpha=1}^n \vec{r}_\alpha \times \vec{F}_\alpha^{(a)} \quad (107)$$

oder

$$\dot{\vec{L}}_S = \vec{N}_S \quad (108)$$

ist nur sinnvoll, wenn der Trägheitstensor $\underline{\underline{I}}$ im translatorisch bewegten Bezugssystem konstant ist. Zum Auffinden allgemein anwendbarer Bewegungsgleichungen muß deshalb die Zeitableitung des Drehimpulses $\dot{\vec{L}}_S$ beziehungsweise das Drehmoment \vec{N}_S aus der Bewegungsgleichung (108) umgerechnet werden. Mit der dazu benötigten molekülfesten Ableitung $\frac{d_K \vec{L}_S}{dt}$ erhält man

$$\dot{\vec{L}}_S = \frac{d_K \vec{L}_S}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{L}_S = \vec{N}_S. \quad (109)$$

Hierbei bezeichnet $\vec{\omega}$ die Winkelgeschwindigkeit.

Wenn die molekülfesten Achsen Hauptträgheitsachsen sind, ergeben sich mit $\vec{L}_i = \underline{\underline{I}}_i \vec{\omega}_i$ und

$$\dot{\vec{L}}_S = \frac{d_k}{dt} \vec{L}_s + \vec{\omega} \times \vec{L}_S = \vec{N}_S \quad (110)$$

die sogenannten *Eulerschen Gleichungen*:

$$I_1 \dot{\omega}_1^K - (I_2 - I_3) \omega_2^K \omega_3^K = N_1, \quad (111)$$

$$I_2 \dot{\omega}_2^K - (I_3 - I_1) \omega_3^K \omega_1^K = N_2 \quad (112)$$

$$\text{und} \quad I_3 \dot{\omega}_3^K - (I_1 - I_2) \omega_1^K \omega_2^K = N_3, \quad (113)$$

wobei ω_i^K und N_i die Projektionen der Winkelgeschwindigkeiten $\vec{\omega}$ und des Drehmoments \vec{N}_S auf die molekülfesten Koordinatenachsen sind. Diese müssen Hauptträgheitsachsen sein.

Die Bewegungsgleichungen in Form der Ableitungen der Eulerschen Winkel nach der Zeit $\dot{\alpha}$, $\dot{\beta}$ und $\dot{\gamma}$ lauten:

$$\dot{\alpha} = -\omega_1^R \frac{\sin(\alpha) \cos(\beta)}{\sin(\beta)} + \omega_2^R \frac{\cos(\alpha) \cos(\beta)}{\sin(\beta)} - \omega_3^R, \quad (114)$$

$$\dot{\beta} = \omega_1^R \cos(\alpha) + \omega_2^R \sin(\alpha) \quad (115)$$

$$\text{und} \quad \dot{\gamma} = -\omega_1^R \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} + \omega_2^R \frac{\cos(\alpha)}{\sin(\beta)}. \quad (116)$$

Durch die im Nenner vorhandenen $\sin(\beta)$ -Terme entstehen für $\beta = 0, \pi$ Singularitäten, die sich nur mit Hilfe anderer Darstellungen effektiv vermeiden lassen.

4.5.2 Quaternionen

Quaternionen [66] sind eine Darstellungsvariante der Orientierungen, die in der Molekulardynamik Verwendung findet. Sie sind redundant und lassen sich, da sie nicht auf spezielle Molekülsymmetrien angewiesen sind, allgemein einsetzen.

Ein Quaternion besteht aus einem Vier-Tupel $\mathbf{Q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$, das sich über die Eulerschen Winkeln wie folgt definieren läßt:

$$q_0 = \cos \frac{1}{2}\beta \cos \frac{1}{2}(\alpha + \gamma), \quad (117)$$

$$q_1 = \sin \frac{1}{2}\beta \cos \frac{1}{2}(\alpha - \gamma), \quad (118)$$

$$q_2 = \sin \frac{1}{2}\beta \sin \frac{1}{2}(\alpha - \gamma) \quad (119)$$

$$\text{und } q_3 = \cos \frac{1}{2}\beta \sin \frac{1}{2}(\alpha + \gamma). \quad (120)$$

Eine Zwangsbedingung sorgt für die Normierung der Quaternionen:

$$|Q| = \sqrt{q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} = 1. \quad (121)$$

Die Rotationsmatrix $\underline{\underline{A}}$ vereinfacht sich erheblich, da sie ohne die trigonometrischen Operationen auskommt. Man erhält

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}. \quad (122)$$

Die Bewegungsgleichungen sind hier wie bei der Darstellung durch Einheitsvektoren und im Gegensatz zu der Darstellung mit Eulerschen Winkeln singularitätenfrei:

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \dot{\omega}_{Kx} \\ \dot{\omega}_{Ky} \\ \dot{\omega}_{Kz} \end{pmatrix}. \quad (123)$$

Diese Differentialgleichungen erster Ordnung können bei Bedarf durch Eliminierung der Winkelgeschwindigkeiten $\vec{\omega}$ in Differentialgleichungen zweiter

Ordnung überführt werden.

4.6 Simulation verschiedener Ensemble

Die häufig angewandte Simulation mikrokanonischer Ensemble läßt die Bearbeitung verschiedener in Experimenten anzutreffender Fragestellungen nur eingeschränkt zu. Besonders die in Experimenten häufig durchgeführte Variation der Temperatur und des Drucks unter Konstanthaltung des jeweilig anderen sind mit NVE-Simulationen nur schwierig zu realisieren. Deshalb wurden Verfahren entwickelt, mit denen nicht nur das NVE-Ensemble sondern auch andere Ensemble simuliert werden können. Diese erfordern eine Erweiterung des Simulationsablaufs über die direkte Anwendung der Integratoren auf die Bewegungsgleichungen hinaus.

Die hierfür gebräuchlichsten Wege lassen sich in die folgenden vier Klassen einteilen:

- skalierende Verfahren,
- stochastische Verfahren,
- Verfahren unter Erweiterung des Originalsystems und
- Verfahren unter Auferlegung äußerer Zwänge.

Zu den ältesten Verfahren [67] zählt die Anpassung der Temperatur eines Systems durch wiederholte *Skalierung* der Translations- und Rotationsgeschwindigkeiten der Moleküle. Das Verfahren basiert auf einer einfachen NVE-Simulation, in die wahlweise nach einer vorher festgelegten Anzahl von Zeitschritten oder nach Überschreiten eines Schwellenwertes für die Temperaturabweichung eingegriffen wird. Diese Art der Temperaturkontrolle ist sehr einfach anzuwenden, führt aber nicht zu der gewünschten Simulation einer kanonischen Gesamtheit.

Eine besonders häufig genutzte Form der Skalierung ist der *Berendsen-Thermostat*. Hierbei wird nach jedem Zeitschritt skaliert, wobei der Skalierungs-

faktor jedoch so bestimmt wird, daß die Ist-Temperatur des Systems nur um einen kleinen Betrag in Richtung der Soll-Temperatur verändert wird [68].

Ebenso wie die Skalierung greift auch die zweite Methode, der sogenannte *Andersen-Thermostat*, direkt in die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle ein: Bei diesem *stochastischen Verfahren* wird der Austausch von Molekülen mit einem Wärmebad simuliert. Dazu wird ein Molekül aus dem Simulationssystem zufällig ausgewählt und die Geschwindigkeit dieses Moleküls auf einen neuen Wert gesetzt. Dieser neue Wert wird aus der Simulation des Wärmebads entnommen, das eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten für die vorgegebene Temperatur aufweist. Bis zum ersten Austausch mit dem Wärmebad verhält sich das System genauso wie ein NVE-System. Jedoch ändert sich mit der Anpassung der Geschwindigkeiten auch die Energie des Systems. Die Koppelung der Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen mit einem stochastischen Prozess lässt sich als Markovkette auffassen [69]. Da diese Markovkette irreduzibel und aperiodisch ist [70–72] und die kanonische Verteilung im Phasenraum invariant ist bezüglich der Anwendung des Andersen-Thermostats [70], wird durch das obige Verfahren ein kanonisches Ensemble simuliert.

Ein *deterministisches Verfahren* wurde von Nose [73] vorgeschlagen. Es basiert auf der Erweiterung der Bewegungsgleichungen um einen Freiheitsgrad, der das Wärmebad simuliert. Die Energie kann zwischen den Molekülen des Systems und dem angekoppelten Wärmebad frei fluktuieren. Das Verfahren wird meist in einer vereinfachten Formulierung angewandt, wie sie von Hoover [74] oder Melchionna et al. [75] erstellt wurde:

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m}, \quad (124)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \zeta \vec{p}_i, \quad (125)$$

$$\dot{\zeta} = \nu_T^2 \left(\frac{T(t)}{T_{ext}} - 1 \right), \quad (126)$$

wobei ν_T und ζ die charakteristischen Parameter für die Ankopplung des

Wärmebades sind. ζ ist der Reibungskoeffizient, der sich im zeitlichen Verlauf entsprechend des Verhältnisses zwischen Ist-Temperatur $T(t)$ und Soll-Temperatur T_{ext} ändert. ν_T ist eine Konstante, die die Stärke der Ankopplung bestimmt. $\dot{\vec{r}}_i$ ist die Ableitung der Ortskoordinaten, $\dot{\vec{p}}_i$ die Ableitung der Impulskoordinaten und \vec{F}_i die Ableitung des Wechselwirkungspotentials. Die Erhaltungsgröße ist die freie Energie

$$F = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}_i) + \frac{dNkT_{ext}\zeta^2}{2\nu_T^2} + dNkT_{ext} \int^t \zeta(t') dt' \quad (127)$$

$$= E_{kin} + E_{pot} + \frac{dNkT_{ext}\zeta^2}{2\nu_T^2} + dNkT_{ext} \int^t \zeta(t') dt', \quad (128)$$

wobei E_{kin} die kinetische Energie und E_{pot} die potentielle Energie des Systems ist.

Das obige Gleichungssystem kann durch Hinzufügen eines Barostats zur Simulation von NpT-Ensembles verwendet werden, das heißt neben der Temperatur wird auch der Druck vorgegeben:

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} - \eta(\vec{r}_i - \vec{R}_0), \quad (129)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - (\zeta + \eta)\vec{p}_i, \quad (130)$$

$$\dot{\zeta} = \nu_T^2 \left(\frac{T(t)}{T_{ext}} - 1 \right), \quad (131)$$

$$\dot{\eta} = \frac{\nu_p^2}{NkT_{ext}} V(P(t) - P_{ext}), \quad (132)$$

$$\dot{V} = dV\eta. \quad (133)$$

Hierbei ist

$$\vec{R}_0 = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{\sum_j m_j} \quad (134)$$

der unter Beachtung der periodischen Randbedingungen zu berechnende Schwer-

punkt aller simulierten Moleküle. ν_p gibt analog zu ν_T die Stärke der Ankopplung des Barostats wieder, während die Änderung der Anpassungsgeschwindigkeit η von der Differenz zwischen Ist-Druck und Soll-Druck abhängt. Der Barostat wirkt auf alle Koordinaten gleich, wodurch anisotrope Volumenänderungen des Simulationssystems ausgeschlossen sind. Gerade NpT-Simulationen flüssigkristalliner Systeme erfordern aufgrund der sich ausbildenden Strukturen (vgl. Kapitel 2.1) anisotrope Volumenänderungen. Deshalb wurde für das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Programm eine erweiterte Version der obigen Gleichung verwendet, welche sich auf einfache Weise aus den in [75] publizierten Gleichungen ergibt. Da der ursprüngliche Nose-Hoover-Thermostat, wie bereits Hoover bemerkte [74], die Ergodizitätsbedingung nicht immer erfüllt, wurde ein Vorschlag von Martyna et al. [76] aufgegriffen und der Thermostat durch eine Kette von gekoppelten Thermostaten erweitert. Dabei werden n Wärmebäder mit je g_α Freiheitsgraden gekoppelt. Die zugehörigen Koordinaten werden mit $\vec{r}_{\alpha i}$ und $\vec{p}_{\alpha i}$ bezeichnet. Die Stärke der Ankopplung jedes Thermostats wird mit ν_{T_α} bezeichnet:

$$T_\alpha(t) = \frac{1}{dg_\alpha k} \sum_i \frac{p_{\alpha i}^2}{m_i}, \quad (135)$$

$$\underline{\underline{P}}(t) = \frac{1}{dV} \sum_\alpha \sum_i \left(\frac{p_{\alpha i}^2}{m_i} - \vec{F}_{\alpha i} \cdot \vec{r}_{\alpha i} \right). \quad (136)$$

Die Temperatur $T_\alpha(t)$ wird dabei direkt aus der kinetischen Energie der jeweiligen Impulskoordinaten berechnet, während der Drucktensor $\underline{\underline{P}}(t)$ aus der kinetischen Energie des Gesamtsystems und dem Virialtensor bestimmt wird.

Die Bewegungsgleichungen ergeben sich damit zu

$$\dot{\vec{r}}_{\alpha i} = \frac{\vec{p}_{\alpha i}}{m_{\alpha i}} - \underline{\underline{\eta}}(\vec{r}_{\alpha i} - \vec{R}_0), \quad (137)$$

$$\dot{\vec{p}}_{\alpha i} = \vec{F}_{\alpha i} - (\zeta_\alpha \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\eta}}) p_{\alpha i}, \quad (138)$$

$$\dot{\zeta}_\alpha = \nu_{T_\alpha}^2 \left(\frac{T_\alpha(t)}{T_{ext}} - 1 \right), \quad (139)$$

$$\dot{\underline{\underline{\eta}}} = \frac{\nu_p^2}{NkT_{ext}} V (\underline{\underline{P}}(t) - P_{ext} \underline{\underline{I}}), \quad (140)$$

$$\underline{\underline{\dot{h}}} = \underline{\underline{h}} \underline{\underline{\eta}}. \quad (141)$$

Dabei wurde der Ist-Druck $P(t)$ durch den Drucktensor $\underline{\underline{P}}(t)$ und η durch den Tensor $\underline{\underline{\eta}}$ ersetzt. Das Volumen V wird durch den Tensor $\underline{\underline{h}}$ ersetzt, der aus den drei Basisvektoren $\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3$ besteht, die das orthogonale, raumfeste Koordinatensystem der Simulationsbox aufspannen. Um die Orthogonalität dieses Koordinatensystems zu erhalten, werden die Nichtdiagonalelemente des Spannungstensors $\underline{\underline{P}}(t)$ vernachlässigt. Das Volumen V ergibt sich aus $\underline{\underline{h}}$ mittels

$$V = \vec{X}_1 \times \vec{X}_2 \cdot \vec{X}_3. \quad (142)$$

Die Enthalpie ist

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}_i) + P_{ext} V \frac{dkT_{ext}}{2} \left(\sum_\alpha \frac{g_\alpha \zeta_\alpha^2}{\nu_{T_\alpha}^2} + \frac{N \underline{\underline{\eta}}^2}{\nu_p^2} \right). \quad (143)$$

Damit läßt sich die Erhaltungsgröße G schreiben als

$$G = H + dkT_{ext} \sum_\alpha g_\alpha \int^t \zeta_\alpha(t) dt. \quad (144)$$

Die Kombination von NpT-Bewegungsgleichungen mit explizit reversiblen Integratoren wurde von Martyna, Klein und Tuckerman in [76] vorgestellt.

Die Bewegungsgleichungen sind

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{p}{W_g} \vec{r}_i \quad (145)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \frac{p_{\underline{g}}}{W_g} \vec{p}_i - \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr}(p_{\underline{g}})}{W_g} \vec{p}_i - \frac{p_\zeta}{Q} \vec{p}_i \quad (146)$$

$$\dot{\underline{h}} = \underline{h} \frac{p_{\underline{g}}}{W_g} \quad (147)$$

$$\dot{P}_{\underline{g}} = V(P_{\underline{g}}(t) - P_{\text{ext}} I) + \left(\frac{1}{N_f} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} \right) I - \frac{p_\zeta}{Q} p_{\underline{g}} \quad (148)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{p_\zeta}{Q} \quad (149)$$

$$\dot{p}_\zeta = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \frac{\text{Tr}(p_{\underline{g}}^t p_{\underline{g}})}{W_g} - (N_f + d^2) kT \quad (150)$$

wobei $\underline{\eta} = p_{\underline{g}}/W_g$ und $\text{Tr}(p_{\underline{g}}^t, p_{\underline{g}})$ die Summe der Quadrate der Elemente von $p_{\underline{g}}$ ist. Im Falle einer orthogonalen Simulationsbox entspricht dies der Summe der Quadrate der Diagonale von $p_{\underline{g}}$.

Der Druck ist definiert als

$$\underline{P}(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_i \frac{\vec{p}_{i\alpha} \cdot \vec{p}_{i\beta}}{m_i} \right] + \vec{F}_{i\alpha} \vec{r}_{i\beta} - (\underline{\phi}' \underline{h}^t)_{\alpha\beta} \quad (151)$$

wobei

$$\underline{\phi}' = \frac{\partial \phi(\vec{r}, \underline{h})}{\partial \underline{h}}. \quad (152)$$

Diese Gleichungen werden mit einem velocity-verlet-analogen Algorithmus integriert [77].

4.7 Äquivalenz der Ensemble

Für makroskopische Systeme sind die Mittelwerte der thermodynamischen Größen im thermodynamischen Limes mit $N \rightarrow \infty$ und $N/V = \text{const}$ für alle Gesamtheiten gleich [66, 78]. Diese Äquivalenz der Gesamtheiten ist im Hinblick auf die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung, da die Einstellung der vorgegebenen thermodynamischen Simulationsbedingungen mit-

tels einer kanonischen harmonischen Simulation und die sich anschließende Bestimmung der Selbstdiffusion mittels einer mikrokanonischen Simulation erfolgt.

Die obigen Aussage für die mikrokanonische und die kanonische harmonische Gesamtheit läßt sich wie folgt formulieren:

Sei A eine thermodynamische Variable. Dann gilt im thermodynamischen Limes

$$\langle A \rangle_{NpT} = \langle A \rangle_{NVE} \quad (153)$$

genau dann, wenn

$$E_{NVE} = \langle E \rangle_{NpT} \quad (154)$$

und

$$V_{NVE} = \langle V \rangle_{NpT}. \quad (155)$$

Die Herleitung dieser Bedingungen erfolgt ausgehend von dem allgemeinen Fall:

Die Zustandssumme der Gesamtheit (I,J) ist

$$Z^{(I,J)}(\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) = \int \prod_{i \in I} dX_i \ Y(X_1, \dots, X_K) e^{-\sum_{i \in I} \alpha_i X_i}. \quad (156)$$

Hierbei ist $Y(X_1, \dots, X_K)$ die mikrokanonische Dichte und (I,J) eine disjunkte Partition der Menge $\{1, \dots, K\}$, wobei die zur Untermenge I gehörenden Variablen laplacetransformiert werden und die zur Untermenge J gehörenden Variablen untransformiert bleiben.

Wir nehmen nun an, daß das Integral durch den stationären Punkt $\{\langle X_i \rangle^{(I,J)}\}_{i \in I}$ der Integranden genähert werden kann. Der stationäre Punkt ist allgemein durch einen Satz von Gleichungen

$$\alpha_i = \left. \frac{\partial}{\partial X_i} \ln Y(X_1, \dots, X_K) \right|_{X_i = \langle X_i \rangle^{(I,J)}} \quad (i \in I) \quad (157)$$

gegeben. Im Fall der Transformation zwischen kanonisch harmonischer und mikrokanonischer Gesamtheit ist der stationäre Punkt definiert durch:

$$\beta = \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln Y(V, E) \right|_{E = \langle E \rangle} \quad (158)$$

und

$$p = \left. \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Y(V, E) \right|_{V = \langle V \rangle}. \quad (159)$$

Für jeden stationären Punkt $(\langle E \rangle, \langle V \rangle)$ wird durch die obigen Gleichungen genau ein Wertepaar (p, β) gefunden.

Die Näherung für die Zustandssumme am stationären Punkt lautet

$$\ln Z^{(I,J)}(\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) = \ln Y^{(I,J)}(\{\langle X_i \rangle, X_j\}_{i \in I, j \in J}) - \sum_{i \in I} \alpha_i \langle X_i \rangle. \quad (160)$$

$\ln Z^{(I,J)}$ ist somit eine mehrdimensionale Legendretransformierte von $\ln Y(\{X_i\})$.

Unter der Annahme des stationären Punktes, d.h. bei Gültigkeit der Annahme der Gleichungen (157) für die transformierten $\{\langle X_i \rangle^{(I,J)}\}_{i \in I}$, ist die Vergleichbarkeit der untransformierten $\{X_j^{(I,J)}\}_{j \in J}$ in beiden Gesamtheiten durch die Beziehung (160) zwischen den Zustandssummen gegeben.

5 Simulationsläufe unter Variation der Temperatur T^*

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion in verschiedenen flüssigkristallinen Phasen wurden Simulationen in einem Temperaturbereich von $T^* = 1.1 - 1.8$ sowie bei $T^* = 3.0$ durchgeführt.

Um alle Phasen des gewählten Temperaturbereichs abzudecken, wurden ausgehend von einer bei $T^* = 1.5$ vorequilibrierten Konfiguration mit 768 Molekülen zwei Simulationsserien durchgeführt. In der ersten Serie wurde die Temperatur in Schritten von $\Delta T^* = -0.1$ bis auf $T^* = 1.1$ abgesenkt, während in der zweiten Simulationsserie die Temperatur in Schritten von $\Delta T^* = +0.1$ bis auf $T^* = 1.8$ erhöht wurde. Die verwendeten reduzierten Einheiten sind in Anhang 9 dokumentiert. Der vollständige Parametersatz der durchgeführten Simulationen findet sich in Anhang 10.

Für jede Temperatur wurde ein NpT-Equilibrierungslauf durchgeführt. Aus diesen Simulationen wurden die Gleichgewichtswerte für verschiedene thermodynamische Variablen, im Fall der cholesterischen Phase insbesondere die Gleichgewichtshelixganghöhe, ermittelt. Danach wurde jeweils die Konfiguration aus dem NpT-Equilibrierungslauf ausgewählt, welche die beste Übereinstimmung mit den Gleichgewichtswerten bezüglich E und V aufwies. Diese diente als Startkonfiguration für die sich anschließenden NVE Equilibrierungs- und Produktionsläufe zur Berechnung der Autokorrelationsfunktionen.

5.1 NpT-Equilibrierungsläufe

Die Einstellung der vorgegebenen thermodynamischen Ausgangsbedingungen, Druck und Temperatur, erfolgte mittels einer NpT-Simulation. Dazu wurde eine hochgeordnete Konfiguration erzeugt, die bei den Bedingungen $T^* = 1.5$, $P^* = 3.5$ und $c = 0.0$ über 300000 Zeitschritte equilibriert wurde. Danach wurde der Chiralitätsparameter auf $c = 0.8$ erhöht. Die sich ausbildende cholesterische Phase wurde durch eine NpT-Simulation von 300000

Zeitschritten Länge (Zeitschritt $\Delta t = 10^{-5}ZE$) equilibriert. Ausgehend von der so erzeugten Konfiguration wurde durch Variation der Temperatur in Schritten von $\Delta T^* = \pm 0.1$ eine Reihe von Simulationen durchgeführt. Diese bestanden ebenfalls jeweils aus 300000 Zeitschritten Equilibrierung. Dabei wurden bei einem Druck von $P^* = 3.5$ equilibrierte Konfigurationen für die Temperaturen $T^* = 1.1 - 1.8$ erzeugt.

Durch Abkühlen der cholesterischen Phase konnte eine TGB-ähnliche Phase erhalten werden. Bei Erhitzen der cholesterischen Phase entstand zuerst eine blaue und nach weiterer Temperaturerhöhung auch eine isotrope Phase.

Die Lokalisierung der Phasenübergänge erfolgte über die Betrachtung der Änderungen des reduzierten Volumens pro Molekül $\langle V^* \rangle$, der reduzierten Enthalpie pro Molekül $\langle H^* \rangle$ und des Ordnungsparameters $\langle P_2 \rangle$. Zusätzlich wurden die Phasen durch Visualisierung einzelner Konfigurationen bestimmt, die während des Simulationslaufs abgespeichert wurden.

Im folgenden soll die durchgeführte Lokalisierung der Phasenübergänge begründet werden.

