

Das chirale Lebwohl-Lasher-Modell

— Monte-Carlo-Simulationen chiraler, flüssigkristalliner Phasen —

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. F. Janssen

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 2. Juli 1999

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Universität Kaiserslautern 1999

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 2. Juli 1999

Prüfungskommission:

- Vorsitzender: Prof. Dr. G. Himbert
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-G. Kuball
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom September 1994 bis Juli 1999 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball und Herrn Dr. R. Memmer danke ich für die vielen Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Warum Simulationen?	1
1.2	Problemstellung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Flüssigkristalline Phasen thermotroper Flüssigkristalle	5
2.1.1	Smektische Phasen	5
2.1.2	Die nematische Phase	7
2.1.3	Die cholesterische Phase	8
2.1.4	Blaue Phasen	11
2.2	Simulation von Vielteilchensystemen	16
2.2.1	Klassifizierung der Methoden	16
2.2.2	Die Monte-Carlo-Methode	17
2.2.3	Der Metropolis-Algorithmus	19
2.3	Simulation chiraler, flüssigkristalliner Phasen mit Hilfe des Lebwohl-Lasher-Modells	24
2.3.1	Intermolekulare Wechselwirkungen	24
2.3.2	Intermolekulare, chirale Potentiale	26
2.3.3	Das Lebwohl-Lasher-Modell	30
3	Eigene Arbeiten	35
3.1	Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe cholesterischer Phasen	35
3.1.1	Das Modellsystem	36
3.1.2	Randbedingungen	38

3.1.3	Simulationsaufbau	39
3.1.4	Ergebnisse	45
3.1.4.1	Simulation des (1,1,0,0)-Systems	45
3.1.4.2	Simulation des (1,1,1,1)-Systems	53
3.1.4.3	Helikale Korrelation	61
3.1.4.4	Vergleich der beiden Algorithmen	64
3.2	Temperaturinduzierte Helixinversion einkomponentiger cholesterischer Phasen	67
3.2.1	Das Modellsystem	68
3.2.2	Simulationsaufbau	69
3.2.3	Ergebnisse	70
3.3	Induziert cholesterische Phasen	77
3.3.1	Chirale Induktion	77
3.3.2	Modellsystem und Simulationsaufbau	79
3.3.3	Ergebnisse	82
3.3.3.1	Binäre Systeme aus chiralen und achiralen Molekülen	82
3.3.3.2	Binäre Systeme chiraler Moleküle	87
3.4	Systeme mit uneingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden	93
3.4.1	Modellsystem und Simulationsaufbau	93
3.4.2	Simulationen unter periodischen Randbedingungen	96
3.4.2.1	Isotherme Variation des Potentialparameters K	96
3.4.2.2	Isochirale Variation der Temperatur	100
3.4.3	Simulationen unter selbstbestimmten Randbedingungen	107
3.4.3.1	Isotherme Variation des Potentialparameters K	108
3.4.3.2	Isochirale Variation der Temperatur	111

3.4.4	Simulationen zur Bestimmung des Systemgrößeneinflusses	117
3.4.4.1	Variation des Potentialparameters K bei größeren Modellsystemen	122
3.4.4.2	Variation der Temperatur bei größeren Modellsystemen	124
3.4.4.3	Simulationen unter Variation der Systemgröße	126
3.4.5	Helixinversion bei unbeschränkten Freiheiten der Orientierung	127
3.5	Feldinduzierte Überführung einer cholesterischen in eine nematische Phase	139
3.5.1	Strukturelle Änderungen der cholesterischen Phase unter Feldeinfluß	139
3.5.2	Modellsystem und Simulationsaufbau	147
3.5.3	Ergebnisse	152
3.5.3.1	Untersuchung des Einflusses externer Feldes auf eine cholesterische Phase	152
3.5.3.1.1	Periodische Randbedingungen	152
3.5.3.1.2	Freie Randbedingungen	154
3.5.3.2	Schrittweise Umwandlung einer cholesterischen in eine nematische Phase	162
3.5.3.2.1	Periodische Randbedingungen	162
3.5.3.2.2	Freie Randbedingungen	166
4	Zusammenfassung und Schlußfolgerung	175
A	Literatur	179
B	Theoretisches Modell zur Beschreibung der HTP	185
C	Lebenslauf	209

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Warum Simulationen?

Computersimulationen haben in den letzten Jahren auf vielen Gebieten eine immer bedeutsamere Rolle eingenommen. Sie dienen zum Teil dem Ersatz von Experimenten, die aufgrund extremer Bedingungen oder Kosten nicht durchführbar sind, vorwiegend aber dem besseren Verständnis von Phänomenen.

In der experimentellen Physik sind sie häufig Schlüssel zur Erklärung von Experimenten und Überprüfung von Theorien. Zwar können mit Hilfe der Quantenphysik molekulare Eigenschaften berechnet werden, meist allerdings nur für einzelne Moleküle bei experimentell nicht erreichbaren Bedingungen. Viele interessante Effekte erfordern jedoch die Betrachtung eines Ensembles von Molekülen, die darüberhinaus Konformationsfreiheitsgrade aufweisen können. Eine mathematisch-analytische Behandlung solcher Probleme ist meist nicht möglich, so daß Alternativen gesucht werden müssen. Eine dieser Alternativen ist die Computersimulation, die bei der Behandlung von Problemen der Statistischen Mechanik gute Ergebnisse liefert.

Allen Simulationen geht zunächst die Modellierung des Problem es voraus. Hierbei werden Theorien benutzt, die die gesuchten Eigenschaften des zu simulierenden Systems hinreichend gut zu beschreiben versprechen. Man erhält damit ein Modellsystem, das im Rahmen einer Simulation eine oder mehrere Eigenschaften des modellierten System es zugänglich macht. Diese Eigenschaften können nun mit eventuell vorhandenen experimentellen Ergebnissen verglichen oder Ergebnissen approximativer Theorien gegenübergestellt werden.

Zunächst werden Simulationen also angleichend eingesetzt, d.h. es wird versucht, ein Experiment oder eine theoretische Voraussage mit Hilfe der Simulation zu reproduzieren. Erst danach ist der schrittweise Übergang zu Voraussagen in experimentell nicht zugänglichen Bereichen möglich. In diesem Sinne nimmt die Simulation eine Zwischenstellung zwischen Experiment und

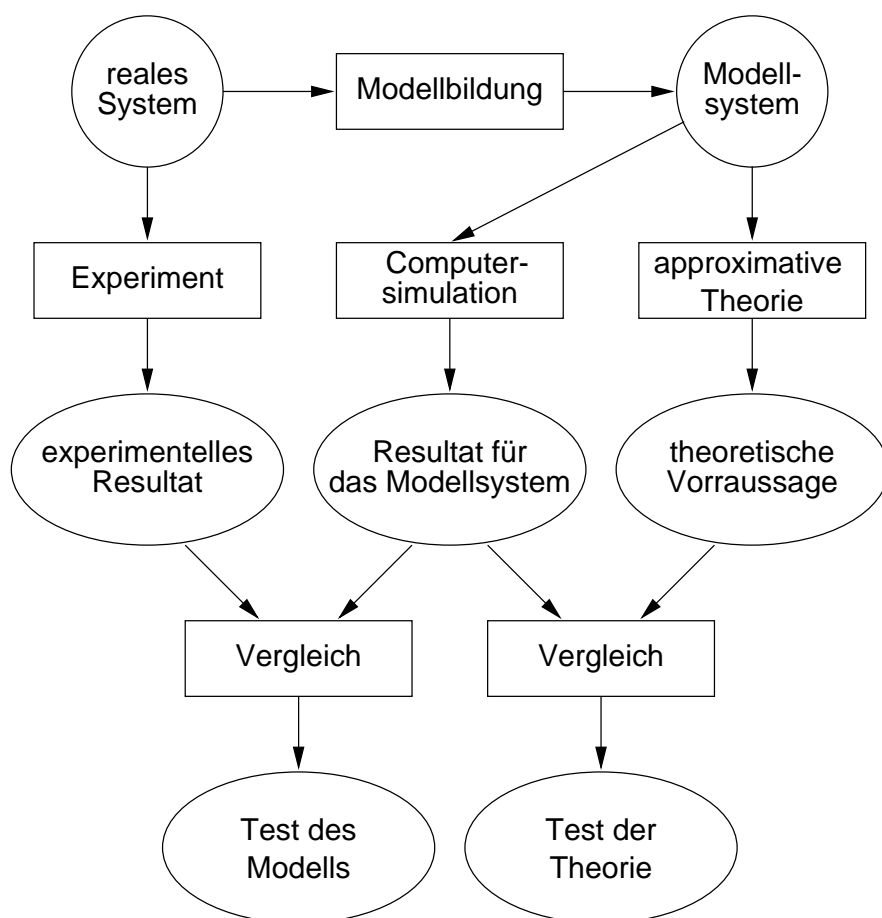


Abbildung 1: Rolle der Computersimulationen nach [1].

Theorie ein, sie kann keines der beiden ersetzen.

Die Durchführung von Computereperimenten, wie man Simulationen deshalb auch bezeichnet, hat mehrere Ziele [1]:

- das Umgehen experimenteller Beschränkungen,
- die Veranschaulichung von Theorien und der Auswirkungen von Parameteränderungen auf das Modellsystem,
- und ein detailliertes Verständnis von Vorgängen innerhalb des simulierten Systems auf molekularer Basis.

1.2 Problemstellung

In den vergangenen Jahren sind flüssigkristalline Systeme intensiv mittels Simulationen untersucht worden. Dabei kamen verstärkt Gitterrechnungen und Simulationen mit Gay-Berne-Teilchen zum Einsatz. Die ständige Zunahme der Leistung der zur Verfügung stehenden Rechner sowie die Verbesserungen der Simulationstechniken erlauben die Behandlung immer komplexerer Systeme. So sind heute schon Simulationen von Molekülensembeln möglich, die zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen Atom-Atom-Wechselwirkungen heranziehen [54, 85]. Trotz dieser starken Forschungsaktivität befassen sich aber nur wenige Arbeiten mit der Simulation chiraler, flüssigkristalliner Phasen.

Die Modellierung solcher Systeme ist wegen der geringeren Symmetrie schwieriger. Die Randbedingungen müssen so gewählt werden, daß sie die Symmetrie der Phase widerspiegeln [60]. Darüberhinaus benötigt man eine große Teilchenzahl im Modellsystem, um chirale Systeme detailliert untersuchen zu können [48].

Von Memmer *et al.* [59, 60, 62, 61] sind chirale Flüssigkristallphasen mittels Monte-Carlo-Simulationen von Systemen aus meist 256 chiralen Gay-Berne-Teilchen eingehend untersucht worden. Dabei konnte eine Vielzahl von chiralen flüssigkristallinen Phasen beobachtet werden. Neben chiral nematischen, d. h. cholesterischen Phasen zeigten die behandelten Systeme auch helikal smektische Phasen, sowie Blaue Phasen.