Bei Erhöhung der Temperatur von $T^*=1.6$ nach $T^*=1.7$ ändert sich der Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ von dem für die cholesterische Phase charakteristischen Wert von -0.35 auf einen Wert nahe Null (Abb. 24). Im gleichen Bereich findet auch eine sprunghafte Änderung des reduzierten Volumens $\langle V^* \rangle$ statt (Abb. 21). Die absolute Änderung kann unter der Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit des Volumens $\langle V^* \rangle$ von der reduzierten Temperatur T^* innerhalb des Existenzbereichs einer Phase durch Extrapolation auf die approximier- te Temperatur beim Phasenübergang bestimmt werden. Damit ergibt sich $\Delta V^*=0.01$. Die relative Volumenänderung beim Phasenübergang

$$\frac{\Delta V^*}{V^*} = 2 \frac{(\langle V_2^* \rangle - \langle V_1^* \rangle)}{(\langle V_2^* \rangle + \langle V_1^* \rangle)} \quad (161)$$

beträgt 1.6%. V^* in Gleichung (161) ist das mittlere Volumen am Phasenübergang. Es ist definiert als

$$V^* = \frac{(\langle V_2^* \rangle + \langle V_1^* \rangle)}{2}. \quad (162)$$

Die analog berechnete relative Enthalpieänderung

$$\frac{\Delta H^*}{H^*} = 2 \frac{(\langle H_2^* \rangle - \langle H_1^* \rangle)}{(\langle H_2^* \rangle + \langle H_1^* \rangle)} \quad (163)$$

liegt bei 1.7%, die Phasenumwandlungsenthalpie beträgt $\Delta H^*=0.25$. Die deutliche sprunghafte Änderung (siehe Abb. 22) zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung an.

Eine weitere sprunghafte Änderung der Enthalpie und des Volumens tritt zwischen $T^*=1.4$ und $T^*=1.5$ auf. Die extrapolierte absolute Änderung der Enthalpie beim angenommenen Phasenübergang bei $T^*=1.45$ fällt mit $\Delta H^* = 0.14$ deutlich geringer aus als bei $T^*=1.65$. Die relative Enthalpieänderung beträgt 1.2%. Auch die Volumenänderung liegt mit absolut $\Delta V^*=0.01$ und relativ 1.4% unterhalb der Änderung bei $T^*=1.65$.

Die Gesamtenergie E^* zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie die Enthalpie (siehe Abb. 23). Den Hauptanteil an diesem Verhalten hat die achirale potentielle Energie, da der kinetische Anteil auf Grund der Vorgabe von T^* in der NpT-Simulation konstant und die chirale potentielle Energie nur sehr klein ist.

Zur Diskussion dieser Änderungen werden die Simulationen von Bates [55] und Memmer [79] herangezogen, die ebenfalls das Gay-Berne-Potential verwenden. Unterschiede in der Parametrisierung des Potentials lassen jedoch keinen quantitativen Vergleich zu, so daß die folgende vergleichende Betrachtung rein qualitativ bleiben muß. Die Werte aus diesen Publikationen werden in Tabelle 2 den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gegenübergestellt.

Die relativen Volumenänderungen an den Phasenübergängen liegen für diese Arbeit deutlich niedriger als die von Bates [55] für das achirale Gay-Berne-Fluid ermittelten Werte von 14.8% für den Phasenübergang SmA-I und 2.5%

Tabelle 2: Vergleich der relativen Übergangsvolumina und Phasenumwandlungsenthalpien mit den Arbeiten von Bates [55] und Memmer [79].

Übergang	c	P^*	T^*	$\Delta V^*/V^*$	ΔH^*	Ref.
TGB-N*	0.8	3.5	1.45	1.4%	0.14	diese Arbeit
N*-BP	0.8	3.5	1.65	1.6%	0.25	diese Arbeit
TGB-N*	0.8	3.5	1.25	0.7%	0.37	[79]
N*-BP	0.8	3.5	1.60	0.6%	0.16	[79]
SmA-I	0.0	1.0	1.15	14.8%	2.86	[55]
SmB-SmA	0.0	2.0	1.23	2.5%	0.68	[55]
SmA-N	0.0	2.0	1.48	0.8%	0.24	[55]

für den Phasenübergang SmB-SmA. Für den Phasenübergang SmA-N fand Bates einen Wert von 0.8%, der geringer als der korrespondierende Wert aus dieser Simulationsreihe von 1.4% am Phasenübergang TGB-N* ausfällt.

Im Vergleich mit den von Memmer [79] publizierten Werten (Tabelle 2) zeigen sich kleinere Unterschiede, die durch unterschiedliche Systemgrößen ($N=768$ zu $N=1024$) und die Verwendung des geshifteten chiralen Gay-Berne-Potentials hervorgerufen sein können. Die Unterschiede zeigen sich durch eine Verschiebung der Phasenübergänge und durch deutlich größere Volumensprünge am Phasenübergang.

Das mittlere Volumen $\langle V^* \rangle$ (Abb. 21) wurde durch Mittelung über das Produkt der Boxkantenlängen berechnet:

$$\langle V^* \rangle = \langle L_X L_Y L_Z \rangle. \quad (164)$$

Im Existenzbereich der cholesterischen Phase und der TGB-Phase wurde aus den jeweils letzten 100000 Zeitschritten für jede untersuchte Temperatur durch Mittelung die Gleichgewichtshelixganghöhe p_0^* ermittelt. Da sich die Helix immer in Richtung einer der drei Hauptachsen der Simulationsbox ausbildete und das Koordinatensystem so definiert wurde, daß die Helix in Richtung der z-Achse stand, konnte die Gleichgewichtsganghöhe der Helix durch eine Mittelung über die Länge der Simulationsbox in z-Richtung $\langle L_Z^* \rangle$ (siehe Abb. 25) ermittelt werden.

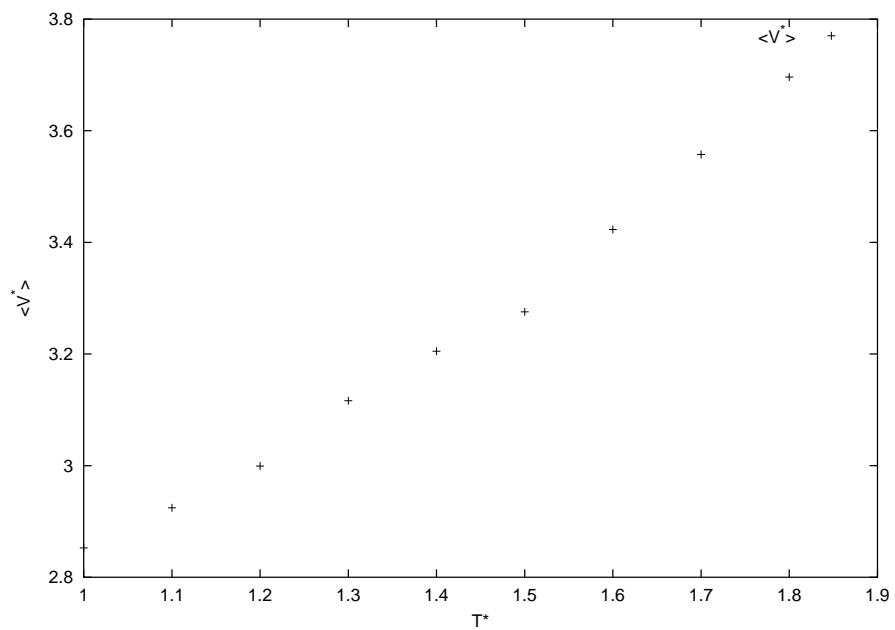


Abbildung 21: Mittleres Volumen je Molekül $\langle V^* \rangle$ in Abhängigkeit von der Temperatur T^* .

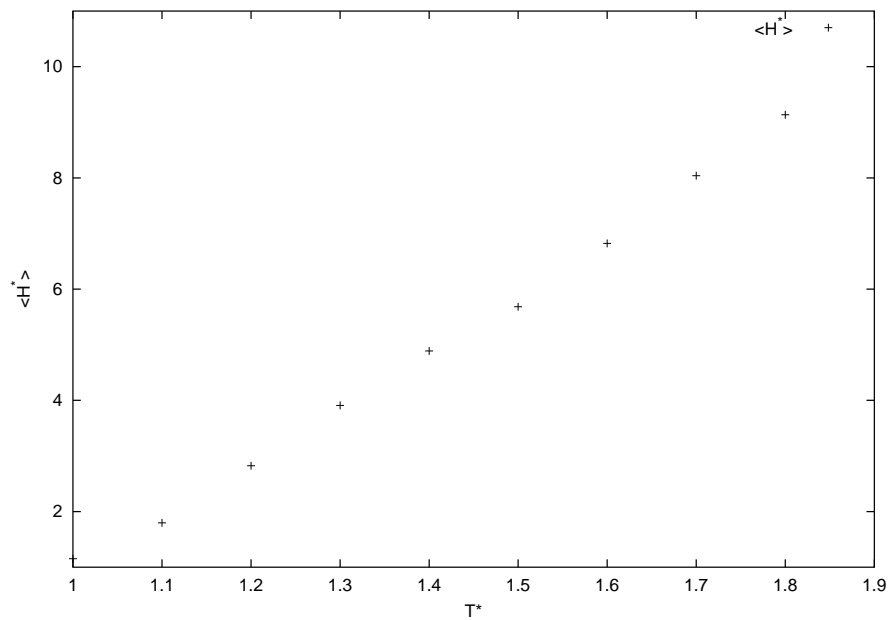


Abbildung 22: Mittlere Enthalpie je Molekül $\langle H^* \rangle$ in Abhängigkeit von der Temperatur T^* .

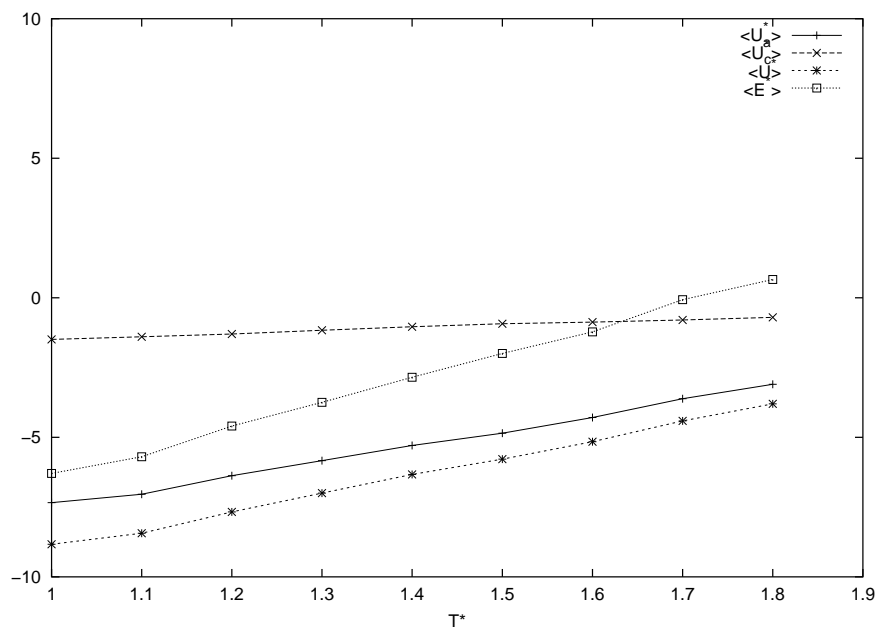


Abbildung 23: Mittlere achirale potentielle Energie $\langle U_a^* \rangle$, mittlere chirale potentielle Energie $\langle U_c^* \rangle$, mittlere potentielle Energie $\langle U^* \rangle$ und mittlere Energie $\langle E^* \rangle$ jeweils pro Molekül in Abhängigkeit von der Temperatur T^* .

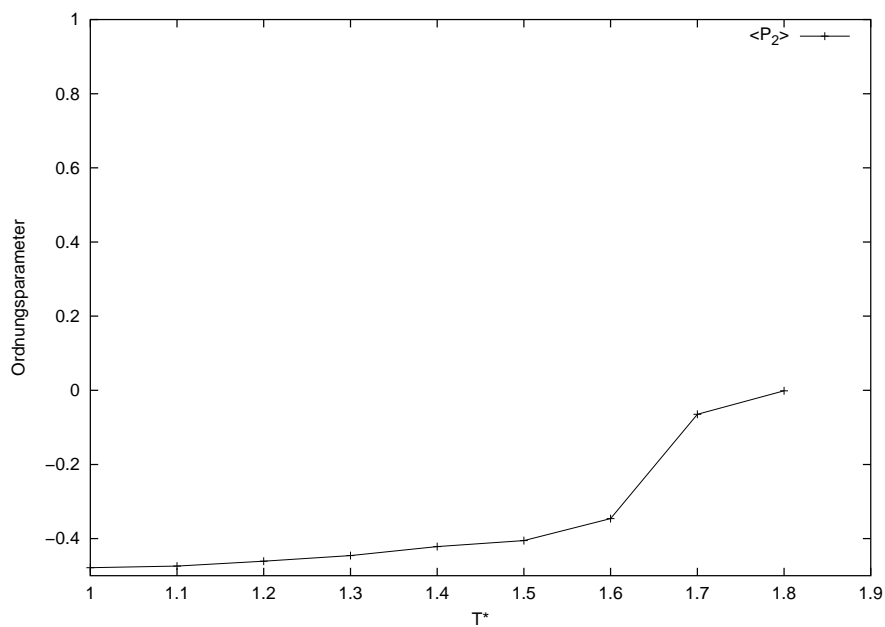


Abbildung 24: Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Temperatur T^* .

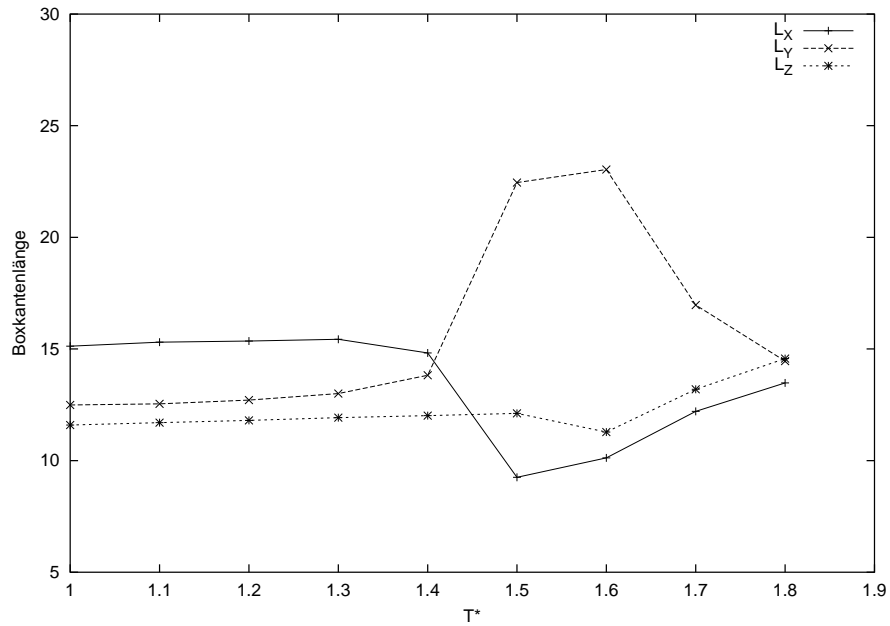


Abbildung 25: Mittelwerte der Boxkantenlängen der NPT-Simulationsserie.

Die so ermittelte Gleichgewichtsganghöhe (siehe Abb. 26) steigt im Existenzbereich der TGB-Phase in guter Näherung linear an, um nach dem Phasenübergang zur cholesterischen Phase deutlich abzufallen, das heißt es zeigt sich das bereits mittels Monte Carlo-Simulation [79] nachgewiesene Verhalten.

Im Existenzbereich der blauen Phase wurde zusätzlich noch die mittlere Länge der Simulationsbox in Richtung x-Achse $\langle L_X^* \rangle$ und in Richtung der y-Achse $\langle L_Y^* \rangle$ betrachtet. Insbesondere bei $T^* = 1.8$ findet man im Einklang mit Modellen für kubische blaue Phasen näherungsweise übereinstimmende Boxkantenlängen.

Ein Vergleich mit der Länge der Simulationsbox Richtung der z-Achse zeigt eine Annäherung der Größen aneinander für den Existenzbereich der blauen Phase an.

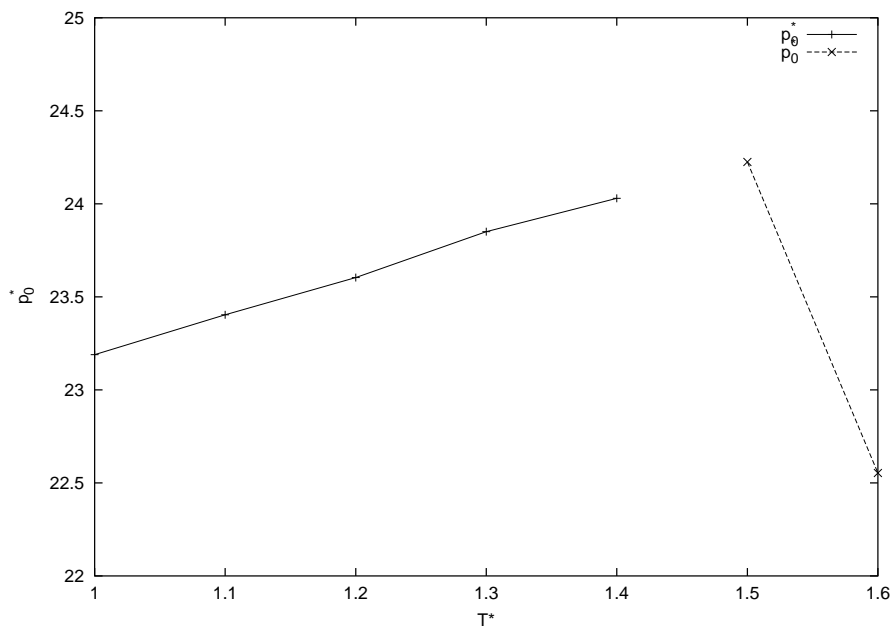


Abbildung 26: Mittelwerte der Gleichgewichtshelixganghöhe der NPT-Simulationsserie.

5.2 NVE-Equilibrierungsläufe

Als Startkonfiguration für die NVE-Equilibrierungsläufe wurde diejenige Konfiguration aus den letzten 100000 Zeitschritten des jeweiligen NPT-Laufs genommen, welche bezüglich der inneren Energie und der Dichte die geringste prozentuale Abweichung von den aus dem NPT-Lauf gewonnenen Mittelwerten zeigte (vergleiche Abschnitt 4.7). Neben der inneren Energie und der Dichte wurde bei cholesterischen und TGB-Phasen die prozentuale Abweichung der Gleichgewichtshöhe der Helix als Auswahlparameter für die Konfiguration hinzugenommen. Im Fall der blauen Phasen wurde als zusätzlicher Parameter die prozentuale Abweichung der Länge der Simulationsbox von einer kubischen Simulationsbox gleichen Volumens eingeführt.

Die Länge der NVE-Equilibrierungsläufe betrug 40000 Zeitschritte. Die folgenden Abbildungen visualisieren die thermodynamischen Mittelwerte pro 1000 Zeitschritte als Funktion der Zeit der Equilibrierungsläufe für die TGB-Phase bei $T^* = 1.3$, für die cholesterische Phase bei $T^* = 1.6$ und für die blaue Phase bei $T^* = 1.8$. Die gute Konstanz und die geringen Schwankungen der thermodynamischen Größen (wie zum Beispiel Temperatur, Druck und Ordnungsparameter) zeigen die erfolgreiche Einstellung der in der NPT-Simulation vorgegebenen Werte für Druck und Temperatur auch in der NVE-Simulation (vergleiche die Abb. 27 bis 35) an.

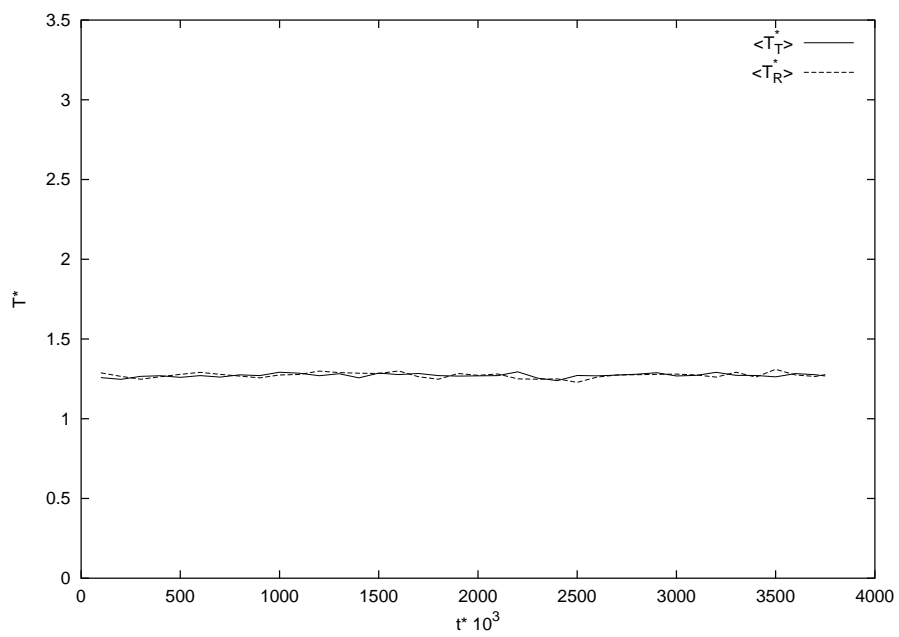


Abbildung 27: Translations- $\langle T_T^* \rangle$ und Rotationstemperatur $\langle T_R^* \rangle$ während des NVE-Equilibrierungslaufs bei $T^* = 1.3$.

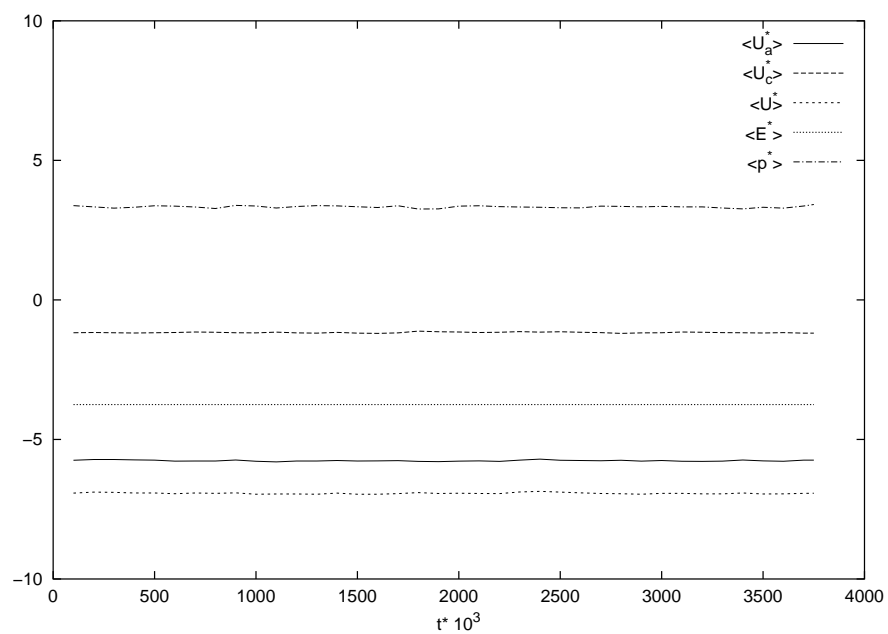


Abbildung 28: Mittlere achirale potentielle Energie $\langle U_a^* \rangle$, mittlere chirale potentielle Energie $\langle U_c^* \rangle$, mittlere potentielle Energie $\langle U^* \rangle$, mittlere Energie $\langle E^* \rangle$ (jeweils pro Molekül) und Druck $\langle P^* \rangle$ während des NVE-Equilibrierungslaufs bei $T^* = 1.3$.

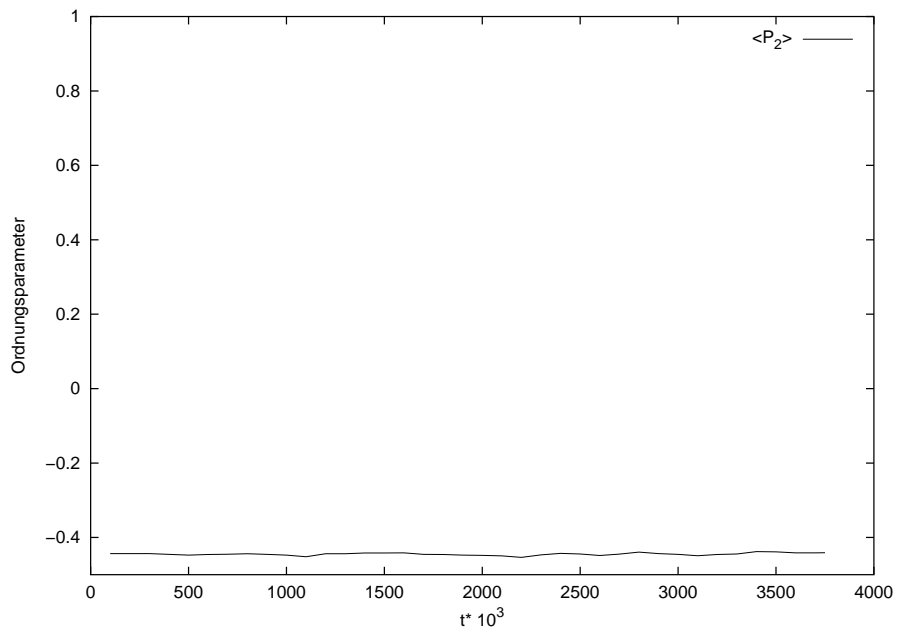


Abbildung 29: Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ während des NVE-Equilibrierungslaufs bei $T^* = 1.3$.