Simulationen von Gittersystemen bieten eine Möglichkeit, größere Modellsysteme behandeln zu können. Chirale Flüssigkristallphasen sind mit Hilfe solcher Modellsystem jedoch kaum behandelt worden [48, 72, 73].

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollen deshalb chirale, flüssigkristalline Systeme mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen von Gittersystemen untersucht werden. Im Besonderen soll dabei die Abhängigkeit der Gleichgewichtshelixganghöhe cholesterischer Phasen von Variablen wie Temperatur, Chiralitätsparametern und Zusammensetzung bestimmt werden. Zusätzlich soll die Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von der Systemgröße und verschiedenen Randbedingungen betrachtet werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Flüssigkristalline Phasen thermotroper Flüssigkristalle

Der Begriff Flüssigkristall bezeichnet einen Aggregatzustand zwischen dem kristallinen und isotrop flüssigen Zustand. Er wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts erstmals von Reinitzer und Lehmann [9] beobachtet. Eine flüssigkristalline Phase hat einerseits anisotrope Eigenschaften, zeigt aber andererseits eine gewisse Fluidität. Eine flüssigkristalline Phase nimmt somit eine Zwischenstellung zwischen Kristall und isotroper Flüssigkeit ein. Man kennt mittlerweile einige Tausend organische Substanzen, die flüssigkristalline Phasen ausbilden können [13]. Man findet verschiedene Arten flüssigkristalliner Phasen, von denen einige in diesem Abschnitt beispielhaft vorgestellt werden. Beim Übergang von der kristallinen in die isotrop flüssige Phase können eine oder mehrere dieser flüssigkristallinen Phasen durchlaufen werden. Grundsätzlich werden zwei Arten von flüssigkristallinen Phasen unterschieden.

- Thermotrope Flüssigkristalle, bei denen die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen durch Variation der Temperatur herbeigeführt werden kann.
- Lyotrope Flüssigkristalle, die erst bei Lösungsmittelzugabe flüssigkristalline Mischphasen ausbilden.

Thermotrope Flüssigkristalle werden überwiegend von stabförmigen Molekülen gebildet. Friedel [24] teilte die auftretenden Phasen in drei Klassen ein: Smektische, nematische und cholesterische Phasen.

2.1.1 Smektische Phasen

Das Charakteristikum smektischer Phasen ist die Ausbildung von Schichten parallel orientierter Moleküle. Damit besteht eine Orientierungsfernordnung und eingeschränkt auch eine Positionsfernordnung. Die Ordnung in den

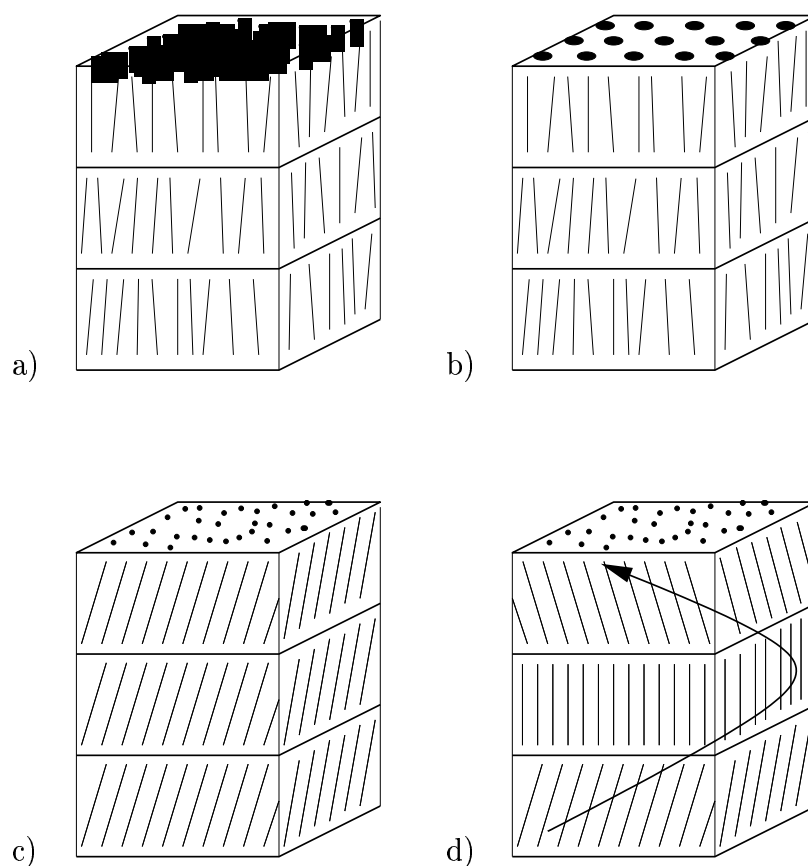


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einiger smektischer Phasen: (a) smektisch A Phase, (b) smektisch B Phase, (c) smektisch C Phase und (d) smektisch C* Phase.

Schichten ist unterschiedlich, entsprechend werden verschiedene smektische Phasen unterschieden. Exemplarisch seien hier einige Phasen genannt. Die smektisch A Phase, die beim Aufschmelzen von Kristallen achiraler Moleküle entstehen kann und bei der die Moleküle im Mittel senkrecht zu den ausgebildeten Schichten orientiert sind, weist keine Positionsfernordnung innerhalb dieser Schichten auf (Abb. 2a). Bei der smektisch B Phase kommt im Vergleich dazu eine Positionsfernordnung innerhalb der Schichten hinzu (Abb. 2b), die Moleküle sind auf einem hexagonalen Gitter positioniert. Auch die smektisch C Phase ist ähnlich wie die smektisch A Phase aufgebaut, aber die mittlere Molekülorientierung weist einen Kippwinkel zur Schicht auf (Abb. 2c).