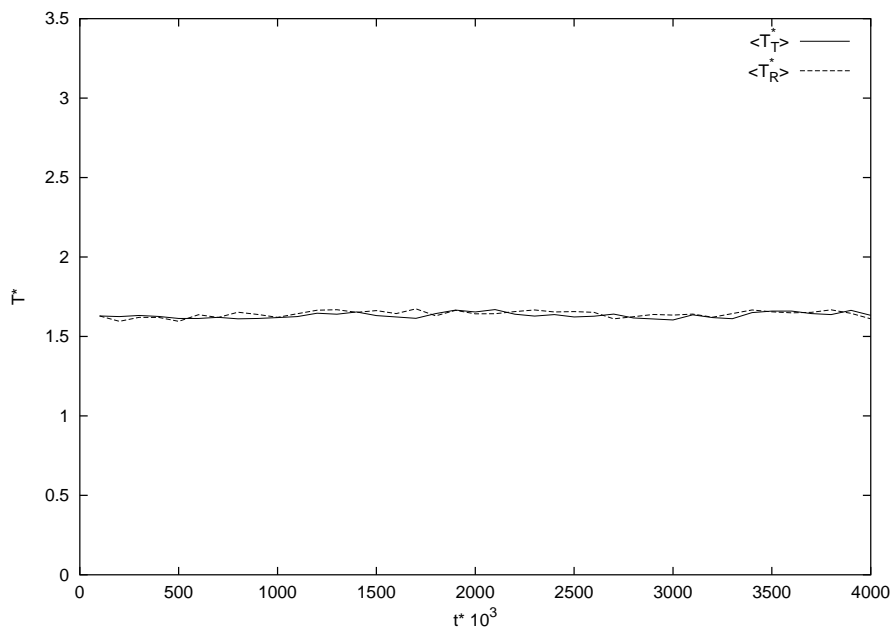


Abbildung 30: Translations- $\langle T_T^* \rangle$ und Rotationstemperatur $\langle T_R^* \rangle$ während des NVE-Equilibrierungslaufs bei $T^* = 1.6$.

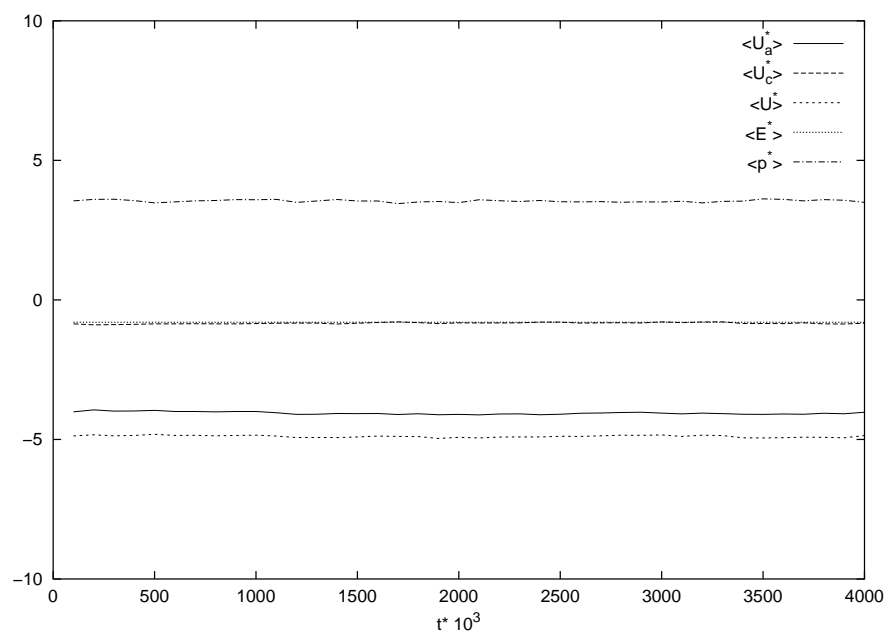


Abbildung 31: Mittlere achirale potentielle Energie $\langle U_a^* \rangle$, mittlere chirale potentielle Energie $\langle U_c^* \rangle$, mittlere potentielle Energie $\langle U^* \rangle$, mittlere Energie $\langle E^* \rangle$ (jeweils pro Molekül) und Druck $\langle P^* \rangle$ während des NVE-Equilibrationlaufs bei $T^* = 1.6$.

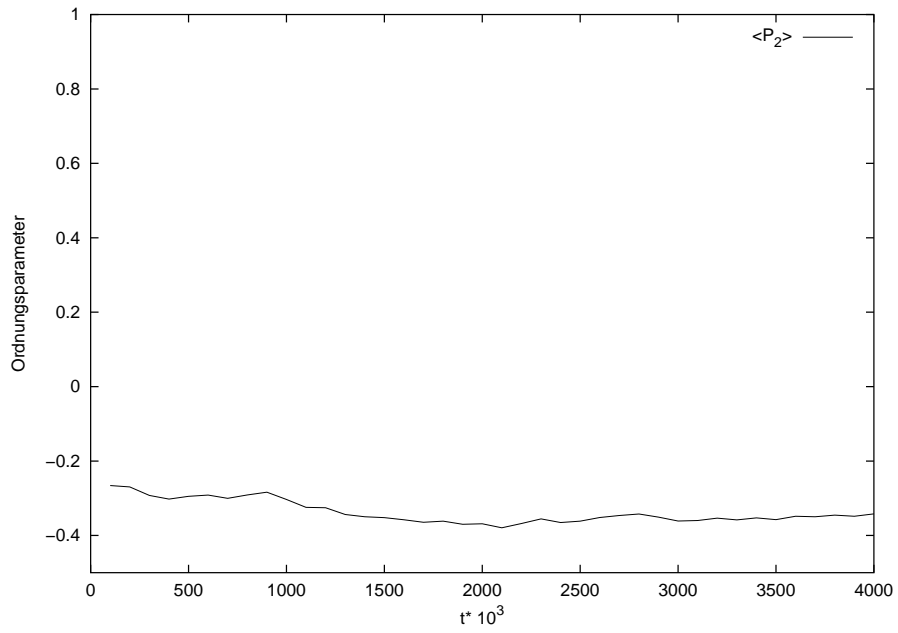


Abbildung 32: Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ während des NVE-Equilibrierungslaufs bei $T^* = 1.6$.

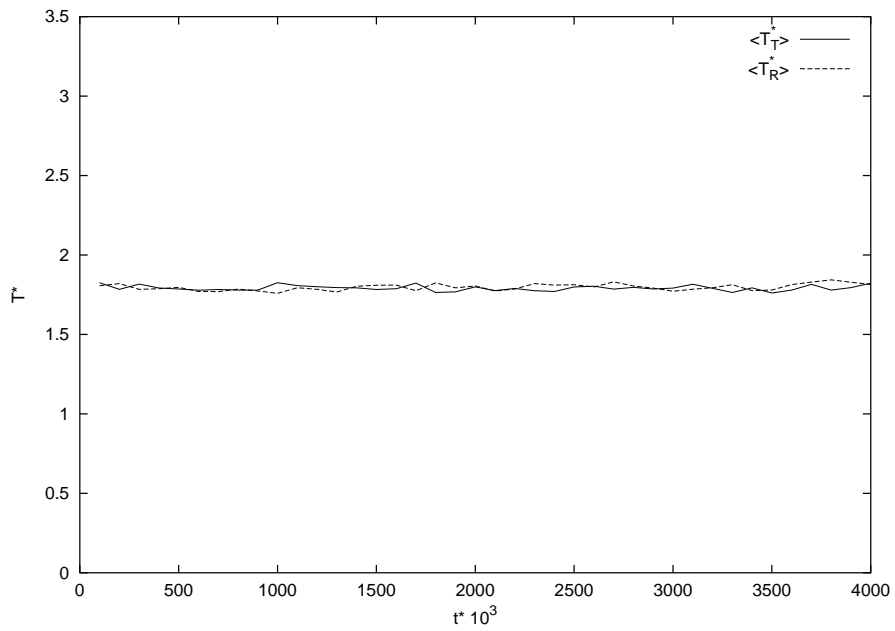


Abbildung 33: Translations- $\langle T_T^* \rangle$ und Rotationstemperatur $\langle T_R^* \rangle$ während des NVE-Equilibrierungslaufs bei $T^* = 1.8$.

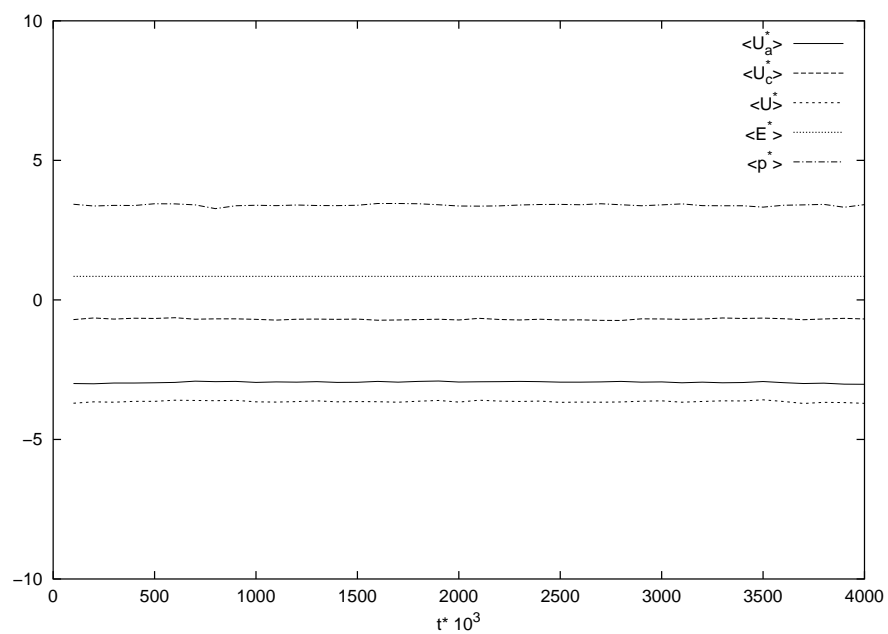


Abbildung 34: Mittlere achirale potentielle Energie $\langle U_a^* \rangle$, mittlere chirale potentielle Energie $\langle U_c^* \rangle$, mittlere potentielle Energie $\langle U^* \rangle$, mittlere Energie $\langle E^* \rangle$ (jeweils pro Molekül) und Druck $\langle P^* \rangle$ während des NVE-Equilibrationslaufs bei $T^* = 1.8$.

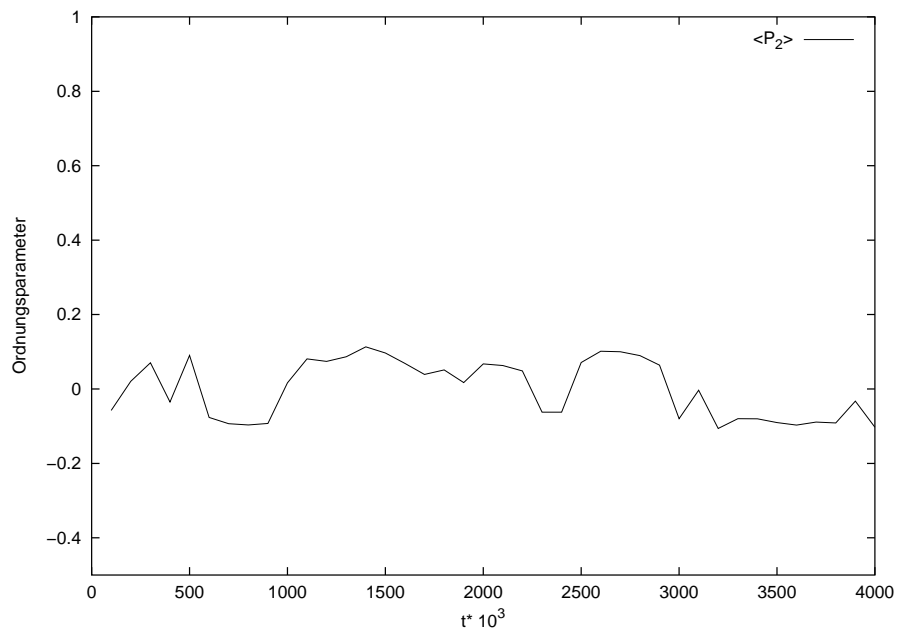


Abbildung 35: Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ während des NVE-Equilibrationslaufs bei $T^* = 1.8$.

5.3 NVE-Produktionsläufe

Die jeweiligen Endkonfigurationen der NVE-Equilibrierungsläufe wurden als Startkonfigurationen für NVE-Produktionsläufe mit einer Länge von 40000 Zeitschritten verwendet. Während der NVE-Produktionsläufe wurden die Zeitautokorrelationsfunktionen für die Translationen und Rotationen, welche in Abschnitt 2.2.1 definiert wurden, berechnet. Der Zeitraum, über den die Korrelation berechnet wurde, erstreckt sich über 2500 Zeitschritte, wobei der Abstand zwischen den Stützstellen je 10 Zeitschritte betrug.

Für jede der im untersuchten Temperaturbereich stabilen Phasen wurde eine charakteristische Temperatur aus dem Existenzbereich herausgegriffen, für die die Zeitautokorrelationsfunktionen bestimmt wurden. Im folgenden werden nun diese Korrelationsfunktionen vergleichend diskutiert.

Die Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten (TVACF) in der blauen Phase (siehe Abb. 37) zeigt einen annähernd exponentiellen Abfall im gesamten Kurvenverlauf, wie er auch bei isotropen Phasen zu finden ist. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde ebenfalls die bei höheren Temperaturen vorliegende isotrope Phase aus chiralen Gay-Berne-Molekülen untersucht und die entsprechende Zeitkorrelationsfunktionen der Translationsgeschwindigkeiten (siehe Abb. 36) und der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte (siehe Abb. 38) berechnet.

Quantitativ sind die Werte der TVACF in der isotropen Phase (siehe Abb. 36) höher als in der blauen Phase (siehe Abb. 37). Die dort verminderte Bewegung der Moleküle ist auf die geringere Temperatur zurückzuführen. Die in der blauen Phase vorhandene Überstruktur deutet sich in Form der Ausbildung einer Schulter nach einem Abfall der Korrelationsfunktion auf circa 20% des initialen Wertes an, ein Charakteristikum das bei weiterer Temperaturabsenkung verstärkt auftritt. Die TVACF bei der Temperatur $T^* = 1.8$ weist bereits ein schwach ausgeprägtes negatives Minimum auf, bevor die Kurve gegen Null konvergiert. Somit tritt in der blauen Phase eine rücktreibende Kraft auf, die in der isotropen Phase nicht vorhanden ist.

Die Kurvenverläufe der für die drei Raumrichtungen jeweils getrennt berech-

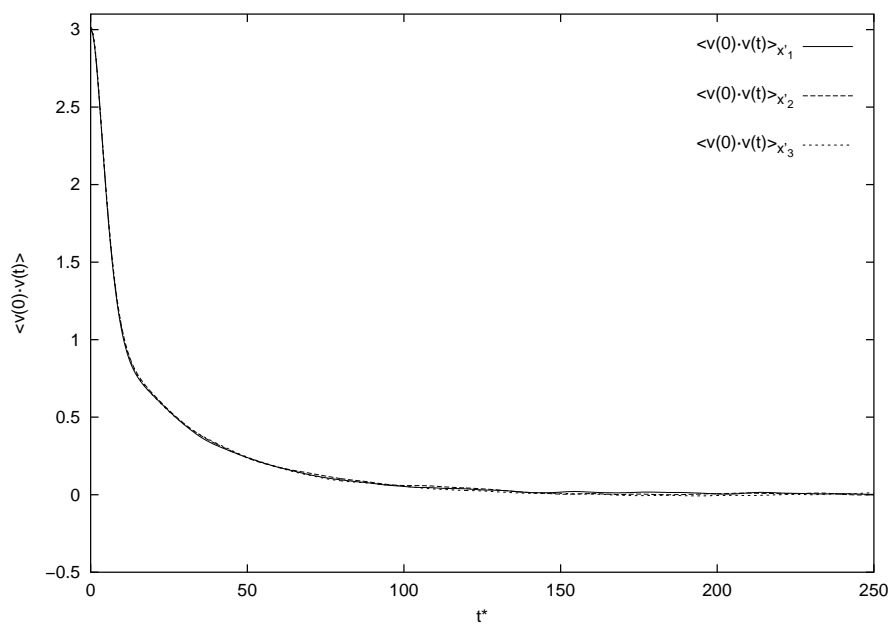


Abbildung 36: Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten in der isotropen Phase bei $T^* = 3.0$.

neten TVACF-Funktionen stimmen in der blauen Phase sehr gut überein. Dies steht im Einklang mit der Ausrichtung der Doppeltwistzylinder der kubischen blauen Phase II parallel zu den Simulationsboxkoordinatenachsen. Die gute Übereinstimmung der absoluten Werte zeigt ebenfalls die Äquivalenz der Bewegung und damit auch die Ausbildung der Doppeltwistzylinder der blauen Phase in alle drei Raumrichtungen an.

Im Einklang damit stehen die annähernd gleichen Steigungen der Zeitkorrelationsfunktionen des mittleren quadratischen Abstands der Molekülschwerpunkte für $T^* = 1.8$ (Abb. 39). Daran kann die Äquivalenz der Diffusion in diese drei ausgezeichneten Raumrichtungen direkt abgelesen werden.

Von de Miguel et al. [80] wurde die Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten der isotropen Phase des achiralen Gay-Berne-Fluids bestimmt, die ebenfalls die hier beschriebenen Charakteristika aufweist.

Sowohl in der isotropen als auch in der blauen Phase sind die Zeitkorrelationsfunktionen der mittleren quadratischen Winkeländerung bezüglich der

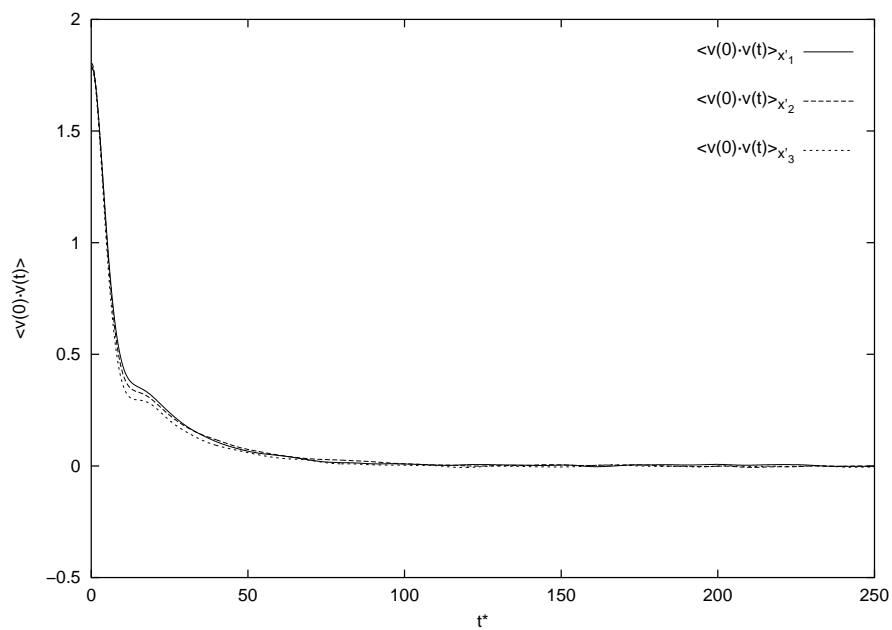


Abbildung 37: Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten in der blauen Phase bei $T^* = 1.8$.

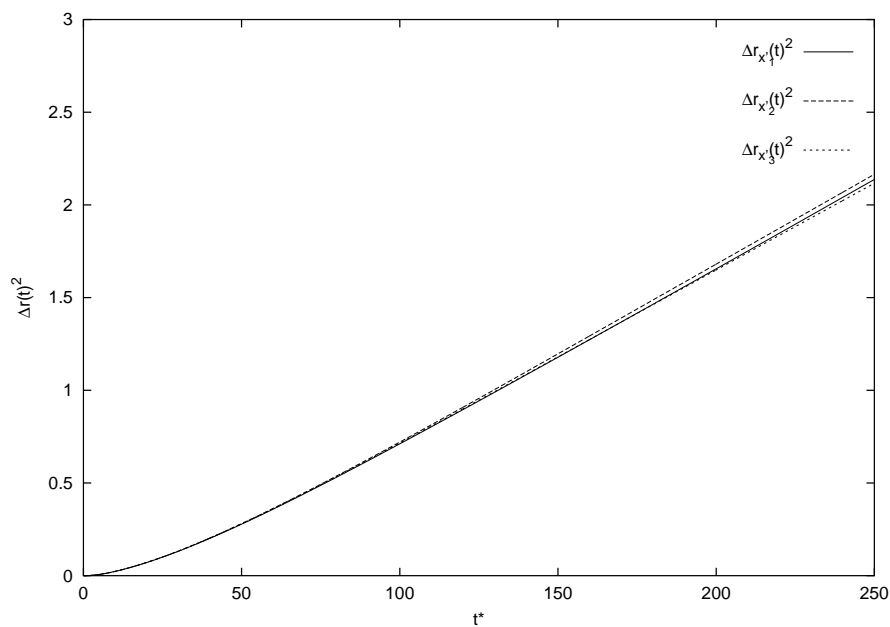


Abbildung 38: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte in der isotropen Phase bei $T^* = 3.0$.

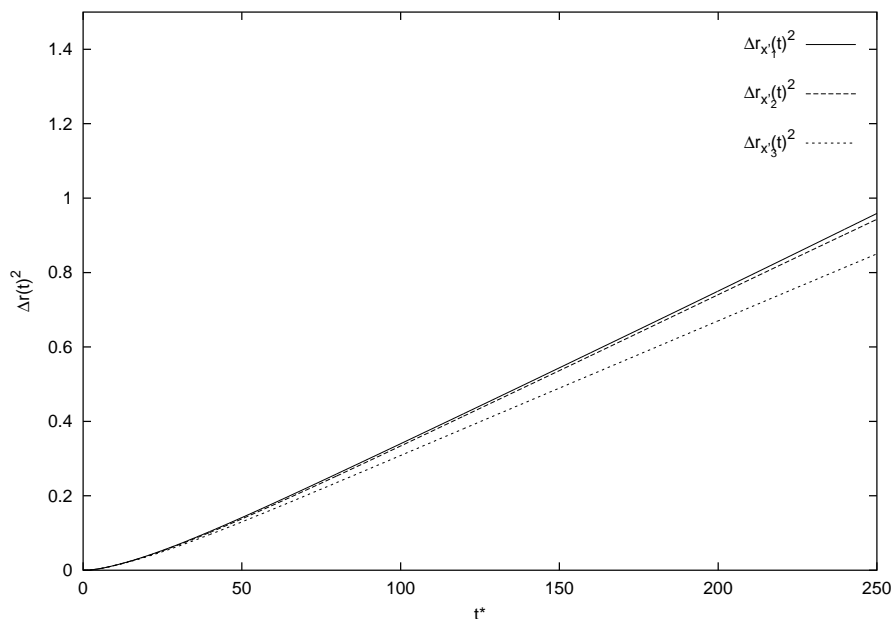


Abbildung 39: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte in der blauen Phase bei $T^* = 1.8$.

Raumachsen innerhalb der Simulationsgenauigkeit gleich, wie Abb. 41 und Abb. 43 zu entnehmen ist. Im Vergleich zu den absoluten Werten in der isotropen Phase ist in der blauen Phase eine Einschränkung der Rotationsbeweglichkeit festzustellen. Das in der blauen Phase bei $T^* = 1.8$ (siehe Abb. 41) im Gegensatz zur isotropen Phase bei $T^* = 3.0$ (Abb. 40) vorhandene Minimum der Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeit zeigt eine Rückstellbewegung der Moleküle an, die sich in der isotropen Phase nicht findet.