Chirale Moleküle können eine smektisch C* Phase ausbilden, bei der die einzelnen Schichten wie die einer smektisch C Phase aufgebaut sind, aber jeweils gegeneinander um einen konstanten Winkel verdrillt sind (Abb. 2d). Chirale Moleküle können noch weitere flüssigkristalline Phasen mit Positionsfernordnung und helikaler Überstruktur aufbauen, z.B. die smektisch A* Phase (Abb. 3), die auch *twist grain boundary* Phase genannt wird. Sie besteht

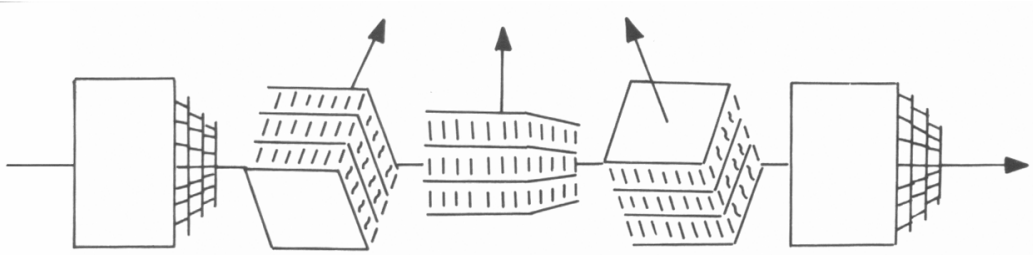


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer smektisch A* Phase.

aus regelmäßigen Blöcken, die wie eine smektisch A Phase aufgebaut sind, deren Schichtnormalen senkrecht zur Helixachse orientiert sind. Dazwischen befinden sich Bereiche, in denen regelmäßige Defekte auftreten.

2.1.2 Die nematische Phase

Die Umwandlung in eine nematische Phase kann beim Aufschmelzen eines Kristalles achiraler Moleküle dem Übergang in die flüssige Phase vorangehen. Die nematische Phase zeichnet sich durch einen hohen Grad der Orientierungsfernordnung und das Fehlen einer Positionsfernordnung aus. Die Moleküllängsachsen sind über große Bereiche bevorzugt parallel orientiert. Die nematische Phase unterscheidet sich damit signifikant von der kristallinen Phase, mit seiner starken Positionsfernordnung, und der flüssigen (isotropen) Phase, bei der keine Orientierungsfernordnung vorhanden ist. Die Symmetrieachse einer nematischen Phase wird Direktor \underline{n} , die bevorzugte Orientierung der Moleküle in der Umgebung eines Punktes \underline{r} wird lokaler Direktor $\underline{n}_l(\underline{r})$ genannt. Die Bereiche, in denen sich die Orientierung der lokalen Direktoren als Funktion des Ortes nicht sprunghaft ändern, werden

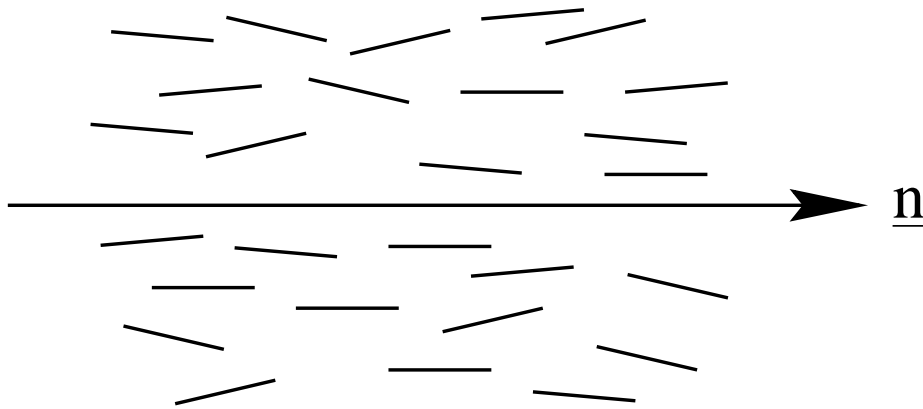


Abbildung 4: Bevorzugt parallele Orientierung der Moleküllängsachsen in einer Domäne einer nematischen Phase.

als Domänen bezeichnet. An den Domänengrenzen ändern sich die optischen Eigenschaften, so daß die nematische Phase makroskopisch trüb erscheint. Beim Übergang in die isotrope Phase verschwindet diese Trübung deshalb. Die Umwandlungstemperatur wird deshalb auch als Klärpunkt bezeichnet.

2.1.3 Die cholesterische Phase

Eine cholesterische Phase kann beim Aufschmelzen eines Kristalles chiraler Moleküle entstehen. De Vries [83] entwickelte ein erstes Modell für den Aufbau einer cholesterischen Phase. Nach diesem Modell ist eine cholesterische Phase aus aufeinandergeschichteten, infinitesimal dünnen, nematischen Schichten aufgebaut, wobei der lokale Direktor $\underline{n}_l(x)$ einer solchen Schicht gegenüber dem einer darüber oder darunter liegenden Schicht jeweils um einen konstanten Winkel $d\alpha$ verdrillt ist (Abb. 5). Man spricht auch vom Aufbau einer cholesterischen Phase aus quasinematischen Schichten, die einen lokalen Direktor \underline{n}_l besitzen. In der Realität erfolgt die Drehung des lokalen Direktors kontinuierlich, es liegen also keine diskreten Schichten vor. In einer cholesterischen Phase ist demnach die Anordnung der Moleküle lokal ähnlich der in einer nematischen Phase. Auch hier findet man keine Positionsfernordnung, im Unterschied zur nematischen Phase ist der Direktor jedoch nicht mehr konstant. Zur Beschreibung der lokalen Direktoren kann man ein Ko-

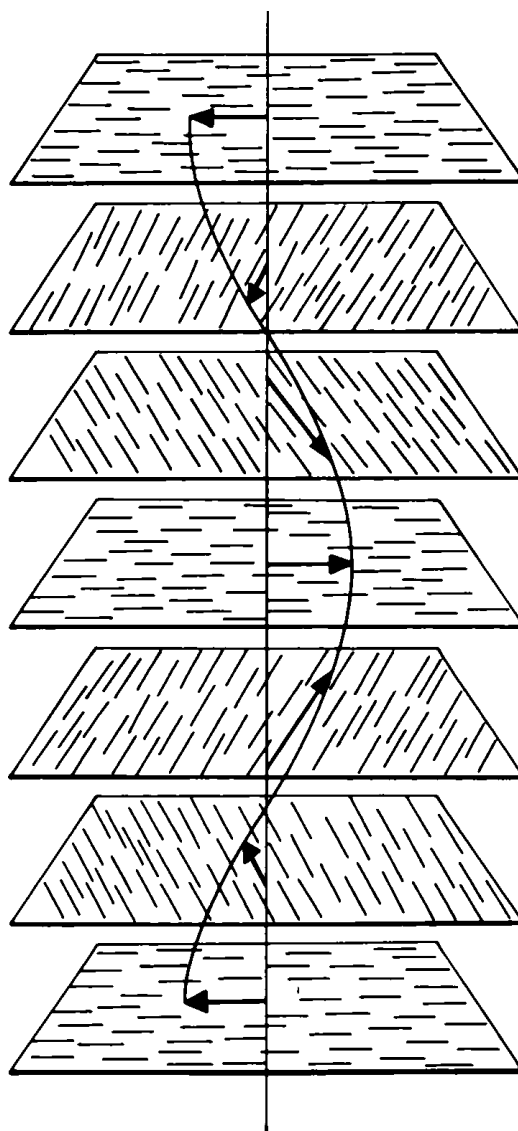


Abbildung 5: Modell einer cholesterischen Phase nach de Vries [83].

ordinatensystem wählen, dessen z-Achse senkrecht zu den quasinematischen Schichten ist. Die lokalen Direktoren lassen sich in einem solchen Koordinatensystem durch

$$\underline{n}_l(\underline{r}) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{p}r^z\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{p}r^z\right) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

beschreiben, wobei r^z die z-Koordinate des Ortsvektors \underline{r} und p die Ganghöhe der Helix bezeichnet, d.h. die Distanz entlang der z-Achse, über die der lokale Direktor eine Richtungsänderung von 2π erfährt. Eine cholesterische Phase ist durch die Händigkeit und die Ganghöhe p dieser Helix charakterisiert [24]. Die zu den lokal nematischen Schichten senkrechte Achse nennt man auch Helixachse. Orientierung und Ganghöhe einer solchen Helix können durch den Wellenvektor \underline{q} beschrieben werden. Der Betrag des Wellenvektors ist über $|\underline{q}| = \frac{2\pi}{p}$ definiert, die Richtung durch die Helixachse.

Die nematische Phase kann man als Spezialfall einer cholesterischen Phase mit unendlich hoher Ganghöhe auffassen. Entsprechend wird eine cholesterische Phase oft auch als chiral nematische Phase bezeichnet.

Zur experimentellen Bestimmung der Ganghöhe cholesterischer Phasen kann die Cano-Methode [8, 29] eingesetzt werden. Dazu werden die Oberflächen einer keilförmigen Zelle so behandelt, daß sich die Moleküle an den Oberflächen parallel zu dieser orientieren (Abb. 6). In einer solchen Zelle richtet sich die Helixachse einer cholesterischen Phase bevorzugt parallel zu den Flächennormalen aus. Wegen der durch die Behandlung der Oberflächen erzwungenen Randbedingungen können sich nur ganzzahlige Vielfache von Helixsegmenten der Länge $\frac{p}{2}$ ausbilden. Die Schichtdicke entlang der Helixachse ändert sich kontinuierlich, deshalb kann sich die Gleichgewichtshelix nur dort ausbilden, wo die Schichtdicke einem ganzzahligen Vielfachen der halben Ganghöhe der Gleichgewichtshelix entspricht. An anderen Stellen liegen gestauchte oder gestreckte Helizes vor. An den Stellen, an denen sich die Anzahl der ausgebildeten halben Helixsegmente ändert, ändert sich auch der Brechungsindex der Probe sprunghaft. Diese Stellen sind als Disklinationslinien in äquidistanten