Die Zeitautokorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeit in der cholesterischen Phase bei $T^* = 1.6$ (Abb. 44) zeigt in Richtung des lokalen Direktors den gleichen exponentiellen Abfall wie in der isotropen Phase, jedoch mit durchgehend kleineren absoluten Werten. Die Kurvenverläufe der beiden senkrecht zum lokalen Direktor berechneten Autokorrelationsfunktionen, parallel beziehungsweise senkrecht zur Helixachse, stimmen im Rahmen der Simulationsgenauigkeit überein. Diese Darstellung im lokalen an die Sym-

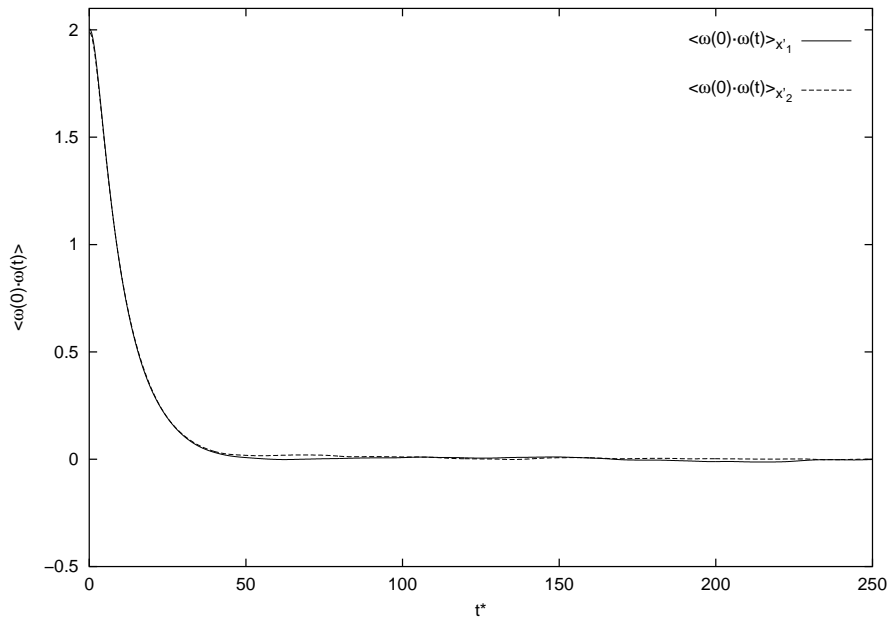


Abbildung 40: Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten in der isotropen Phase bei $T^* = 3.0$.

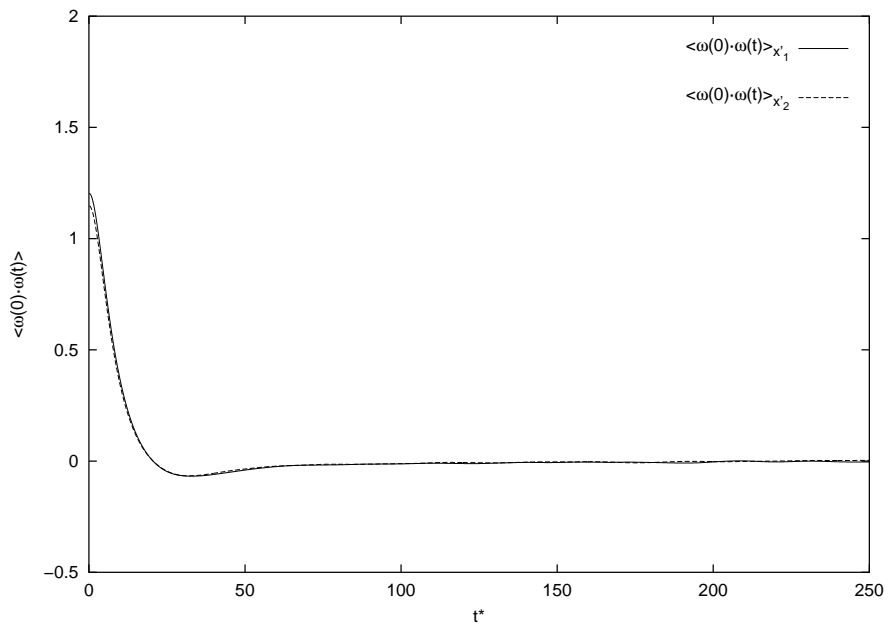


Abbildung 41: Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten in der blauen Phase bei $T^* = 1.8$.

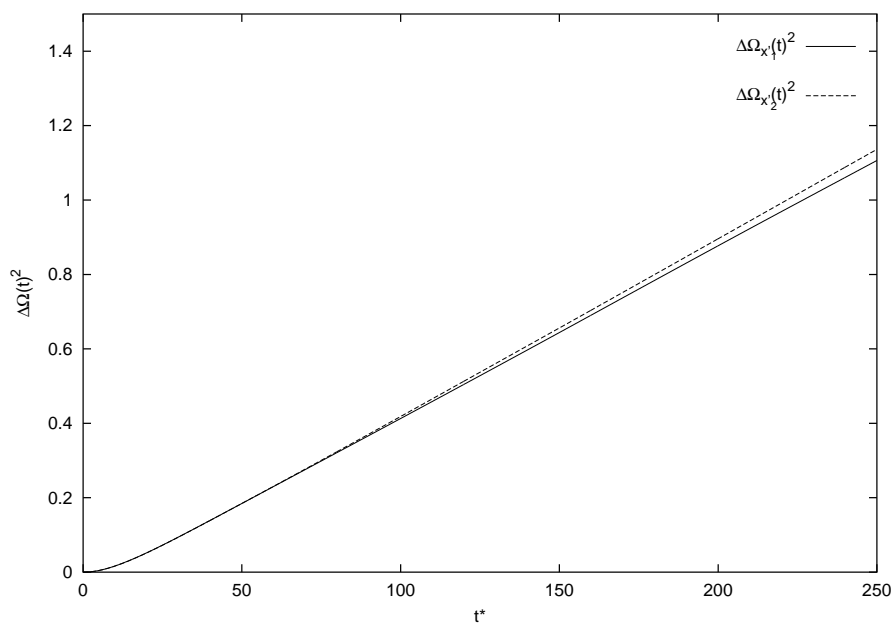


Abbildung 42: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Winkeländerung der Moleküle in der isotropen Phase bei $T^* = 3.0$.

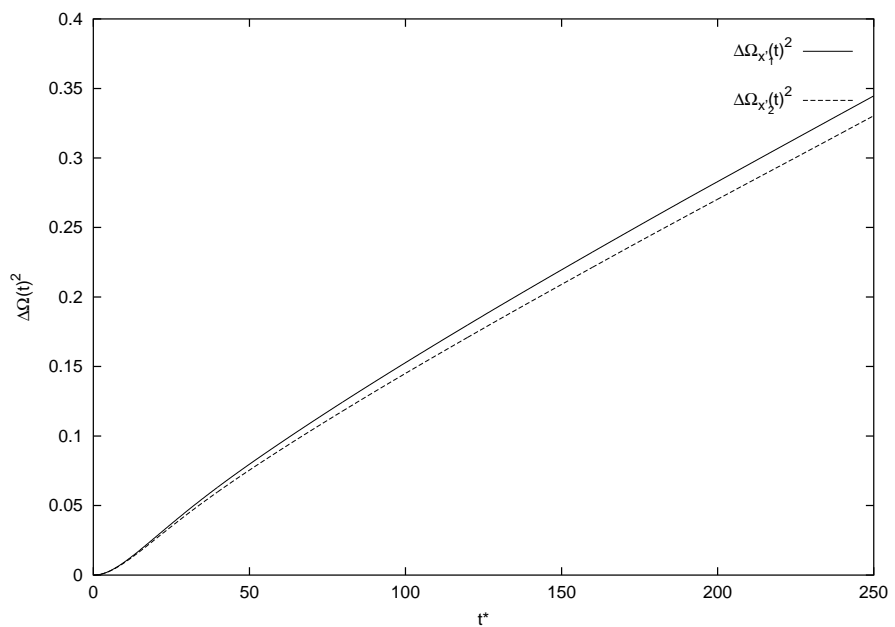


Abbildung 43: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Winkeländerung der Moleküle in der blauen Phase bei $T^* = 1.8$.

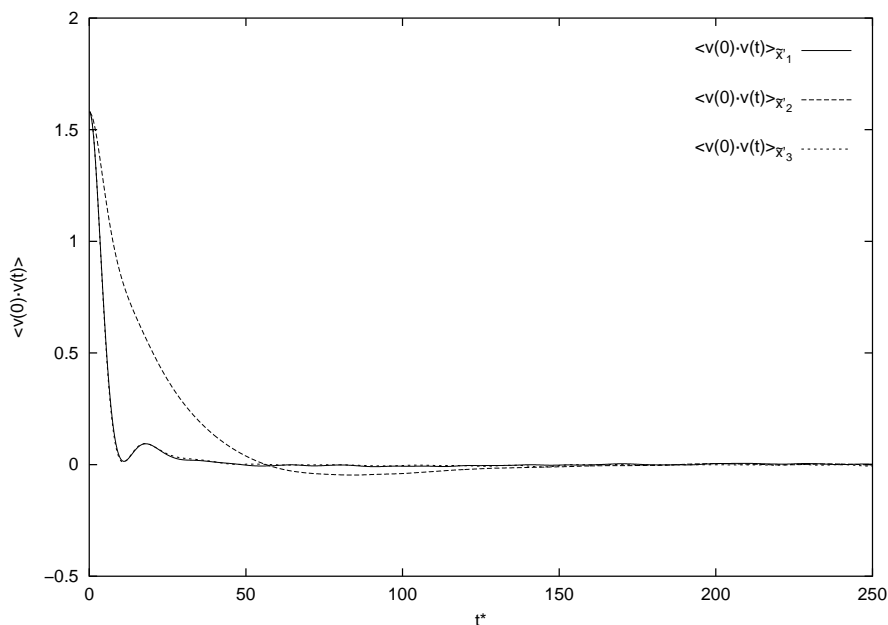


Abbildung 44: Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten in der cholesterischen Phase bei $T^* = 1.6$.

metrie der cholesterischen Phase angepaßten Koordinatensystem läßt einen direkten Vergleich mit der nematischen Phase im direktorbezogenen Koordinatensystem, die für das achirale Gay-Berne-System bei $T^* = 1.5$ untersucht wurde (siehe Abb. 45, Abb. 47, Abb. 49 und Abb. 51), zu: Die Merkmale der Kurven sind annähernd identisch. In der cholesterischen Phase (siehe Abb. 44 und Abb. 46) findet man jedoch auf Grund der helikalen Überstruktur kleinere absolute Werte. Die auf die Rückstellbewegung zurückzuführende Kurvenform der beiden TVACF senkrecht zum lokalen Direktor der cholesterischen Phase findet man in der nematischen Phase in identischer Form für die TVACF senkrecht zum Direktor.

In der cholesterischen Phase zeigt die Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten (siehe Abb. 48) einen ähnlichen Verlauf wie in der blauen Phase, wobei jedoch die absoluten Werte aufgrund der tieferen Temperatur betragsmäßig kleiner sind.

In der bei $T^* = 1.3$ vorliegenden TGB-Phase (Abb. 52) findet man im Ver-

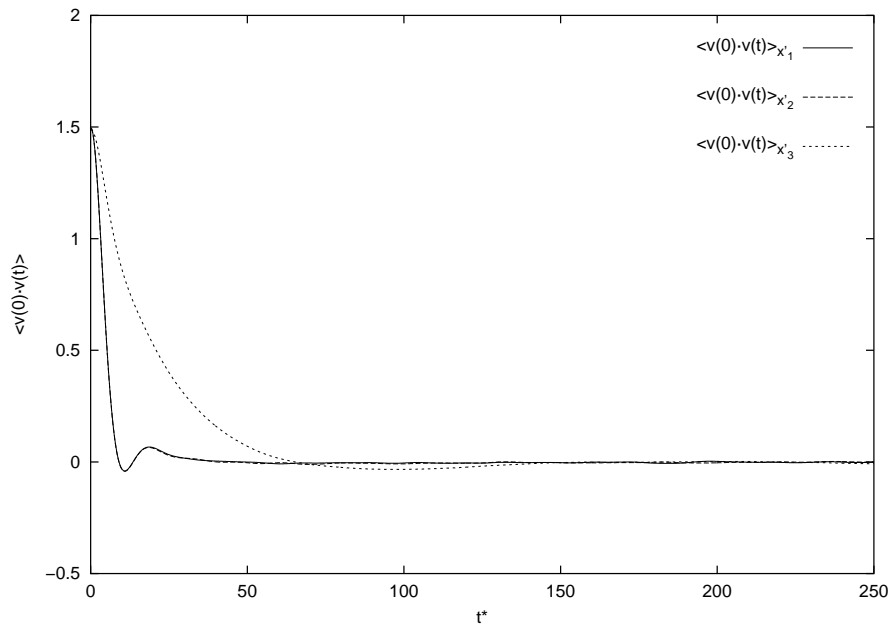


Abbildung 45: Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten in der nematischen Phase bei $T^* = 1.5$.

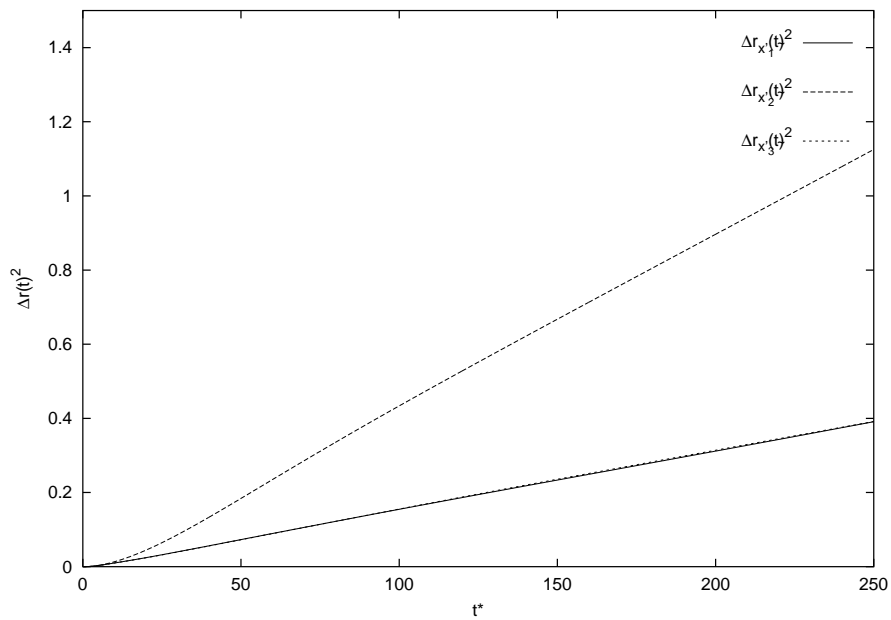


Abbildung 46: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte in der cholesterischen Phase bei $T^* = 1.6$.

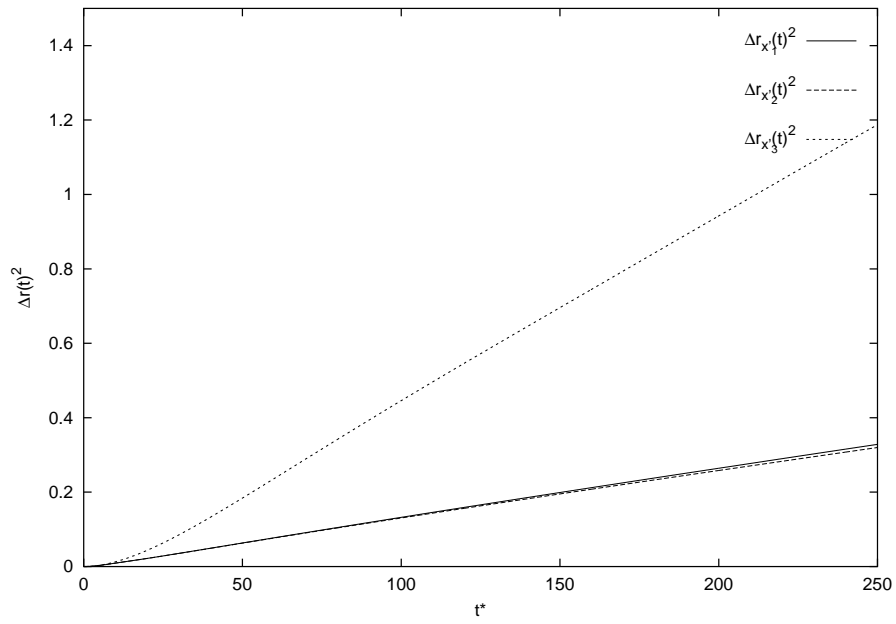


Abbildung 47: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte in der nematischen Phase bei $T^* = 1.5$.

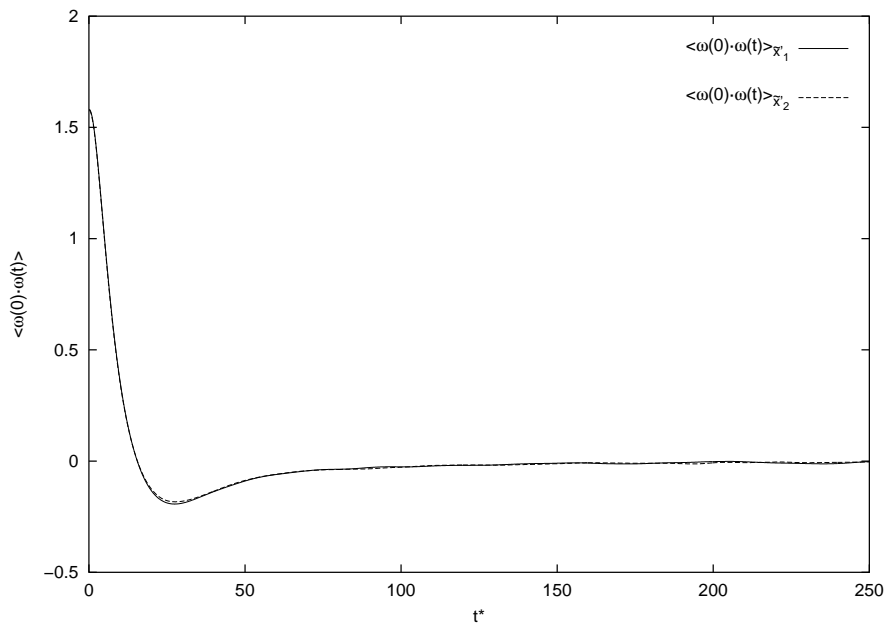


Abbildung 48: Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten in der cholesterischen Phase bei $T^* = 1.6$.

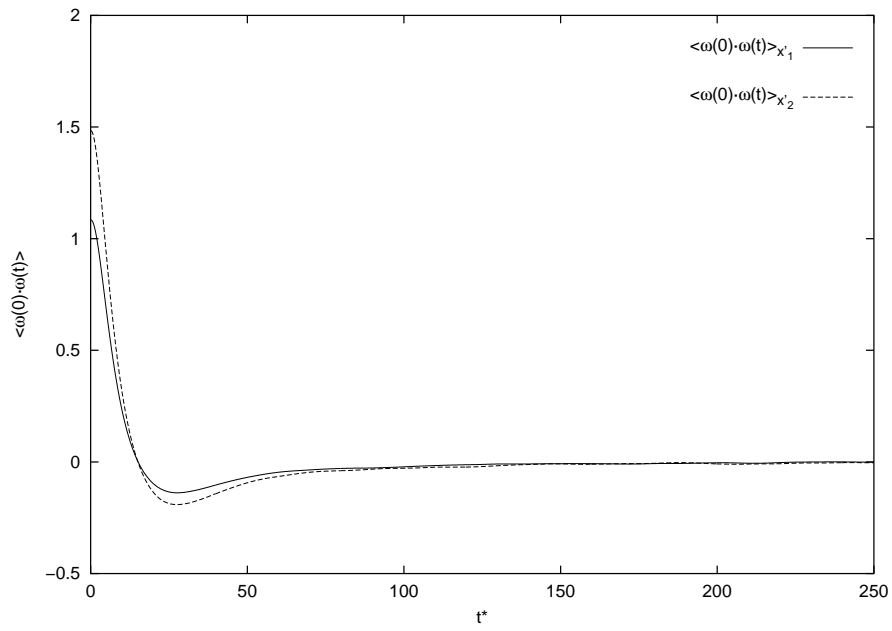


Abbildung 49: Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten in der nematischen Phase bei $T^* = 1.5$.

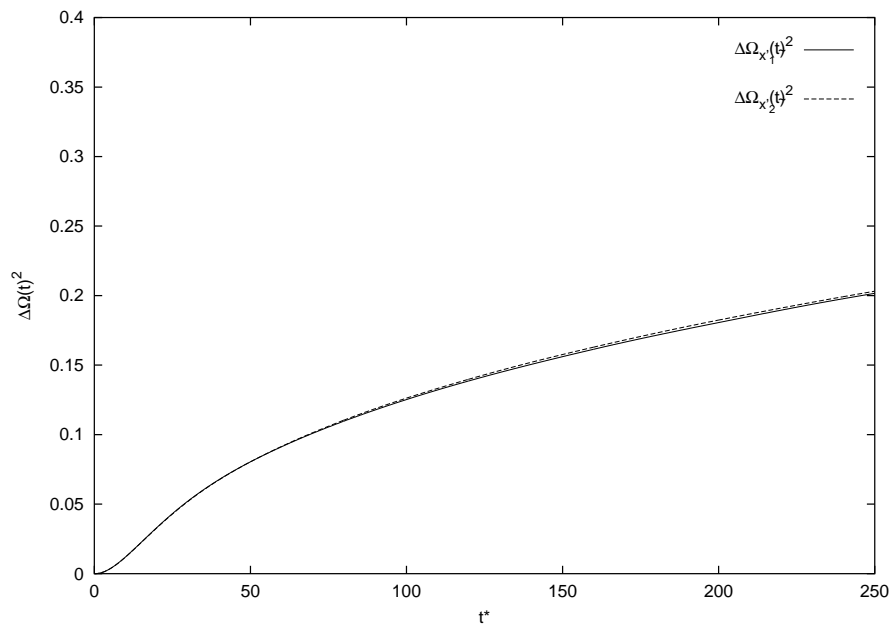


Abbildung 50: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Winkeländerung der Moleküle in der cholesterischen Phase bei $T^* = 1.6$.