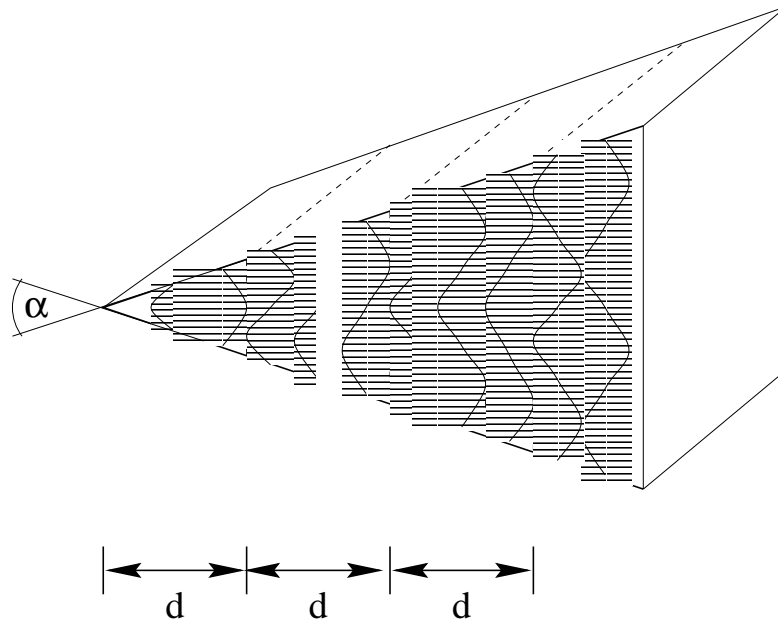


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Ganghöhenbestimmung bei cholesterischen Phasen nach Cano. Die Disklinationslinien sind gestrichelt eingezeichnet.

Abständen zu beobachten. Aus dem Abstand d der Disklinationslinien kann man bei gegebenem Winkel α der beiden einschließenden Oberflächen über

$$p_0 = 2d \tan \alpha \quad (2)$$

die Gleichgewichtsganghöhe p_0 der cholesterischen Phase bestimmen.

2.1.4 Blaue Phasen

Blaue Phasen findet man häufig bei chiralen flüssigkristallinen Verbindungen, die eine cholesterische Phase mit sehr geringer Ganghöhe ausbilden ($p_0 < 5000 \text{ \AA}$). Diese existieren oft nur in einem sehr geringen Temperaturbereich von $\Delta T \approx 1^\circ$ zwischen dem Existenzbereich der cholesterischen und der isotropen Phase. Sie wurden schon von Reinitzer als violette und blaue Farberscheinung beim Abkühlen einer flüssigkristallinen Substanz beobachtet. Bis heute sind drei unterschiedliche blaue Phasen bekannt: Blaue Phasen I, II und III, die in dieser Reihenfolge mit steigender Temperatur

ausgebildet werden können (Abb. 7). Obwohl man heute weiß, daß sie auch

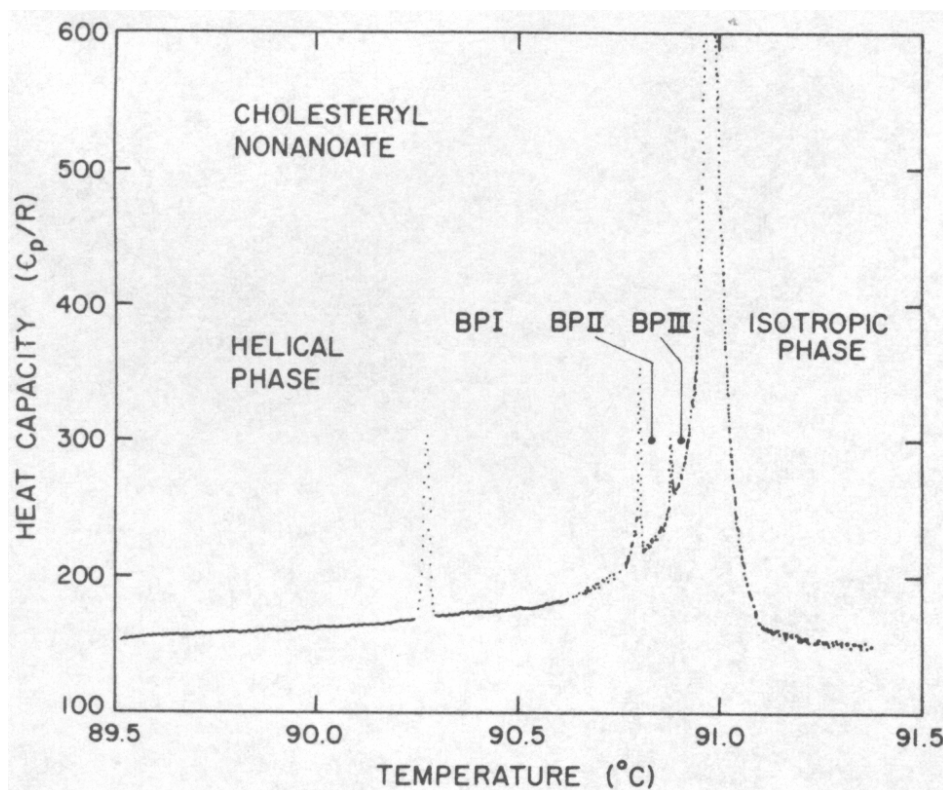


Abbildung 7: Die Wärmekapazität C_p als Funktion der Temperatur im Existenzbereich blauer Phasen für Cholesteryl-nonanoat [79]

andere Farben haben können, werden sie immer noch als blaue Phasen bezeichnet. Onusseit und Stegemeyer [68] haben gezeigt, daß die blaue Phase I eine kubisch raumzentrierte und die blaue Phase II eine primitiv kubische Struktur hat. Die blaue Phase III ist wahrscheinlich amorph.