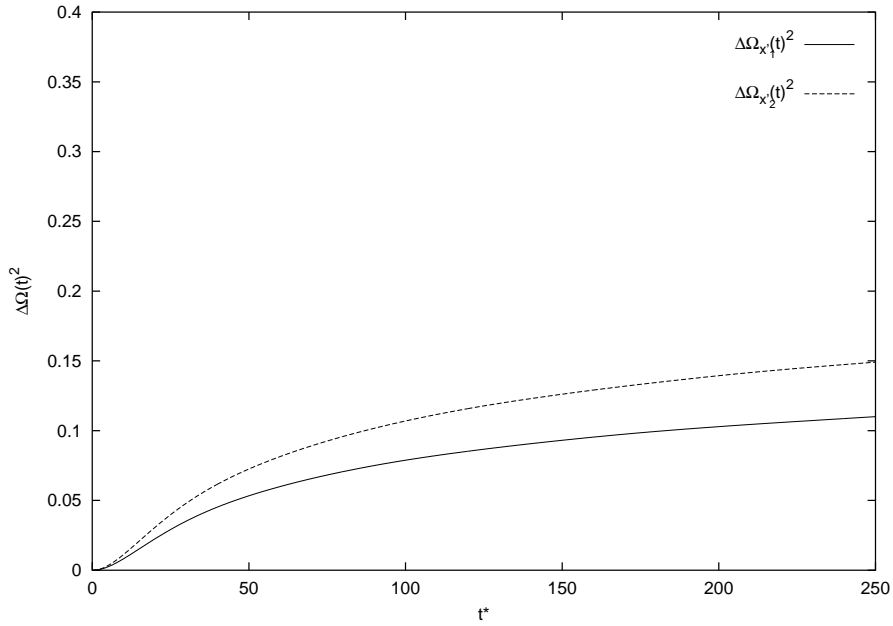


Abbildung 51: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Winkeländerung der Moleküle in der nematischen Phase bei $T^* = 1.5$.

gleich mit der cholesterischen Phase (Abb. 44) ein deutlich ausgeprägtes negatives Minimum und eine schnelle Konvergenz gegen Null für die Anteile der TVACF in Richtung des lokalen Direktors, das heißt einen deutlichen Rückgang der Selbstdiffusion der Moleküle in Richtung des lokalen Direktors der Phase. Diese Beobachtung läßt sich durch die Ausbildung der Schichtstruktur innerhalb der TGB-Phase erklären. Während in der cholesterischen Phase (siehe Abb. 44) keine rücktreibende Kraft in Richtung des lokalen Direktors sichtbar ist, findet sich im Verlauf der entsprechenden Kurve der TGB-Phase (siehe Abb. 52) das für smektische Phasen charakteristische ausgeprägte Minimum (Abb. 53). Zum Vergleich wurden die entsprechenden Korrelationsfunktionen für die smektische A Phase des achiralen Gay-Berne-Fluids bei $T^* = 1.0$ bestimmt (siehe Abb. 53, Abb. 55, Abb. 57 und Abb. 59). Die in der TGB-Phase senkrecht zum lokalen Direktor berechneten Zeitkorrelationsfunktionen der Translationsgeschwindigkeiten weisen eine kleinere Amplitude auf als die entlang des Direktors berechnete Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten, das heißt für die Bewegungen senkrecht

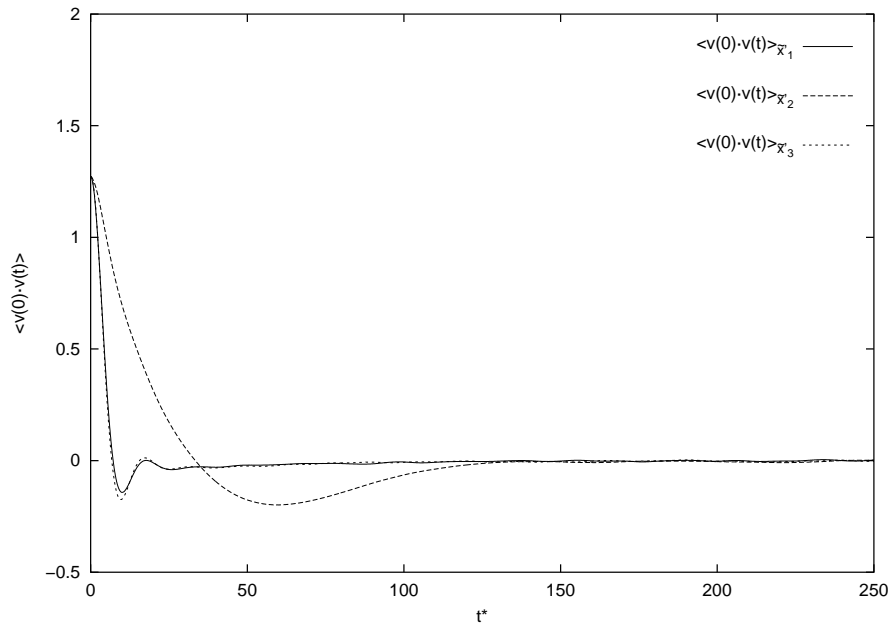


Abbildung 52: Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten in der TGB-Phase bei $T^* = 1.3$.

zum lokalen Direktor findet eine Rückstellbewegung zeitlich früher statt als für solche parallel dazu. Die kleineren absoluten Werte zeigen, daß insbesondere die Translationsbewegung in Richtung der Helix stärker gehemmt ist als die Bewegung in Richtung des lokalen Direktors. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die relativ kleine Systemgröße der Simulation zurückzuführen. Diese führte in der Simulation dazu, daß die Defekte, die in realen Systemen zwischen den die Phase aufbauenden smektischen Blöcke auftreten, über die ganze Phase verteilt sind. In experimentell untersuchten TGB-Phasen weisen die smektischen Blöcke eine größere Ausdehnung in Richtung der Helixachse auf und die Defekte sind zwischen jeweils zwei smektischen Blöcken lokalisiert. Innerhalb eines smektischen Blocks ist dort die Beweglichkeit wie in einer smektischen Phase gegeben. Möglicherweise bietet dieser Effekt auch eine Erklärung für die stärkere Dämpfung der Schwingung in der TGB-Phase im Vergleich zur smektischen A Phase.

Der Kurvenverlauf für die Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwin-

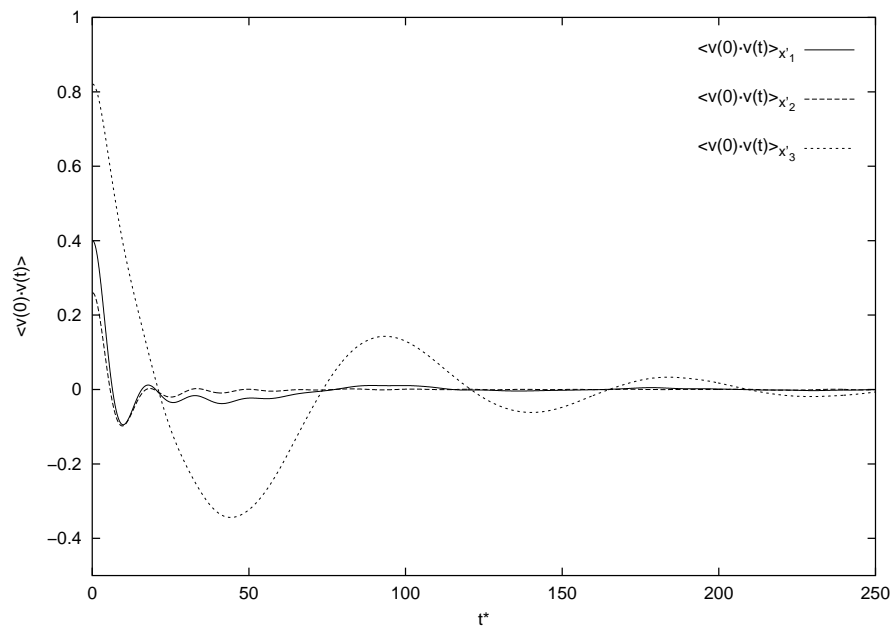


Abbildung 53: Zeitkorrelationsfunktion der Translationsgeschwindigkeiten in der smektischen A Phase bei $T^* = 1.0$.

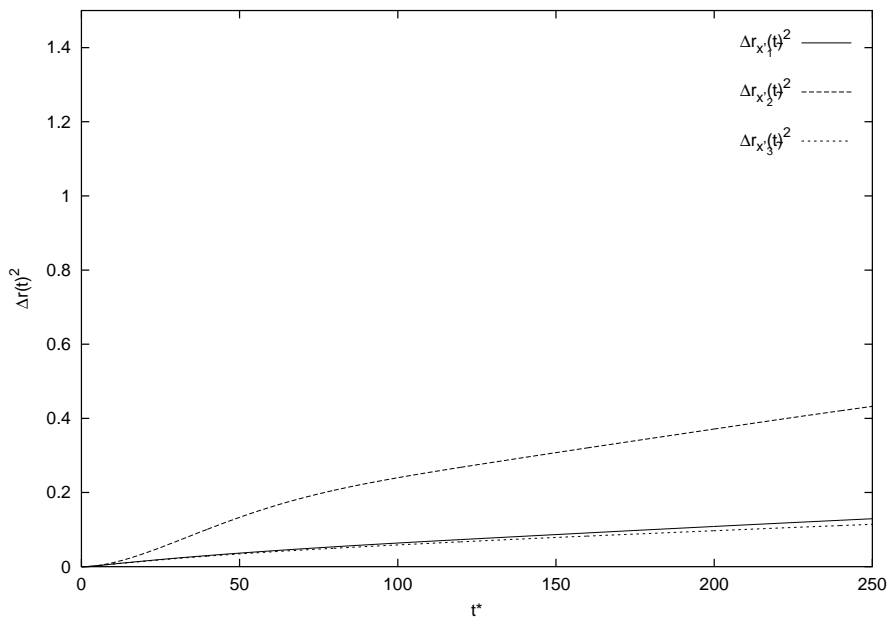


Abbildung 54: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte in der TGB-Phase bei $T^* = 1.3$.

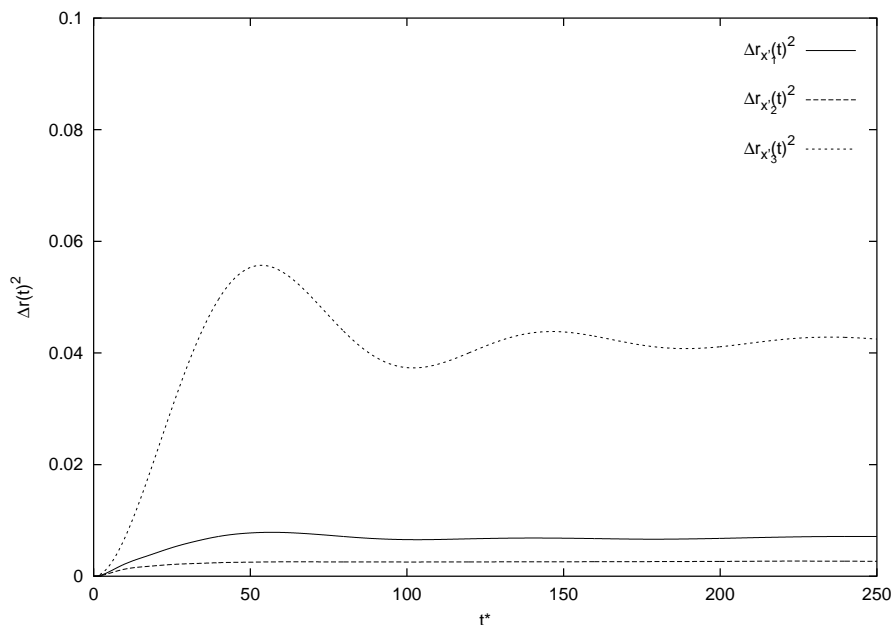


Abbildung 55: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Verschiebung der Molekülschwerpunkte in der smektischen A Phase bei $T^* = 1.0$.

digkeiten in der TGB-Phase (Abb. 56) ist dem bereits diskutierten Verlauf in der cholesterischen Phase sehr ähnlich (Abb. 48).

Eine zusammenfassende Darstellung der Translationsselfdiffusionswerte in Abhängigkeit von der Temperatur findet sich in Abb. 60. Die Berechnung erfolgte für jeden Temperaturpunkt in einem an die Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Phase angepassten Koordinatensystem (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Die Diffusionswerte in der TGB-Phase und der cholesterischen Phase zeigen für den Temperaturbereich $T^* = 1.1 - 1.6$ einen streng monotonen Anstieg. Die Anisotropie der Diffusion in Richtung des lokalen Direktors und den Koordinaten senkrecht dazu steigt mit der Temperatur leicht an und liegt im Bereich von drei ($D_{\bar{x}'_2}/D_{\bar{x}'_1} \approx D_{\bar{x}'_2}/D_{\bar{x}'_3} \approx 3$). Die Koordinaten der Diffusion senkrecht zum lokalen Direktor sind sowohl für die TGB-Phase als auch für die cholesterische Phase im Rahmen der Simulationsgenauigkeit gleich. Im Existenzbereich der blauen Phase liegt bei $T^* = 1.8$ eine gute Übereinstimmung der Diffusion in alle drei Raumrichtungen vor.

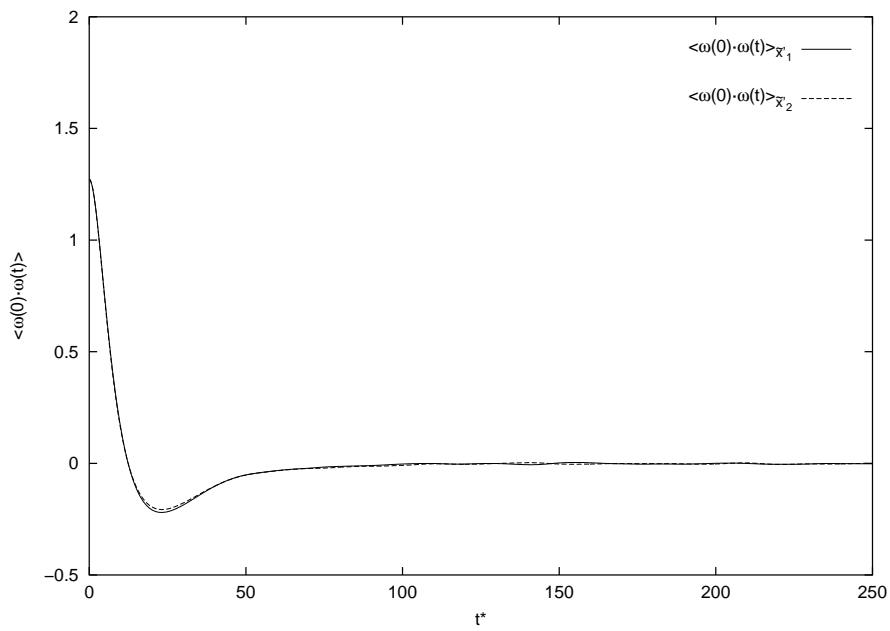


Abbildung 56: Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten in der TGB-Phase bei $T^* = 1.3$.

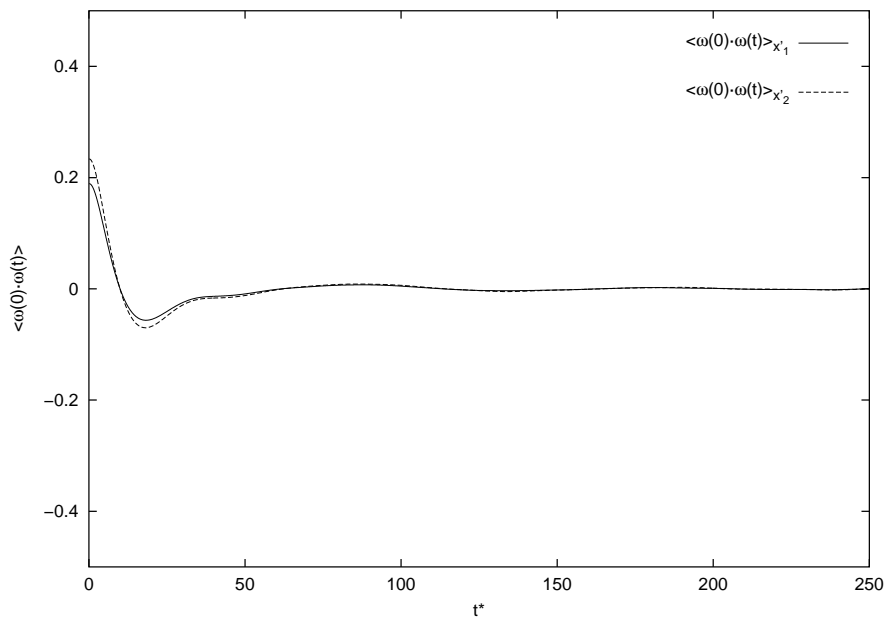


Abbildung 57: Zeitkorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten in der smektischen A Phase bei $T^* = 1.0$.

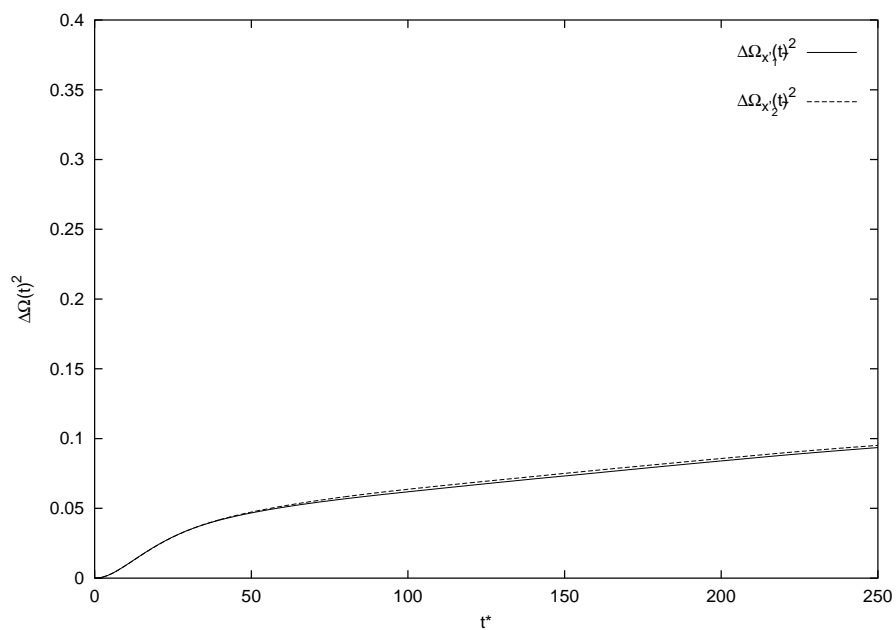


Abbildung 58: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Winkeländerung der Moleküle in der TGB-Phase bei $T^* = 1.3$.

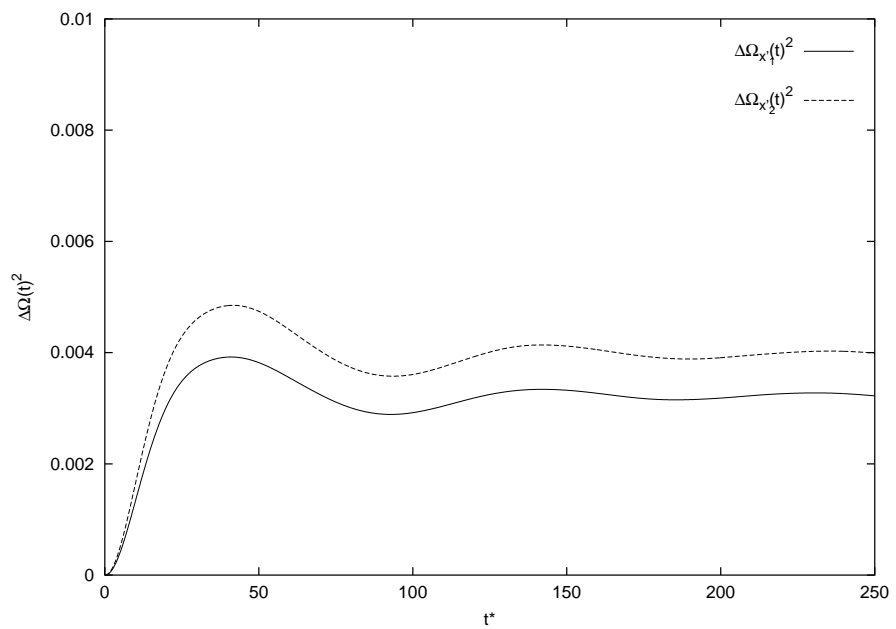


Abbildung 59: Zeitkorrelationsfunktion der mittleren quadratischen Winkeländerung der Moleküle in der smektischen A Phase bei $T^* = 1.0$.

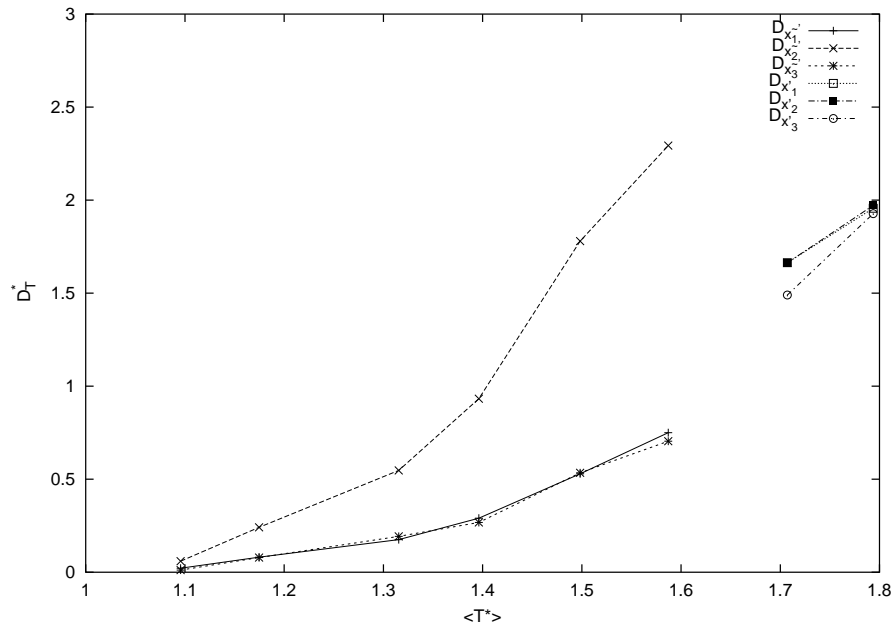


Abbildung 60: Translationsselbstdiffusion in Abhängigkeit von der Temperatur. $D_{\tilde{x}'_1}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zu Helixachse und zu lokalem Direktor, $D_{\tilde{x}'_2}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\tilde{x}'_3}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helixachse. $D_{x'_1}$, $D_{x'_2}$ und $D_{x'_3}$ bezeichnen die Diffusionskonstanten in Richtung der Achsen des raumfesten Koordinatensystems.

Bei $T^* = 1.7$ zeigen die unterschiedlichen Werte an, daß sich in der Simulation bei dieser Temperatur in der Nähe des Phasenübergangs von der cholesterischen zur blauen Phase noch keine ungestörte kubische blaue Phase ausgebildet hatte.

Die Rotationsselbstdiffusion steigt mit zunehmender Temperatur in der TGB-Phase und in der cholesterischen Phase streng monoton an. Im Bereich der TGB-Phase findet ein flacher linearer Anstieg statt, der aufgrund der Bewegungshemmung durch die Schichten der TGB-Phase zu erklären ist. Nach der Auflösung der Schichtstruktur steigt die Rotationsselbstdiffusion mit zunehmender Temperatur stark an. In der blauen Phase ist ein weiterer Anstieg zu verzeichnen. Für $T^* = 1.8$ zeigt sich wiederum nur eine geringe Abweichung zwischen den Diffusionsanteilen in die verschiedenen Raumrichtungen. Die

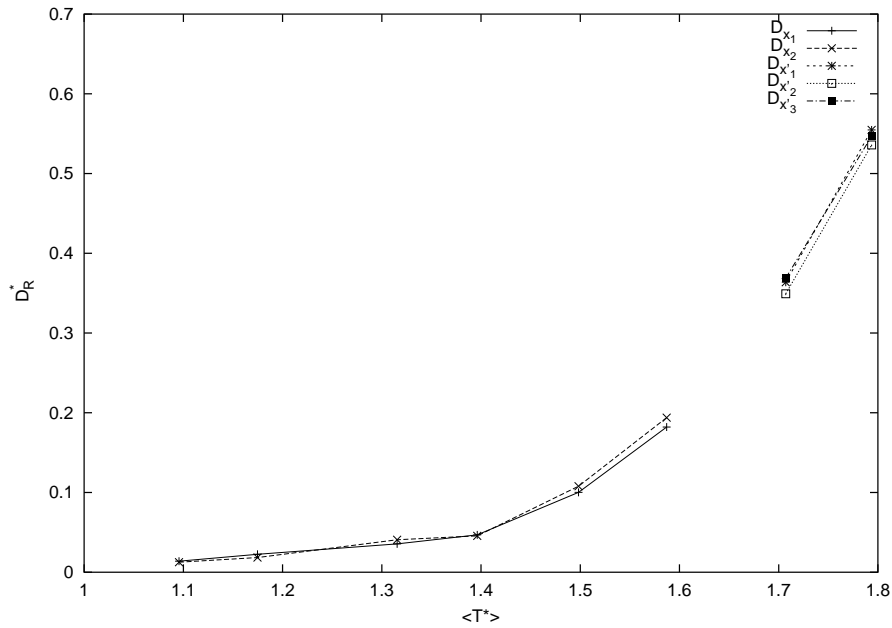


Abbildung 61: Rotationselbstdiffusion in Abhängigkeit von der Temperatur. $D_{x'_1}$, $D_{x'_2}$ und $D_{x'_3}$ bezeichnen die Diffusionskonstanten in Richtung der Achsen des raumfesten Koordinatensystems und D_{x_1} , D_{x_2} bezeichnen die Diffusionskonstanten in Richtung der Achsen des molekülfesten Koordinatensystems.

für $T^* = 1.7$ gefundene Abweichung liegt im Bereich der Abweichung der Translationselbstdiffusion und weist auf noch vorhandene Störungen in der Struktur der blauen Phase hin.

Betrachtet man die Translationselbstdiffusion für den jeweiligen Existenzbereich der TGB-Phase und der cholesterischen Phase in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ (Abb. 62), so zeigt sich für die Diffusion $D_{\tilde{x}'_3}$ parallel zur Helixachse und die Diffusion $D_{\tilde{x}'_1}$ senkrecht zu Helixachse und lokalem Direktor eine lineare Abhängigkeit innerhalb der betrachteten Bereiche.

Die Translationselbstdiffusion $D_{\tilde{x}'_2}$ parallel zum lokalen Direktor steigt mit zunehmenden Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ stark an. Dies gilt auch für die in Abbildung 63 aufgetragene Rotationsdiffusion. Hier liegt im gesamten betrachteten Bereich eine mehr als lineare Steigung vor.