Blaue Phasen besitzen *double twist*-Zylinder als Strukturelement. Diese stellen für chirale Moleküle bei geringem Radius des Zylinders eine energetisch günstigere Anordnung dar, als die helikale Anordnung in einer cholesterischen Phase. In zylindrischen Koordinaten ist das Direktorfeld eines solchen *double*

twist-Zylinders durch

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

gegeben (Abb. 8), wenn der Ursprung des Koordinatensystems auf der Symmetrieachse des Zylinders liegt und die z -Achse des Koordinatensystems parallel dazu ist. Wie in Abb. 8 angedeutet, weisen die lokalen Direktoren ent-

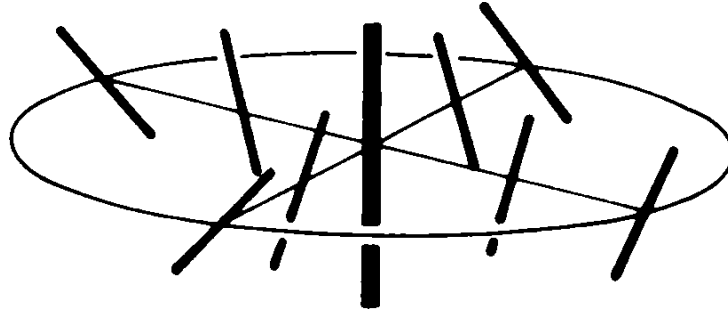
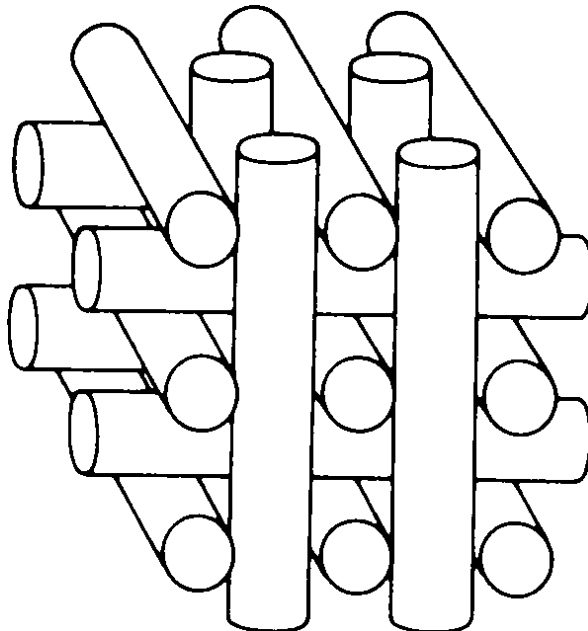


Abbildung 8: Das Vektorfeld der lokalen Direktoren $\underline{n}_l(z, r, \phi)$ in einem *double twist*-Zylinder. Die Symmetrieachse, d.h. die z -Achse des Koordinatensystems, ist fett dargestellt.

lang aller Achsen senkrecht zur Symmetrieachse eine helikale Überstruktur auf. Die Ausdehnung der *double twist*-Zylinder ist dadurch begrenzt, daß die Ausbildung solcher Zylinder nur bei kleinen Radien energetisch günstiger als die Ausbildung einer cholesterischen Phase ist.

Meiboom *et al.* [56, 58] schlugen eine Anordnung solcher Zylinder vor, die die Symmetrie einer blauen Phase II wiedergibt (Abb. 9a). An den Kontaktstellen der Zylinder geht das Vektorfeld der lokalen Direktoren kontinuierlich ineinander über. Die Zylinder nehmen dabei 58.9% des Raumes ein. Die verbleibenden Zwischenräume können nur zum Teil disklinationsfrei gefüllt werden (Abb. 9b). Später wurde von Hornreich *et al.* [34] und Meiboom *et al.* [58, 57] ein Strukturvorschlag für die blaue Phase I gemacht (Abb. 10a). Dabei füllen die Zylinder nur 29.45% des Raumes, es treten ebenfalls Disklinationslinien auf (Abb. 10b).

a)



b)

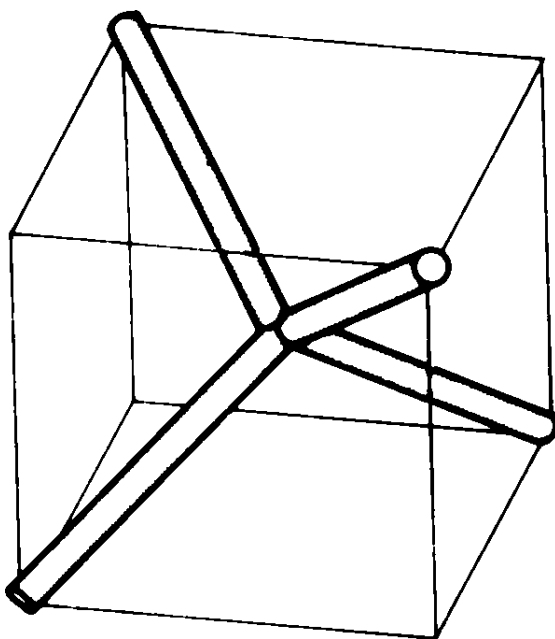
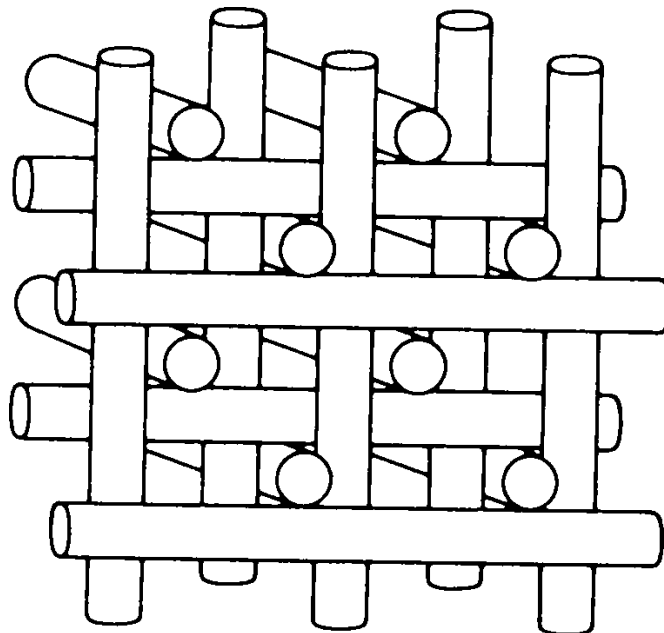