Die Auftragung der Rotationselbstdiffusion gegen den Ordnungsparameter

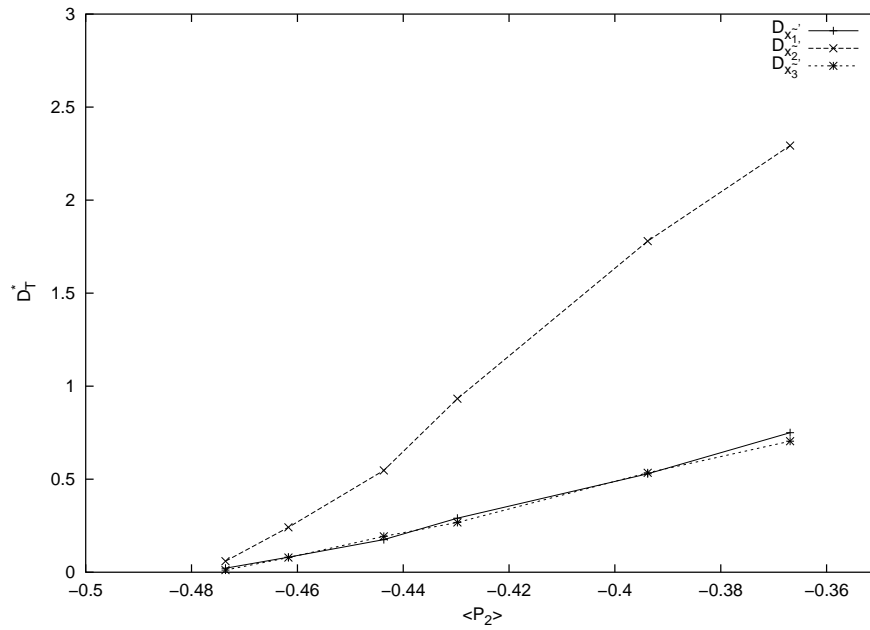


Abbildung 62: Translationselbstdiffusion in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$. $D_{\tilde{x}'_1}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zu Helixachse und lokalem Direktor, $D_{\tilde{x}'_2}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\tilde{x}'_3}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helixachse.

$\langle P_2^{\text{loc}} \rangle$ (siehe Abb. 63) zeigt eine auf den Existenzbereich der jeweiligen Phase beschränkte, schwach ausgeprägte lineare Abhängigkeit.

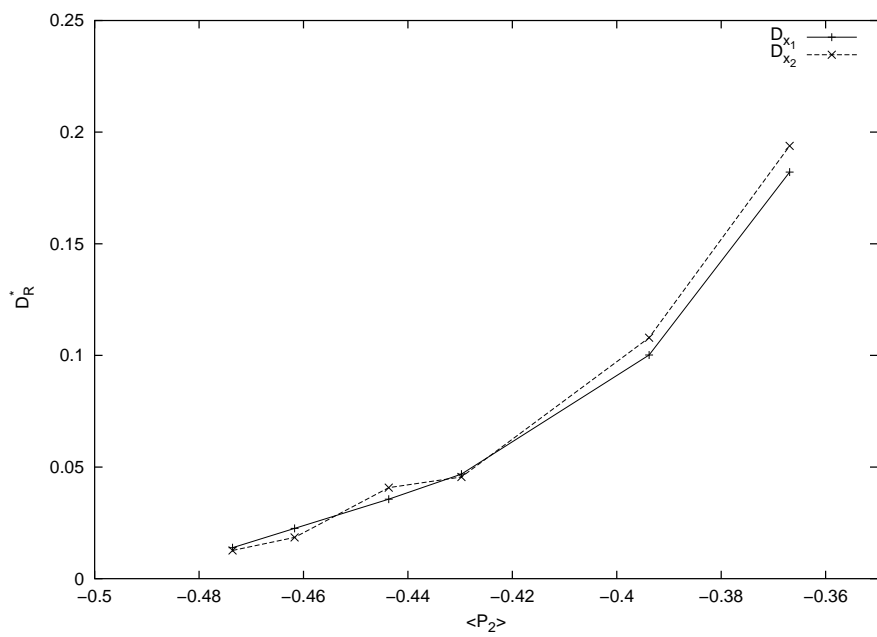


Abbildung 63: Rotationselstdiffusion in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$. D_{x_1} , D_{x_2} bezeichnen die Diffusionskonstanten bezüglich der Achsen des molekulfesten Koordinatensystems.

6 Simulationsläufe unter Variation des Drucks P^*

6.1 NPT-Equilibrierungsläufe

Als Startkonfiguration für die Variation des Drucks entlang der Isothermen $T^* = 1.5$ wurde die Endkonfiguration des NPT-Equilibrierungslaufs der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Temperaturvariation bei $T^* = 1.5$ und $P^* = 3.5$ verwendet. Ausgehend von dieser Konfiguration wurde eine Kette von Simulationen im Druckbereich von $P^* = 2.6 - 4.4$ erzeugt. Die Druckdifferenz zwischen den einzelnen Equilibrierungsläufen betrug $\Delta P^* = 0.2$. Durch Erhöhung des Drucks wurde der Bereich bis $P^* = 4.4$, durch Erniedrigung der Bereich bis $P^* = 2.6$ erfaßt. Die Simulationslänge wurde mit 1500000 Zeitschritten im Vergleich zur Temperaturvariation deutlich erhöht, um die statistischen Fehler zu verkleinern.

Im simulierten Druckbereich traten alle bereits bei der Temperaturvariation entlang der Isobaren für $T = 3.5$ gefundenen Phasen auf. Die Phasenabfolge bei sinkendem Druck lautet TGB-Phase, cholesterische Phase und blaue Phase. Zur Bestimmung der Lage der Phasenübergänge wurden Volumen $\langle V^* \rangle$ (siehe Abb. 64), Enthalpie $\langle H^* \rangle$ (siehe Abb. 65), Energie $\langle E^* \rangle$ (siehe Abb. 66) und Ordnungsparameter $\langle P_2^* \rangle$ (siehe Abb. 67) als Funktionen des Druckes P^* aufgetragen.

Anhand der Abhängigkeit der Pitch vom Druck (siehe Abb. 68) konnte ein Phasenübergang zwischen $P^* = 3.6$ und $P^* = 3.8$ lokalisiert werden. Ausgehend von der Endkonfiguration bei $P^* = 3.6$ zeigte ein kurzer Simulationslauf bei $P^* = 3.7$, daß der Phasenübergang zwischen $P^* = 3.6$ und $P^* = 3.7$ vorliegt. Die Pitch zeigt im Bereich des Phasenübergangs eine sprunghafte Erhöhung und danach eine deutliche Änderung des Steigungsverhaltens.

Unter der Annahme der linearen Abhängigkeit des Volumens $\langle V^* \rangle$ und der Enthalpie $\langle H^* \rangle$ vom Druck P^* innerhalb einer Phase zeigen sich bei $P^* = 3.65$ kleine relative Sprünge von 0.13% im Volumen und 0.58% in der Enthalpie. Dies entspricht einer absoluten Volumendifferenz von $\Delta V^* = 0.004$ und einer Phasenumwandungsenthalpie von $\Delta H^* = 0.036$. Über die Analyse von

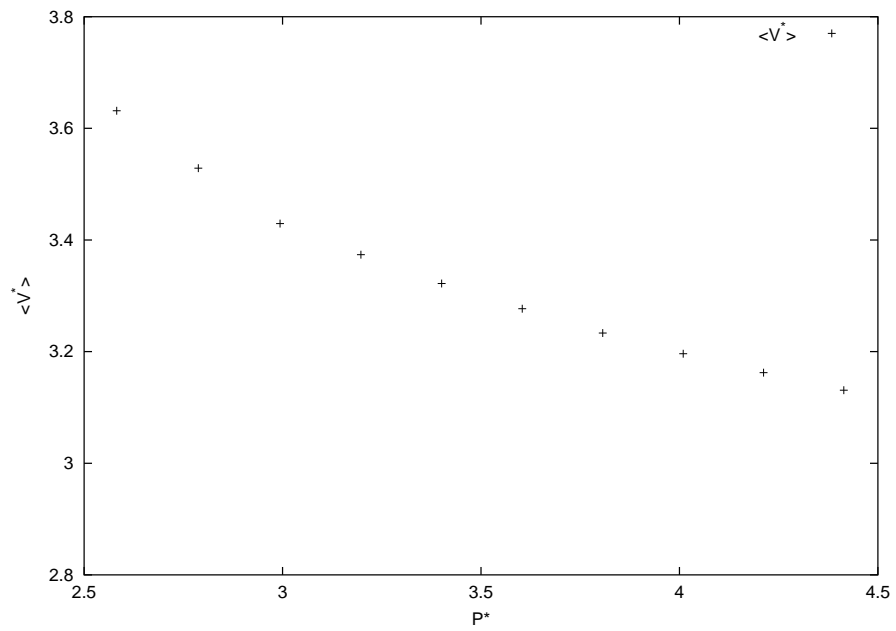


Abbildung 64: Mittleres Volumen je Molekül $\langle V^* \rangle$ als Funktion des Drucks P^* .

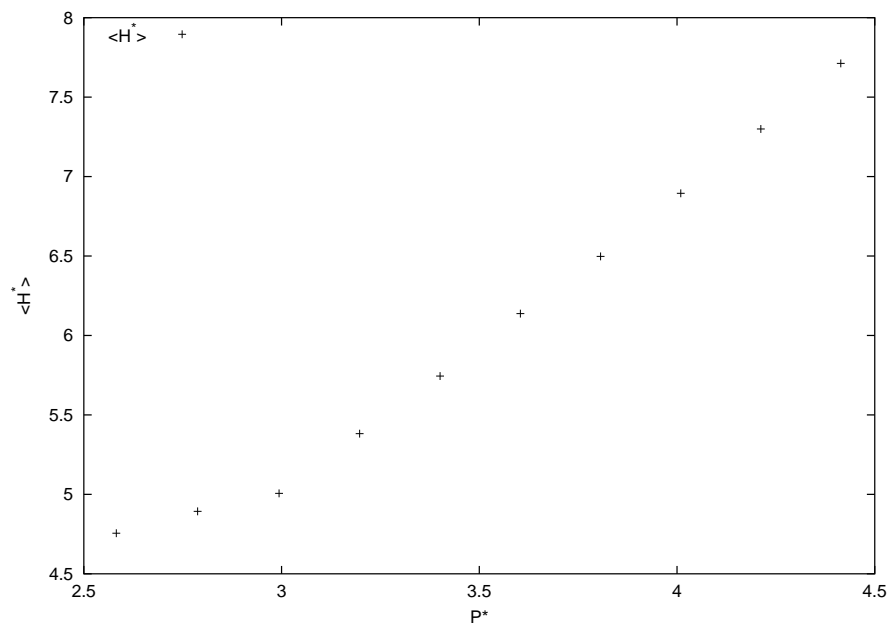


Abbildung 65: Mittlere Enthalpie je Molekül $\langle H^* \rangle$ als Funktion des Drucks P^* .

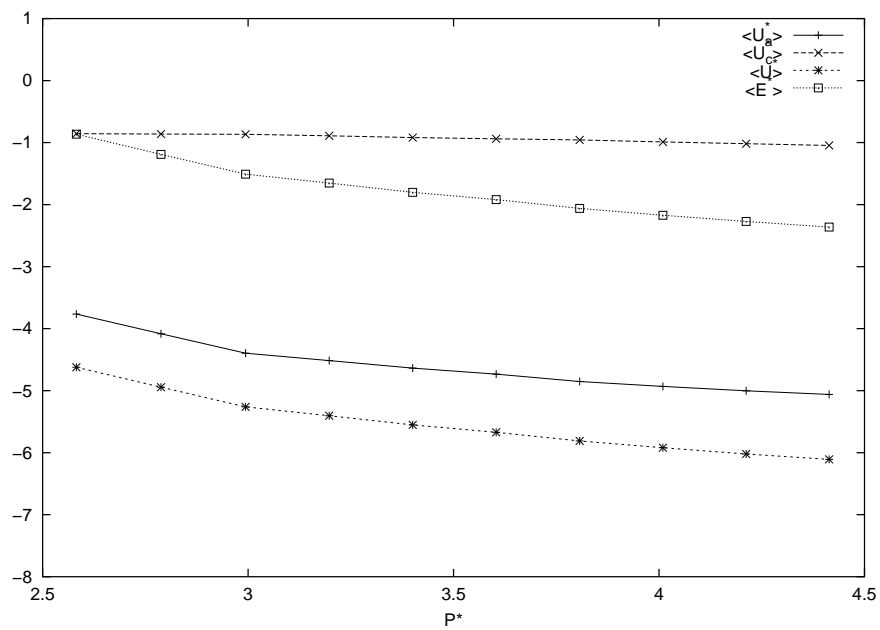


Abbildung 66: Mittlere achirale potentielle Energie $\langle U_a^* \rangle$, mittlere chirale potentielle Energie $\langle U_c^* \rangle$, mittlere potentielle Energie $\langle U^* \rangle$ und mittlere Energie $\langle E^* \rangle$ jeweils pro Molekül als Funktion des Drucks P^* .

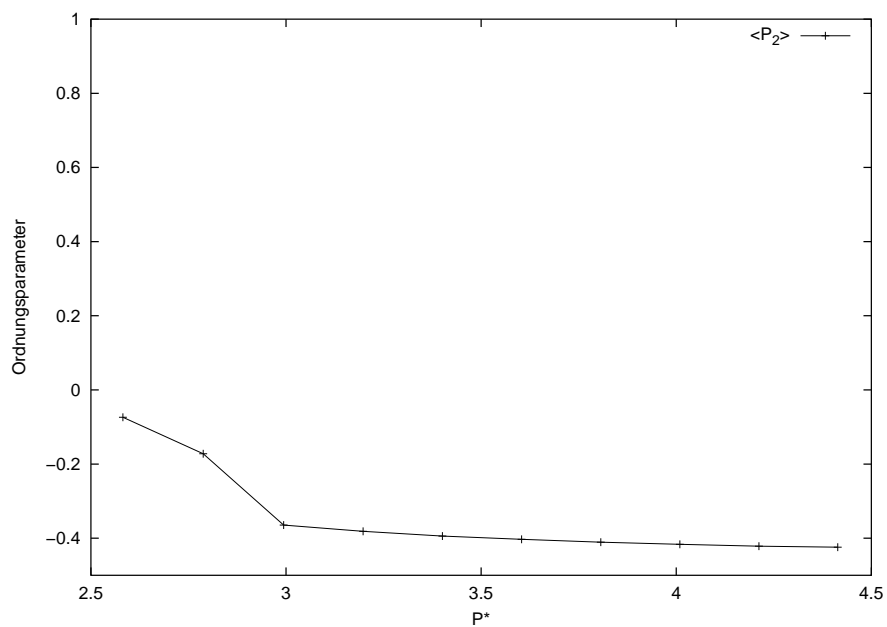


Abbildung 67: Ordnungsparameter $\langle P_2^* \rangle$ als Funktion des Drucks P^* .

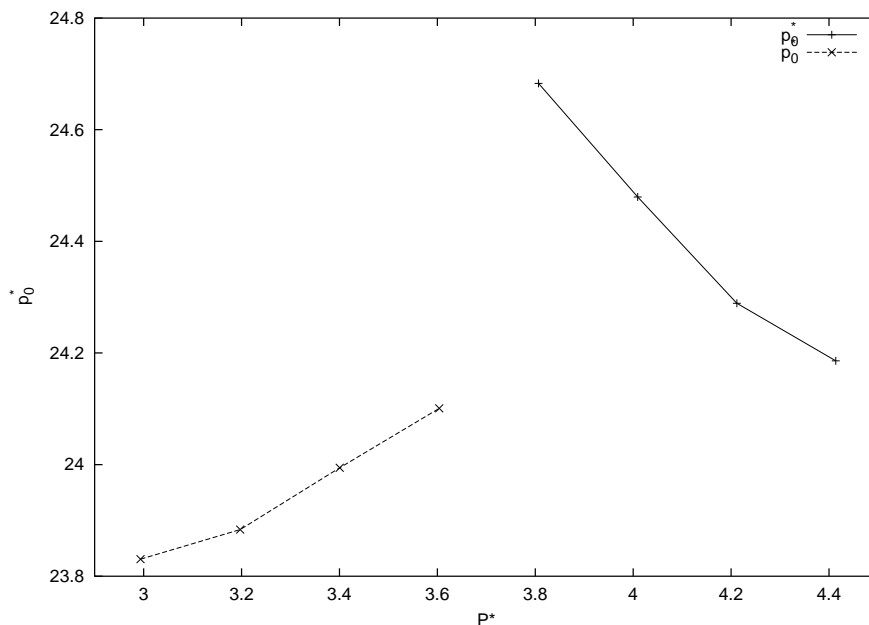


Abbildung 68: Pitch als Funktion des Drucks P^* .

Momentaufnahmen ausgewählter Konfigurationen aus den Simulationsläufen konnten die sprunghaften Änderungen bei $P^* = 3.65$ einem Phasenübergang von einer TGB-Phase zu einer cholesterischen Phase zugeordnet werden.

Die Druckabhängigkeit der Helixganghöhe (siehe Abb. 67 zeigt im Bereich der cholesterischen Phase einen annähernd linearen Verlauf. Die Ganghöhe nimmt mit steigendem Druck bis zum Phasenübergang zur TGB-Phase zu. Am Phasenübergang findet ein deutlicher Anstieg der Helixganghöhe statt, bei weiterer Druckerhöhung nimmt die Helixganghöhe in der ZGB-Phase dann stark ab.

Die zweite Auffälligkeit in den Kurvenverläufen des Volumens (Abb. 64) und der Enthalpie (Abb. 65) zeigt sich zwischen $P^* = 2.8$ und $P^* = 3.0$. Die Steigung beider Kurven ändert sich in diesem Bereich. Der Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ (Abb. 67) steigt zwischen $P^* = 3.0$ und $P^* = 2.8$ deutlich an. Aus dem Wert des Ordnungsparameters nahe bei Null und der Visualisierung der jeweiligen Endkonfiguration der Simulationsläufe ergibt sich, daß es sich um den Phasenübergang von der cholesterischen zu einer blauen Phase handelt.

Zur genaueren Bestimmung des Phasenübergangs wurde ausgehend von der Endkonfiguration des Laufs bei $P^* = 3.0$ ein kurzer Simulationslauf bei $P^* = 2.9$ durchgeführt. Dieser zeigte bereits nach kurzer Laufzeit einen deutlichen Anstieg des Ordnungsparameters $\langle P_2 \rangle$, so daß der Phasenübergang zwischen $P^* = 2.9$ und $P^* = 3.0$ lokalisiert werden kann.

Bei linearer Extrapolation der Ausgleichsgeraden durch die Punkte in den Bereichen $P^* = 2.6 - 2.8$ und $P^* = 3.0 - 3.6$ ergibt sich für einen Phasenübergang bei $P^* = 2.95$ eine Phasenumwandlungsenthalpie von $\Delta H^* = 0.008$, die einer prozentualen Änderung von 0.16% entspricht. Der Volumensprung beträgt absolut $\Delta V^* = 0.009$ und relativ 0.3%.

Die obigen Werte zeigen, daß die Phasenübergänge schwach erster Ordnung sind. Dies entspricht auch den Ergebnissen der von Pollman [81] durchgeführten Experimente zur druckinduzierten Phasenumwandlung zwischen der cholesterischen Phase und den blauen Phasen.

6.2 NVE-Equilibrierungsläufe

Die NVE-Equilibrierungsläufe zur Erzeugung der Ausgangskonfigurationen für die NVE-Produktionsläufe wurden analog zu der bei der Temperaturvariation angewandten Vorgehensweise durchgeführt. Auch hier zeigten sich bedingt durch die Auswahl der Startkonfigurationen nur geringe Abweichungen von den in den NPT-Läufen vorgegebenen Werten für Druck und Temperatur.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Visualisierung der jeweiligen Endkonfigurationen der NVE-Equilibrierungsläufe.

Für die TGB-Phase (Abb. 69) bei $P^* = 4.4$ wurden vier Schnitte senkrecht zur Helixachse abgebildet. Die Ausbildung einer Schichtenstruktur senkrecht zur Helixachse ist deutlich erkennbar.

Für die cholesterische Phase (Abb. 70) bei $P^* = 3.6$ wird eine Ansicht mit vertikal orientierter Helixachse gezeigt.

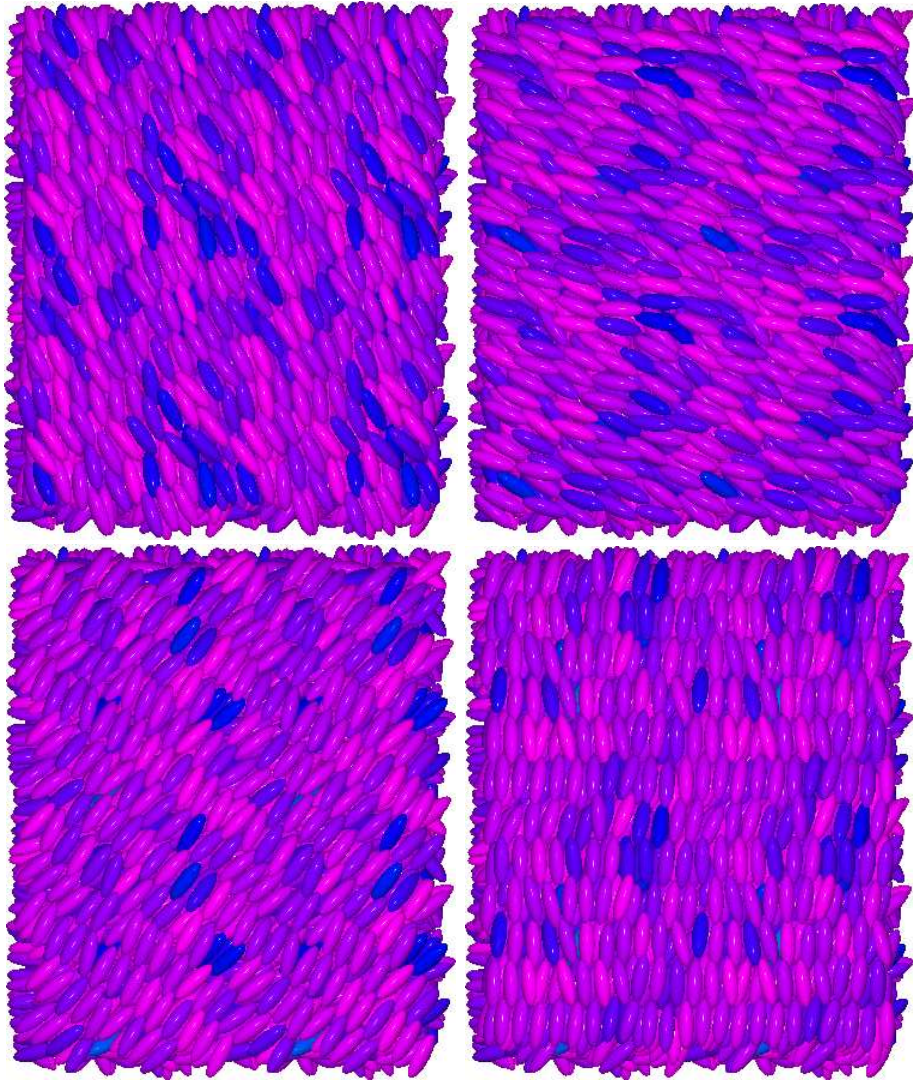


Abbildung 69: Visualisierung der Schichtenstruktur der TGB-Phase bei $P^* = 4.4$.

Die Visualisierung der blauen Phase (Abb. 71) läßt die regelmäßige Ausbildung von Doppeltwistzylindern erkennen.

6.3 NVE-Produktionsläufe

Die NVE-Produktionsläufe wurden wiederum analog zur bei der Temperaturvariation angewandten Vorgehensweise durchgeführt. Die dabei berechneten

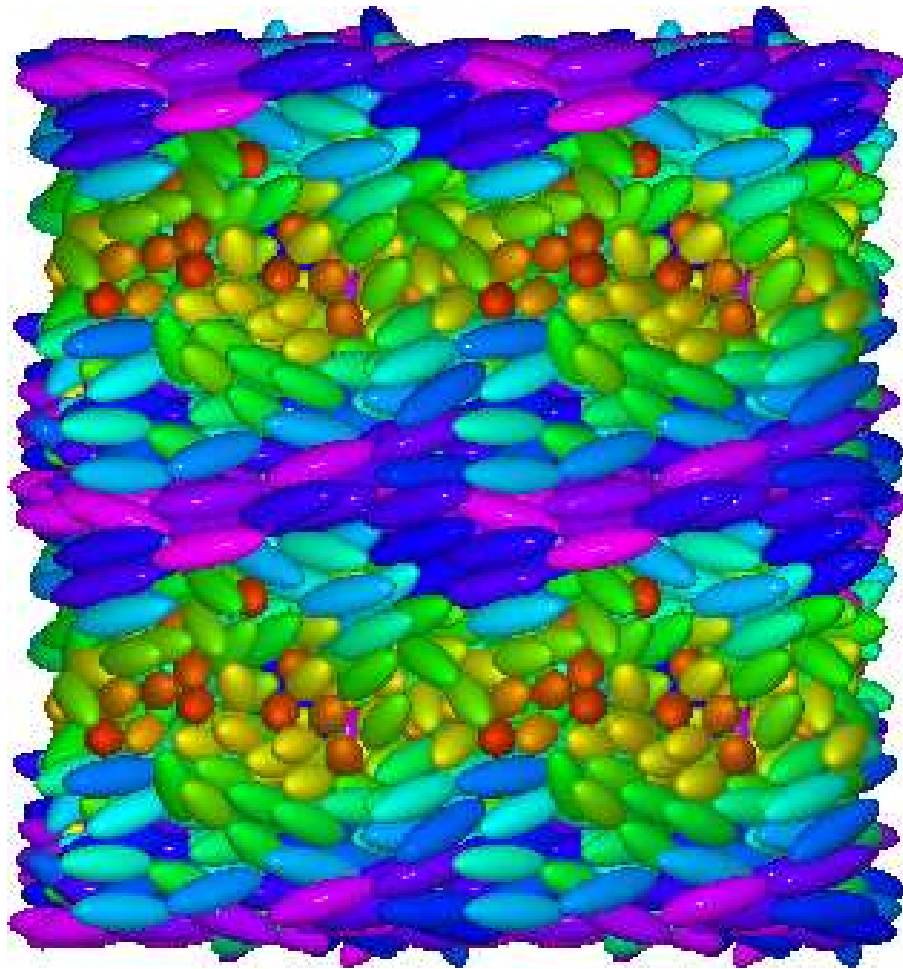


Abbildung 70: Visualisierung der cholesterischen Phase bei $P^* = 3.6$.

Korrelationsfunktionen zeigen für die auftretenden Phasen den gleichen charakteristischen Verlauf, wie er bereits in Abschnitt 5.3 dargestellt ist.

In der Druckabhängigkeit der Translationselbstdiffusion (Abb. 72a) zeigen sich Ähnlichkeiten zur entsprechenden Temperaturabhängigkeit (Abb. 60).

Die Translationselbstdiffusion in Richtung der Helixachse (\tilde{x}'_3 Achse) ist im Bereich der TGB-Phase und der cholesterischen Phase jeweils annähernd linear vom Druck abhängig. Die Diffusion in Richtung der \tilde{x}'_3 Achse ist, trotz des deutlich TGB-Phase, vergleichbar groß wie die Diffusion in Richtung der \tilde{x}'_1 Achse. Der Faktor zwischen der Diffusion in Richtung \tilde{x}'_2 Achse und der

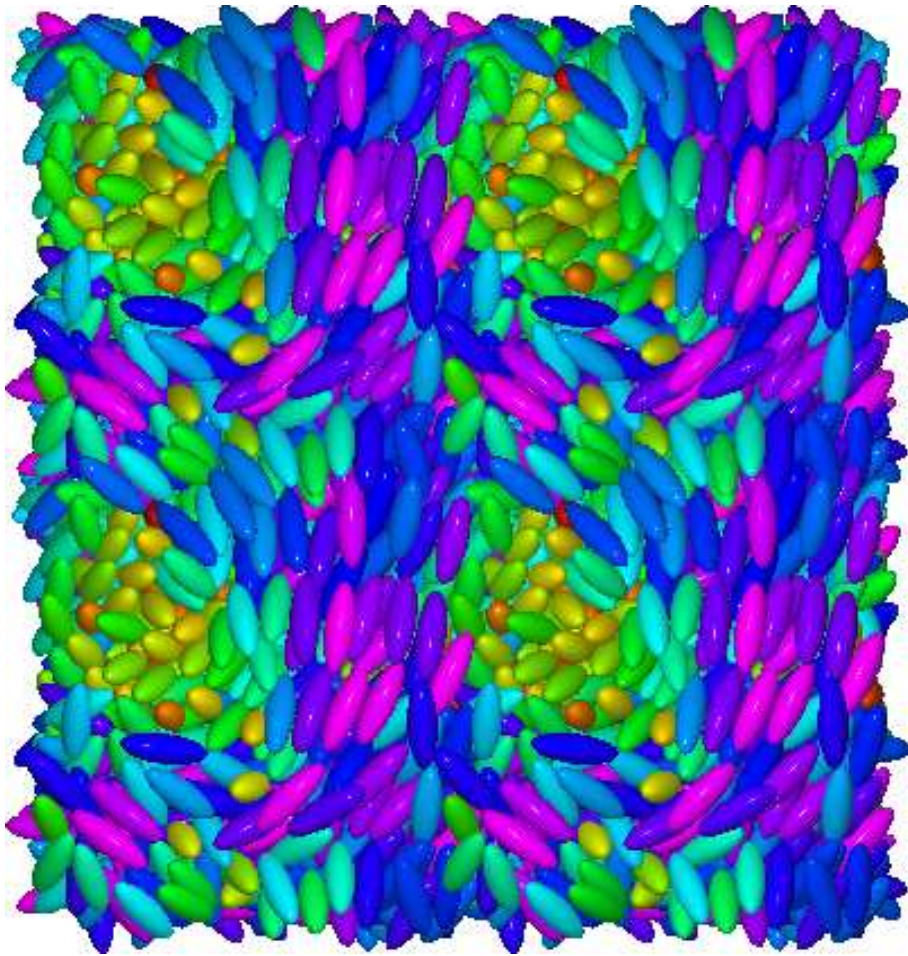


Abbildung 71: Visualisierung der blauen Phase II bei $P^* = 2.6$.

Diffusion in Richtung \tilde{x}'_3 und \tilde{x}'_1 beträgt wie bereits bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit gefunden ca. drei.

Deutliche Unterschiede zeigen sich für den Druckpunkt bei $P^* = 2.8$. Ordnungsparameter und Visualisierung einer Endkonfiguration zeigen zwar die Ausbildung von typischen Doppeltwistzylindern an, diese stehen jedoch zum Teil nicht senkrecht, sondern diagonal zur Boxnormalen. Dies weist möglicherweise auf die Ausbildung einer hier verzerrt vorliegenden blauen Phase I hin, wodurch auch der Unterschied zwischen den Koordinaten der Translations-selbstdiffusion in diesem Punkt zu erklären ist.

Die blaue Phase II hat sich bei $P^* = 2.6$ vollständig ausgebildet. Dies zeigt sich auch in der guten Übereinstimmung der Translationselbstdiffusion in alle drei Raumrichtungen.

Die Rotationselbstdiffusion zeigt im gesamten betrachteten Bereich einen streng monotonen Abfall bei steigendem Druck (Abb. 72b).

Die Translationselbstdiffusion in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ (siehe Abb. 73q) zeigt für diesen Simulationslauf in guter Übereinstimmung mit dem Simulationslauf unter Temperaturvariation (siehe Abb. 60) einen linearen Verlauf in den jeweiligen Existenzbereichen der TGB und cholesterischen Phase.

Für Rotationselbstdiffusion in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$ (siehe Abb. 73b) liegt im Existenzbereich der cholesterischen Phase eine deutliche lineare Abhängigkeit vor. Die Rotationselbstdiffusion in der TGB-Phase zeigt im berechneten Bereich von $\langle P_2 \rangle = -0.41 - -0.425$ keine signifikante Abhängigkeit.

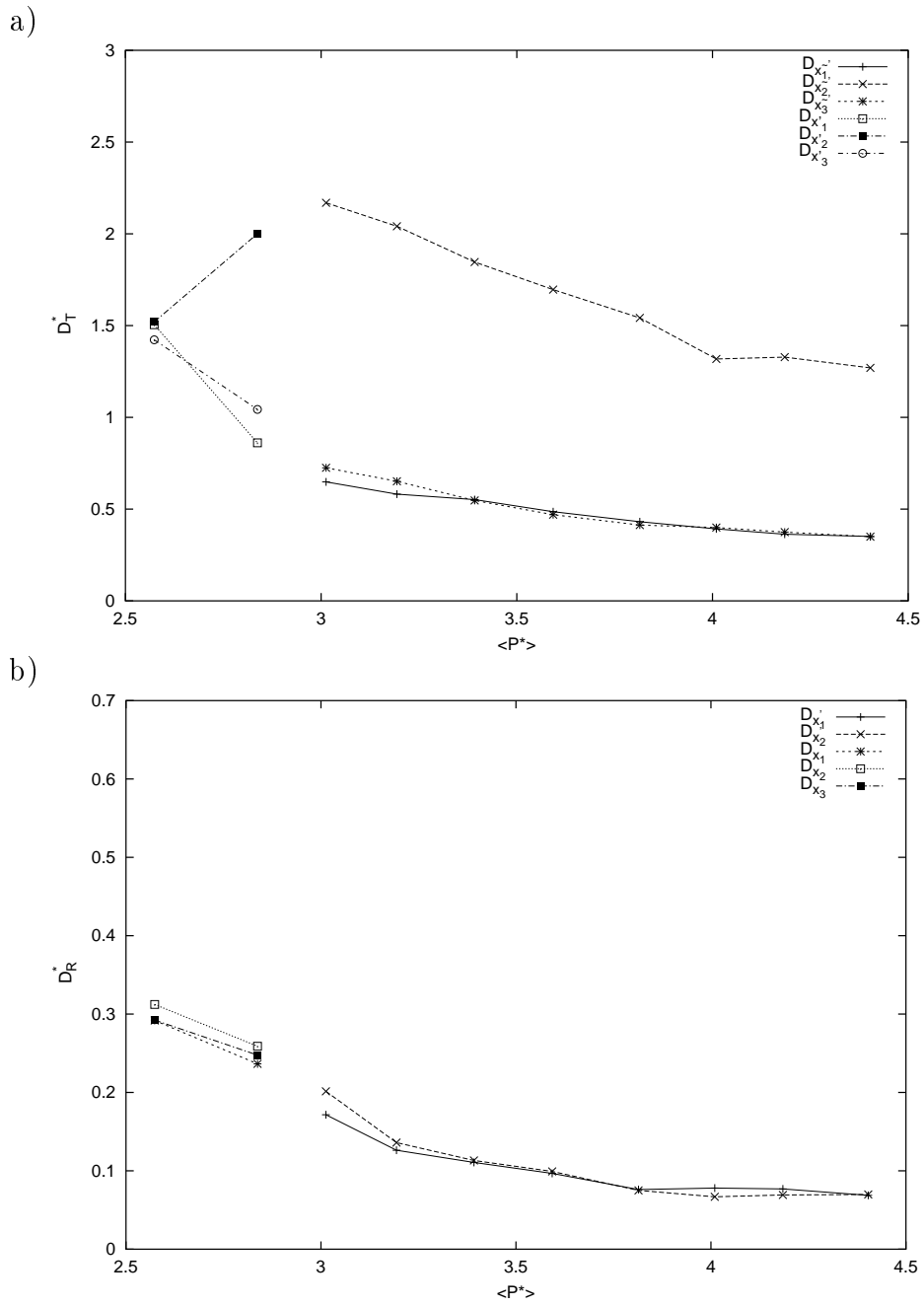


Abbildung 72: a) Translationsselbstdiffusion und b) Rotationsselbstdiffusion als Funktion des Drucks.

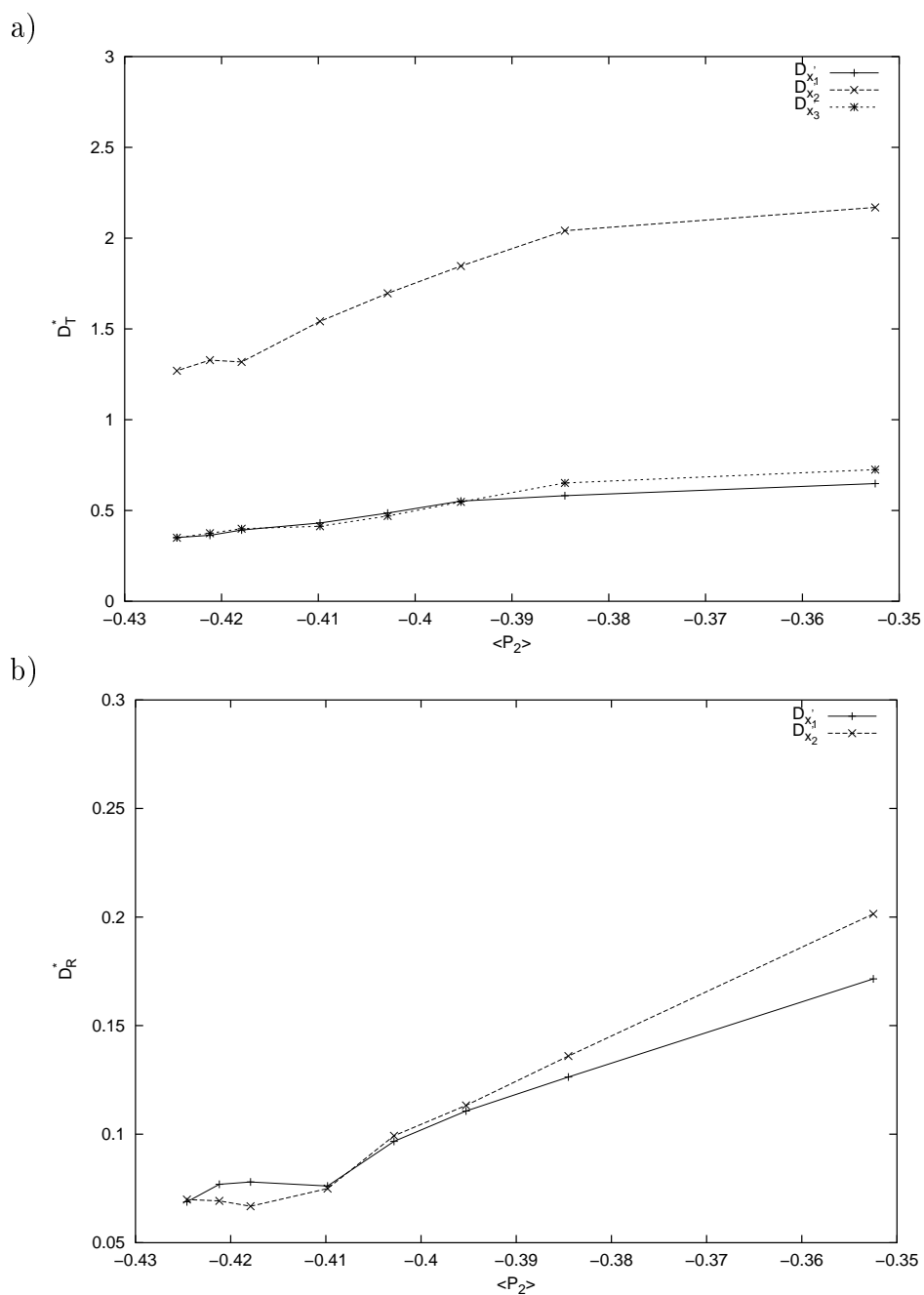


Abbildung 73: a) Translationsselbstdiffusion und b) Rotationsselbstdiffusion in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $\langle P_2 \rangle$. $D_{\tilde{x}'_1}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zu Helixachse und zu lokalem Direktor, $D_{\tilde{x}'_2}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\tilde{x}'_3}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helixachse. D_{x_1} , D_{x_2} bezeichnen die Diffusionskonstanten bezüglich der Achsen des molekülfesten Koordinatensystems.

7 Diskussion der Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt sollen einige der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Simulationsergebnisse mit experimentellen und theoretischen Arbeiten verglichen werden. Im folgenden werden die

- Temperatur- und Druckabhängigkeit der Pitch
- Pitchabhängigkeit der Selbstdiffusion und
- Ordnungsparameterabhängigkeit der Selbstdiffusion

diskutiert.

Temperatur und Druckabhängigkeit der Pitch :

Die Ganghöhe p_0 der cholesterischen Phase nimmt für die meisten Substanzen mit zunehmender Temperatur ab [4, 51], das heißt

$$\frac{dp_0(T)}{dT} < 0. \quad (165)$$

Im Existenzbereich der cholesterischen Phase des chiralen Gay-Berne-Fluids findet sich dieses Verhalten in Form einer fallenden linearen Abhängigkeit der Pitch (siehe Abb. 26) von der Temperatur wieder. Für die TGB-Phase liegen bisher nur wenige Messungen der Temperaturabhängigkeit der Pitch vor. Einige dieser Messungen [82–84] zeigen ein Ansteigen der Pitch mit zunehmender Temperatur, während bei anderen Messungen [85, 86] ein abnehmendes Verhalten gefunden wird. In der Simulation steigt die Pitch der TGB-Phase mit steigender Temperatur, das heißt die Steigung ist gegenläufig zu der in der cholesterischen Phase gefundenen.

Für die Änderung der Pitch der cholesterischen Phase als Funktion des Drucks liegen bisher nur wenige experimentelle Ergebnisse [87] vor. Diese zeigen ein Ansteigen der Pitch mit dem Druck, wie es auch in der Simulation gefunden wurde (siehe Abb. 68). Die Änderung der Pitch

der TGB-Phase als Funktion des Drucks wurde bisher noch nicht systematisch erforscht. Der in der Simulation gefundene Abfall der Pitch bei steigendem Druck läßt für Substanzen, deren Pitch in der TGB-Phase mit zunehmender Temperatur ansteigt, ein analoges Verhalten vermuten.

Pitchabhängigkeit der Selbstdiffusion :

Die Translationsselfdiffusion als Funktion der Pitch, die in verschiedenen Theorien [38, 88] für die cholesterische Phase diskutiert wird, zeigt in der Simulation weder die vorgeschlagene einfache quadratische Abhängigkeit noch die Zunahme der Selbstdiffusion mit steigender Pitch. Vielmehr wird sowohl bei Untersuchung der Temperatur-, als auch der Druckabhängigkeit (siehe Abb. 74) eine lineare Abhängigkeit gefunden, wobei die Selbstdiffusion mit steigender Pitch fällt. Die Selbstdiffusion in der TGB-Phase zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei jedoch auf Grund der gegenläufigen Pitchabhängigkeit von Temperatur und Druck auch die Umkehr des Vorzeichens dieser Abhängigkeit zu verzeichnen ist (siehe Abb. 75).

Bezüglich der Übertragbarkeit dieser Aussagen auf Experimente mit cholesterischen Phasen ist zu bemerken, daß die Simulationsdaten mit einem System von nur $N = 768$ Teilchen und damit extrem kleiner Pitch erzeugt wurden. Jedoch stützt die in den Abbildungen 8 und 9 gezeigte experimentell ermittelte Abnahme der Selbstdiffusion mit der reziproken Temperatur und die prinzipielle Aussage der Abnahme der Ganghöhe mit der Temperatur [4, 51] die aus der Simulation erhaltenen Ergebnisse. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die Selbstdiffusion des chiralen Gay-Berne-Fluids gegen die reziproke Temperatur in Abbildung 76a aufgetragen. Eine analoge Abbildung 76b wurde auch für den reziproken Druck erzeugt. Für die Simulationsergebnisse der TGB-Phase ist keine vergleichende Diskussion möglich, da bisher noch keine experimentellen Ergebnisse vorliegen.

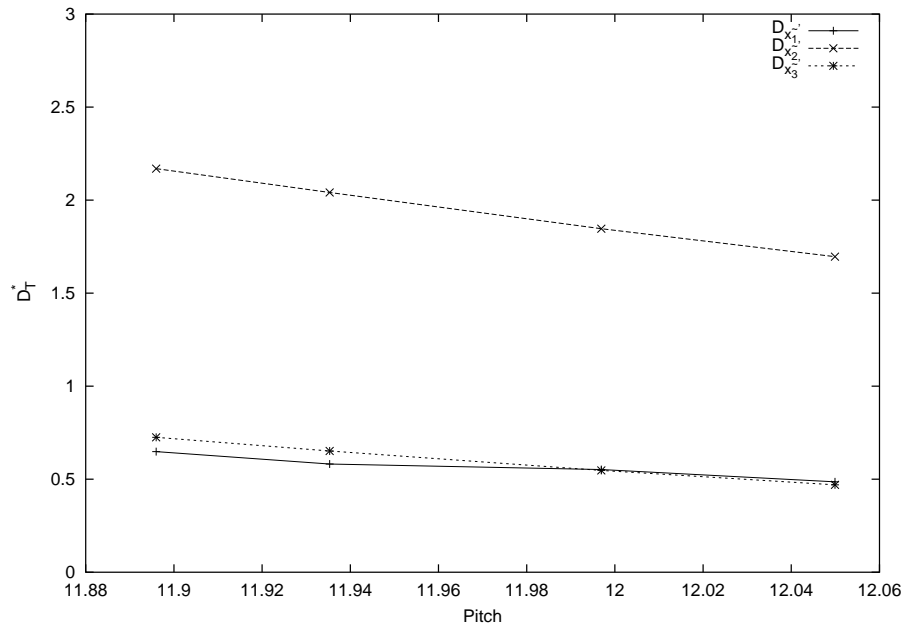


Abbildung 74: Translationsdiffusion in Abhängigkeit von der Pitch in der cholesterischen Phase. $D_{\vec{x}_1'}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zu Helixachse und lokalem Direktor, $D_{\vec{x}_2'}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\vec{x}_3'}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helixachse.

Ordnungsparameterabhängigkeit der Selbstdiffusion :

Während es für die Beschreibung der Selbstdiffusion in nematischen Phasen zahlreiche Theorien gibt, existieren nur wenige Ansätze für die Selbstdiffusion in chiralen Phasen (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Durch die Betrachtung der Selbstdiffusion im in Abschnitt 2.2.1 eingeführten lokalen Koordinatensystem ist es jedoch möglich, die Simulationsdaten der cholesterischen Phase mit den Aussagen der Theorien für die nematische Phase zu vergleichen.

Die in den Theorien von Blinc, Chu und Moroi vorgeschlagene Abhängigkeit von dem Ordnungsparameter $\langle P_2^{\text{loc}} \rangle$ findet sich in guter Näherung in den Simulationsergebnissen der Temperatur- und Druckvariation wieder. Über den Existenzbereich der cholesterischen Phase hinaus zeigen auch die Selbstdiffusionswerte in der TGB-Phase diese lineare

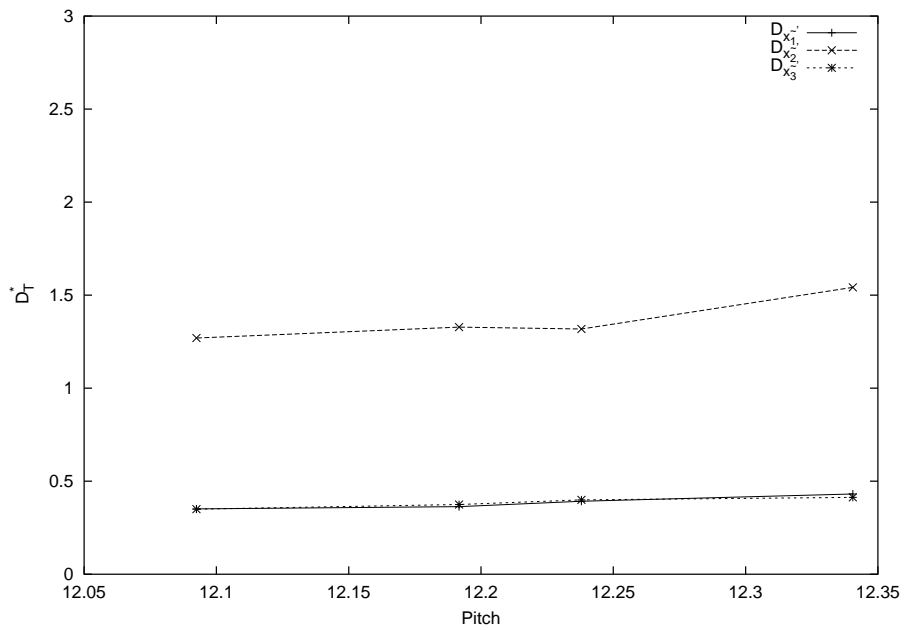


Abbildung 75: Translationsdiffusion in Abhängigkeit von der Pitch in der TGB-Phase. $D_{\tilde{x}'_1}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zu Helixachse und lokalem Direktor, $D_{\tilde{x}'_2}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\tilde{x}'_3}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helixachse.

Abhängigkeit (siehe Abb. 77a und 77b).

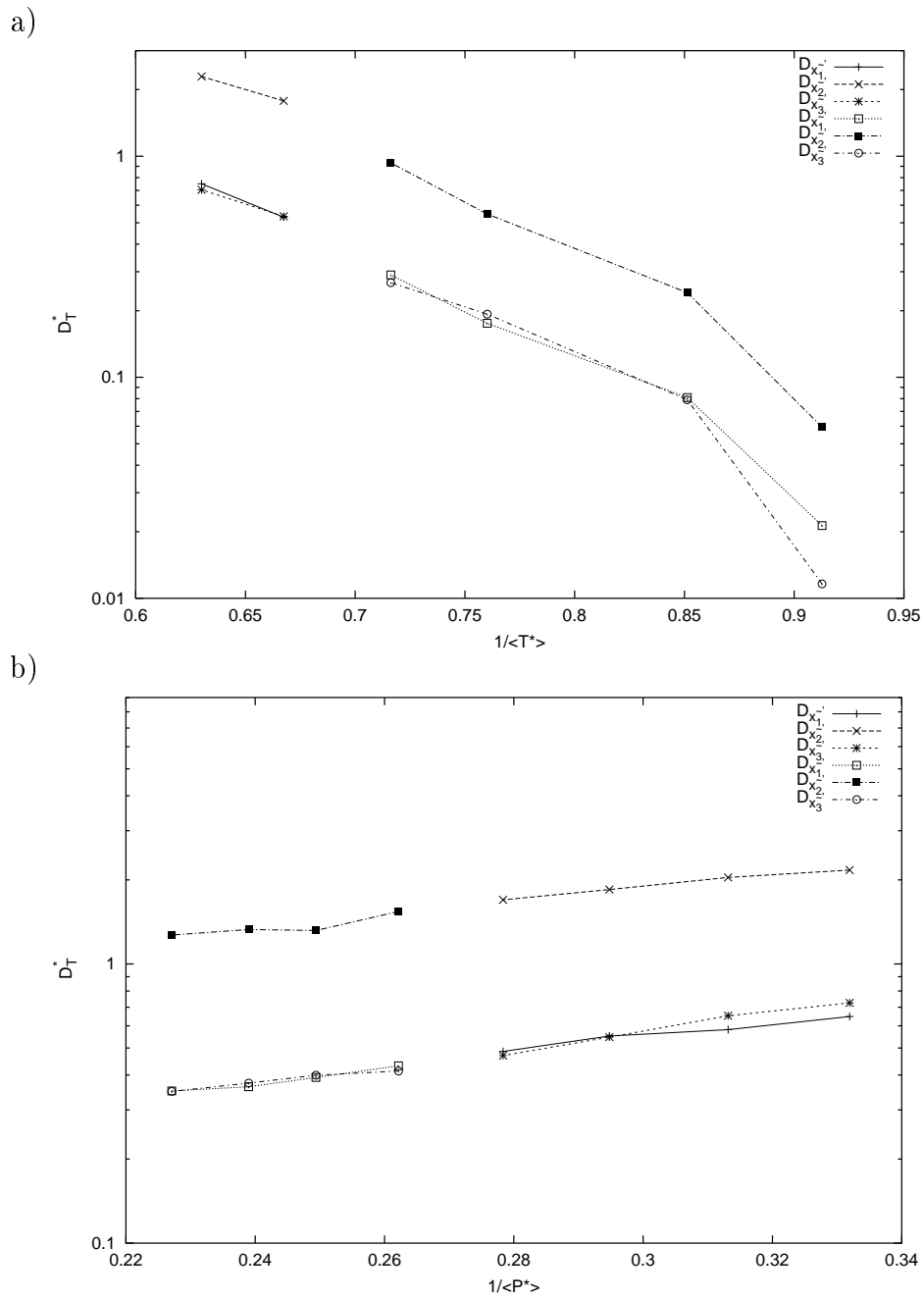


Abbildung 76: Translationsdiffusion in Abhängigkeit a) der reziproken Temperatur und b) des reziproken Drucks. $D_{\tilde{x}'_1}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zu Helixachse und lokalem Direktor, $D_{\tilde{x}'_2}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\tilde{x}'_3}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helixachse.

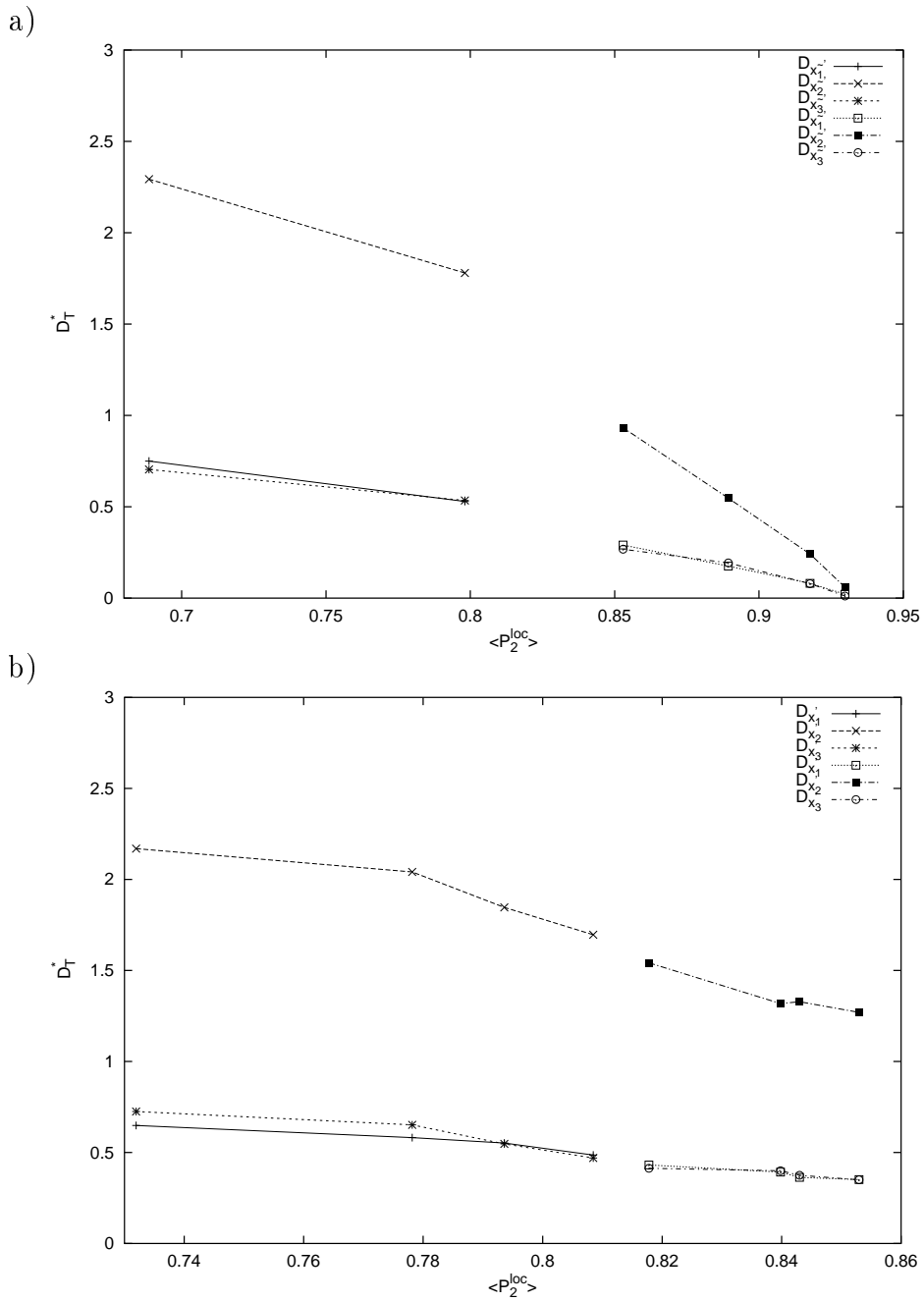


Abbildung 77: Translationsselbstdiffusion der a) Temperatur- und b) Druckvariation in Abhängigkeit vom lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2^{\text{loc}} \rangle$. $D_{\tilde{x}'_1}$ bezeichnet die Diffusionskonstante senkrecht zur Helix und zum lokalen Direktor, $D_{\tilde{x}'_2}$ die Diffusionskonstante in Richtung des lokalen Direktors und $D_{\tilde{x}'_3}$ die Diffusionskonstante in Richtung der Helix.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Polymorphie chiraler Flüssigkristallphasen mittels Molekulardynamik-Simulationen (MD) untersucht, wobei als Modellsystem das chirale Gay-Berne-Fluid [60] verwendet wurde.

Um ein möglichst vollständiges Bild der reichen Polymorphie des chiralen Gay-Berne-Fluids zu erhalten, und um die Temperatur-Druck-Ebene des Phasendiagramms systematisch erforschen zu können, wurde für diese Arbeit eigens ein MD-Simulationsprogramm erstellt. Es ermöglicht Simulationen sowohl in mikrokanonischen, kanonischen als auch kanonisch harmonischen Gesamtheiten. Auf die Bewegungsgleichungen aller Gesamtheiten wurden dabei reversible Integratoren angewendet. Für die kanonisch harmonische Gesamtheit fanden Bewegungsgleichungen Anwendung, die insbesondere eine nichtkubische Modifikation der Simulationsbox während des Simulationslaufs ermöglichen und so auch im Fall flüssigkristalliner Phasen mit periodischen Strukturen die Ausbildung der Gleichgewichtsstrukturen zulassen.

Bei der Untersuchung der Temperatur-Druck-Ebene des Phasendiagramms gelang der Nachweis der cholesterischen Phase. Aufgrund der für diese Untersuchung verwendeten kanonisch harmonischen Gesamtheit konnte jeweils die Gleichgewichtsganghöhe der Helix bestimmt werden. Dabei wurde in den untersuchten Temperatur- und Druckbereichen eine annähernd lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtsganghöhe von Temperatur und Druck gefunden. Während sich die Gleichgewichtsganghöhe mit steigender Temperatur verringert, nimmt sie mit steigendem Druck zu.

Eine weitere Phase, die einen großen Existenzbereich aufwies, zeichnet sich durch eine helikale Überstruktur und smektische Schichten senkrecht zur Helixachse aus. Hierbei handelt es sich um eine Phase, die zahlreiche Charakteristika einer TGB-Phase aufweist, wobei jedoch in Richtung der Helixachse keine unverdrillten smektischen Blöcken ausgebildet sind. Im gesamten Existenzbereich zeigte sich wie in der cholesterischen Phase eine annähernd lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtsganghöhe der Helix von Temperatur und Druck, jedoch mit jeweils entgegengesetztem Steigungsverhalten.

Zusätzlich konnte ausgehend von der cholesterischen Phase sowohl durch Erhöhung der Temperatur als auch durch Erniedrigung des Drucks die blaue Phase II nachgewiesen werden.

In Übereinstimmung mit der Phasenabfolge zahlreicher chiraler Mesogene konnte damit mittels Molekulardynamik-Simulation eines über intermolekulare Wechselwirkungen definierten Vielteilchensystems die Phasenabfolge isotrop, blau, cholesterisch, TGB in Abhängigkeit von der Temperatur sowie erstmals in Abhängigkeit vom Druck nachgewiesen werden.

Neben den thermodynamischen Größen der Phasen können mit der Molekulardynamik-Methode zusätzlich dynamische Eigenschaften erfaßt werden. Als charakteristische Größen wurden die Translationsselfdiffusion und die Rotationsselfdiffusion in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt. Dazu wurden sowohl die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen als auch die Korrelationsfunktionen über die mittlere quadratische Verschiebung berechnet, wobei jeweils an die Symmetrie der untersuchten Phase angepaßte Bezugssysteme angewendet wurden.

Die Korrelationsfunktionen der chiralen Phasen wurden den zum Vergleich berechneten Korrelationsfunktionen der achiralen Phasen gegenübergestellt. Dabei zeigte sich für die cholesterische Phase, bei Auswertung in einem lokalen Koordinatensystem, eine hohe Ähnlichkeit mit der nematischen Phase. Im Fall der TGB-Phase zeigten sich Ähnlichkeiten mit der smektischen A Phase, die jedoch geringer ausgeprägt waren.

Die Auftragung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Selfdiffusion zeigt keinen linearen funktionalen Zusammenhang. Trägt man jedoch die Diffusion im lokalen Koordinatensystem gegen den temperatur- und druckabhängigen lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2^{\text{loc}} \rangle$ auf, so lassen sich - in Übereinstimmung mit den Theorien für achirale Phasen - lineare Abhängigkeiten der Translationsdiffusion und Rotationsdiffusion nachweisen.

9 Größen und Einheiten

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Größen und die zugehörigen Einheiten zusammengefaßt.

Aus Praktikabilitäts- und Vergleichbarkeitsgründen werden die Einheiten wahlweise mit Vorfaktoren oder reduziert verwendet.

Die Vorfaktoren werden so gewählt, daß die Variablen sich in in der Größenordnung von eins bewegen, das heißt, der Exponent in der Real-Darstellung sollte Null sein:

Symbol	SI-Einheiten	Bezeichnung
t	$[10^{-15}\text{s}]$	Zeit
ρ	$[10^{36}\text{ m}^{-3}]$	Teilchenzahldichte
T	[K]	Temperatur
E	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	Energie
P	$[10^{33}\text{ Pa}]$	Druck
D	$[10^{-7}\text{ m}^2\text{s}^{-1}]$	Diffusion

Die reduzierten Größen werden mit * gekennzeichnet und sind wie folgt definiert:

Symbol	Bezug zur nicht reduzierten Größe	Bezeichnung
t^*	$= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{m\sigma_0^2}}t$	Zeit
ρ^*	$= \rho\sigma_0^3$	Teilchenzahldichte
T^*	$= k_B T / \epsilon_0$	Temperatur
E^*	$= E / \epsilon_0$	Energie
P^*	$= p\sigma_0^3 / \epsilon_0$	Druck
D^*	$= \sqrt{\frac{m\epsilon_0}{\sigma_0^2}}t$	Diffusion

ϵ_0 und σ_0 sind die Parameter der Gay-Berne-Potential-Funktion.

10 Parametersätze der Simulationen

Bezeichnung	Variablenname	Wert
Steuerparameter		
Schrittweite der Zeit	zeitincr	0.001
Maximal zulässige Abweichung von der Solltemperatur (hier 5%)	temp_toleranz	0.05
Dichte	dichte	0.3
Cutoffradius (absolut in σ_0)	rcut_abs	3.8
Potentialparameter		
σ_0 (Normierungskonstante)	sigma	1.0
ϵ_0 (Normierungskonstante)	epsilon	1.0
ν	nue	2.0
μ	mue	1.0
κ	kappa	3.0
κ'	kappas	0.2
Teilchenparameter		
Anzahl der Gay-Berne-Teilchen	anz	768
Masse eines Gay-Berne-Teilchens	masse	1.0
Trägheitstensorelement \mathbf{I}_{11}	IXX	1.0
Trägheitstensorelement \mathbf{I}_{22}	IYY	1.0
Trägheitstensorelement \mathbf{I}_{33}	IZZ	1.0

11 Symbolverzeichnis

Symbol	Erklärung
c	Chiralitätsparameter
D	Diffusion
D^*	reduzierte Selbstdiffusion
D_T^*	reduzierte Translationselbstdiffusion
D_R^*	reduzierte Rotationselbstdiffusion
$\Delta r(t)^2$	Mittlere quadratische Abweichung
E^*	reduzierte Gesamtenergie ($\langle \mathcal{H} \rangle$)
\mathcal{H}	Hamiltonfunktion
P	Druck
P^*	reduzierter Druck
$\langle P_2 \rangle$	Ordnungsparameter
$\langle P_2^{\text{loc}} \rangle$	lokaler Ordnungsparameter
T	Temperatur
T^*	reduzierte Temperatur
T_T^*	reduzierte Translationstemperatur
T_R^*	reduzierte Rotationstemperatur
U	potentielle Energie
U^*	reduzierte potentielle Energie
U_a^*	achiraler Anteil der reduzierten potentiellen Energie
U_c^*	chiraler Anteil der reduzierten potentiellen Energie
p^*	Pitch
p_0^*	Gleichgewichtspitch
$\langle \mathbf{v}(0)\dot{\mathbf{v}}(t) \rangle$	Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion
x_i	Achse des molekülfesten Koordinatensystems (in Richtung der Symmetrieachse des GB-Teilchens)
x'_i	Achse des raumfesten Koordinatensystems (i=3: in Richtung des Direktors; i=1,2: senkrecht zu x'_3).
\tilde{x}'_i	Achse des lokalen Koordinatensystems mit (i=3: in Richtung des Direktors; i=2: in Richtung des lokalen Direktors; i=1: senkrecht zu x'_2 und x'_3).
x_3	Achse des raumfesten Koordinatensystems

12 Literatur

- [1] H. Stegemeyer (Herausgeber), *Liquid Crystals*, Steinkopf, Darmstadt, 1994.
- [2] D. Demus und H. Zschke (Herausgeber), *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974.
- [3] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess und V. Vill (Herausgeber), *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [4] S. Chandrasekhar (Herausgeber), *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [5] P. J. Collings (Herausgeber), *Handbook of Liquid Crystal Research*, Wiley, New York, 1996.
- [6] H. Onusseit und H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **36**, 1083 (1981).
- [7] B. Pansu, M.L. Li und H.T. Nguyen, *Eur. Phys.* **2**, 143 (1998).
- [8] D. Wriqth und N.D. Mermin, *Rev. mod. Phys.* **61**, 395 (1989).
- [9] P. Crooker und H.-S. Kitzerow, *Cond. Matter News* **1**, 6 (1992).
- [10] R. Blinc, M. Burgar, M. Luzar, J. Pirs, L. Zupancic und S. Zumer, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1192 (1974).
- [11] K. S. Chu und D. S. Moroi, *J. Phys. Colloq.* **36**, 99 (1975).
- [12] K. S. Chu und D. S. Moroi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **67**, 109 (1981).
- [13] A. J. Leadbetter, F. P. Temme, A. Heidemann und W. S. Howells, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 363 (1975).
- [14] F. Volino, A. J. Dianoux und A. Heidemann, *J. Phys. Lett.* **40**, L-583 (1979).

- [15] G. Moro, P. L. Nordio und U. Segre, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **114**, 113 (1984).
- [16] S. Hess, D. Frenkel und M. Allen, *Mol. Phys.* **74**, 765 (1991).
- [17] W. Franklin, *Phys. Rev., Ser. A* **11**, 2156 (1975).
- [18] S. Tang und G. T. Evans, *J. Chem. Phys.* **98**, 7281 (1993).
- [19] T. Svedberg, *Kolloidzeitschrift* **22**, 68 (1918).
- [20] G. J. Krüger, *Phys. Rep.* **82**, 229 (1982).
- [21] G. Lindblom und G. Oradd, *Prog. NMR Spectrosc.* **26**, 483 (1994).
- [22] C. K. Yun und A. G. Fredrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 73 (1970).
- [23] A. V. Chadwick und M. Paykary, *Mol. Phys.* **39**, 637 (1980).
- [24] F. Rondelez, *Solid State Commun.* **14**, 815 (1974).
- [25] H. Hakemi und M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **63**, 3708 (1975).
- [26] M. Daoud, M. Gharbia und A. Gharbi, *J. Phys. II (France)* **4**, 989 (1994).
- [27] T. Moriyama, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe und A. Fukuda, *Liq. Cryst.* **18**, 639 (1995).
- [28] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [29] J. A. Janik, *Acta Phys. Pol* **A54**, 513 (1978).
- [30] J. Töpler, B. Alefeld und T. Springer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **26**, 297 (1973).
- [31] M. Bee, A. J. Dianoux, J. A. Janik, J. M. Janik und R. Podsiadly, *Liq. Cryst.* **10**, 199 (1991).

- [32] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [33] J. H. Freed, A. Nayeem und S. B. Rananavare, *The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [34] J. Kärger, H. Pfeifer und W. Heink, *Adv. Magn. Reson.* **12**, 1 (1988).
- [35] S. Miyajima, A. F. McDowell und R. M. Cotts, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 277 (1993).
- [36] G. Rollmann, Dissertation, Universität Stuttgart, 1984.
- [37] J. O. Mager, Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.
- [38] N. A. P. Vaz, G. Chidichimo, Z. Yaniv und J. V. Doane, *Phys. Rev.* **A26**, 637 (1982).
- [39] R. Stannarius und H. Schmiedeld, *J. Magn. Reson.* **81**, 339 (1989).
- [40] R. Blinc und V. Dimic, *Phys. Lett.* **31A**, 531 (1970).
- [41] K. Otnes, R. Pynn, J. A. Janik und J. M. Janik, *Phys. Lett.* **38A**, 335 (1972).
- [42] W. Wölfel, Dissertation, Universität Stuttgart, 1978.
- [43] S. Ghosh und T. Tettamanti, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 403 (1980).
- [44] F. Noack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **113**, 247 (1974).
- [45] F. Noack, *Physical Properties of Liquid Crystals*, Kapitel 13, Seite 480, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [46] G. D. Berne und B. J. Harp, *Adv. Chem. Phys.* **17**, 63 (1970).
- [47] W. Jost und K. Hauffe, *Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1972.
- [48] H. J. V. Tyrrel und K. R. Harris, *Diffusion in Liquids, a Theoretical and Experimental Study*, Butterworths, London, 1984.

- [49] M. H. Cohen und D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
- [50] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Hinze, H. Silles und A. Tölle, *J. Non-Cryst. Sol.* **172**, 674 (1994).
- [51] P. G. de Gennes und J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, 1993.
- [52] G. R. Luckhurst und C. A. Veracini (Herausgeber), *The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*, Band 431 der Reihe *NATO ASI series C*, Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [53] A. P. Emerson, G. R. Luckhurst und S. G. Whatling, *Mol. Phys.* **82**, 113 (1993).
- [54] R. A. Stephensen, G. R. Luckhurst und R. W. Phippen, *Liq. Cryst.* **8**, 451 (1990).
- [55] M. A. Bates und G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.* **110**, 7087 (1999).
- [56] P. Berne und B. J. Pechukas, *J. Chem. Phys.* **56**, 4213 (1972).
- [57] J. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **10C**, 463 (1924).
- [58] B. J. Gay und J. G. Berne, *J. Chem. Phys.* **74**, 3316 (1981).
- [59] D. J. Adams, G. R. Luckhurst und R. W. Phippen, *Mol. Phys.* **61**, 1575 (1987).
- [60] R. Memmer, H.-G. Kuball und A. Schönhofer, *Liq. Cryst.* **15**, 345 (1993).
- [61] J. Michl und E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH, Weinheim, 1976.
- [62] H.-G. Kuball, T. Karstens und A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **12**, 1 (1976).
- [63] H.-G. Kuball, J. Altschuh und A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **49**, 247 (1980).

- [64] H. Flyvberg und H.G. Petersen, *J. Chem. Phys.* **91**, 461 (1989).
- [65] F. Kuypers, *Klassische Mechanik*, VCH, Weinheim, 1989.
- [66] M. P. Allen und D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [67] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136A**, 405 (1964).
- [68] H. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola und J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [69] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [70] H. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [71] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications, Vol I*, Wiley, New York, 1957.
- [72] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications, Vol II*, Wiley, New York, 1966.
- [73] S. Nose, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [74] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [75] S. Melchionna, G. Ciccotti und B. L. Holian, *Mol. Phys.* **78**, 533 (1993).
- [76] G. Martyna, M.E. Tuckermann und M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).
- [77] G. Martyna, M.E. Tuckermann, D.J. Tobias und M.L. Klein, *Mol. Phys.* **87**, 1117 (1996).
- [78] A. Münster, *Statistische Thermodynamik*, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- [79] R. Memmer, *J. Chem. Phys.* **114**, 8210 (2001).
- [80] E. D. Miguel, *Mol. Phys.* **74**, 405 (1991).

- [81] P. Pollmann und E. Voß, *Liq. Cryst.* **23**, 299 (1997).
- [82] V. Vill und H.-W. Tunger, *J. Chem. Soc.* **1995**, 1047 (1995).
- [83] V. Vill, H.-W. Tunger und D. Peters, *Liq. Cryst.* **20**, 547 (1996).
- [84] G. Iannacchione und C.W. Ranganath, *Phys. Rev. E* **58**, 595 (1998).
- [85] G. Srajer, R. Oindak, M.A. Waugh, J.W. Goodby und J.S. Patel, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1545 (1990).
- [86] Y. Sah, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **302**, 207 (1997).
- [87] P. Pollmann und H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 87 (1973).
- [88] R. Stannarius, *Liq. Cryst.* **3**, 389 (1990).