Abbildung 9: (a) Anordnung der *double twist*-Zylinder mit primitiv kubischer Symmetrie zur Beschreibung einer blauen Phase II, (b) Disklinationslinien der Elementarzelle einer solchen Anordnung.

a)



b)

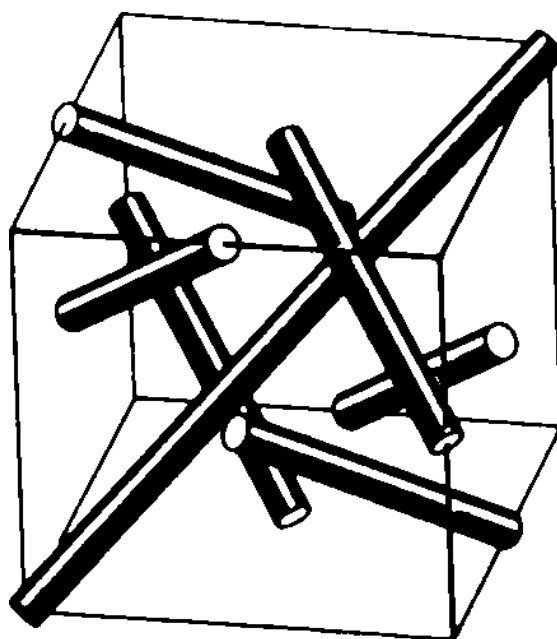


Abbildung 10: (a) Anordnung der *double twist*-Zylinder mit kubisch raumzentrierter Symmetrie zur Beschreibung einer blauen Phase I, (b) Disklinationslinien der Elementarzelle einer solchen Anordnung.

2.2 Simulation von Vielteilchensystemen

2.2.1 Klassifizierung der Methoden

Der rechnerischen Behandlung eines Systems aus vielen Molekülen geht eine Modellbildung voraus. Dabei wird der Zustand des Systems mit Hilfe eines Satzes von Variablen beschrieben. Einen solchen Satz von Variablen nennt man Konfiguration. Im Rahmen dieses Modells können dann verschiedene Eigenschaften des Vielteilchensystems berechnet werden. Dabei können verschiedene Größen den Verlauf der Berechnung beeinflussen. Nach [67] können die verschiedenen Berechnungsmethoden aufgrund der Art der einflussnehmenden Größen in verschiedene Klassen eingeteilt werden (Abb. 11). Interessiert man sich für die Konfiguration minimaler Energie wird häufig nur

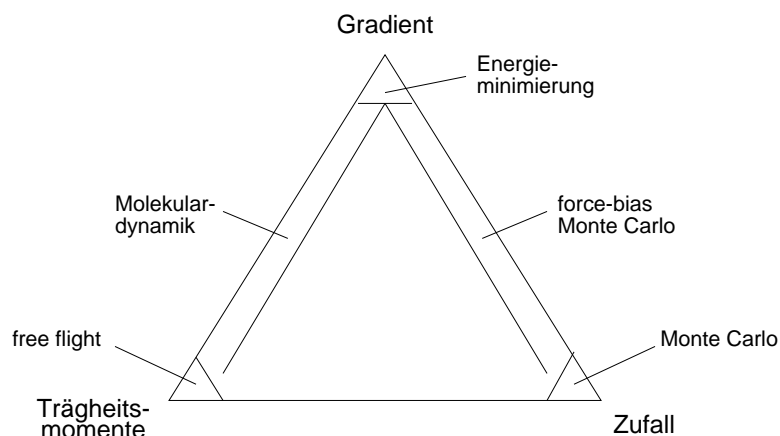


Abbildung 11: Zur Klassifizierung der Simulationsmethoden nach [67].

der Gradient der Energiehyperfläche bei der Bestimmung der Suchrichtung berücksichtigt. Man spricht hier von Energieminimierung oder Geometrieoptimierung.

Interessiert man sich für die dynamischen Eigenschaften des Systems, also für die zeitliche Veränderung von Systemgrößen, kann man die Molekulardynamik-Methode verwenden. Bei der statistischen Behandlung eines Systems im Sinne eines Zeitmittels findet die Molekulardynamik ebenso Anwendung. Dabei wird neben dem Energiegradienten auch die Masse der Teilchen berücksichtigt, z. B. im Sinne der Newton'schen Gleichungen. Ausgehend von

der Konfiguration des Systems zur Zeit t wird eine Konfiguration zur Zeit $t + \Delta t$ berechnet, wobei Δt hinreichend klein ist. Wird nur ihre Masse, nicht aber der Energiegradient in die Rechnungen einbezogen, spricht man von *free flight* Simulationen.

Will man alle möglichen Konfigurationen gemäß ihrem statistischen Gewicht im Sinne eines Scharmittels berücksichtigen, kann man die Monte-Carlo-Methode anwenden, bei der die Konfiguration des Systems zufällig verändert wird. Die Monte-Carlo-Methode wird im Abschnitt 2.2.2 genauer beschrieben. Solche Monte-Carlo-Rechnungen können aber auch, wegen der schnelleren Konvergenz, zusätzlich den Energiegradienten einbeziehen. Dies wird *force-bias* Monte Carlo genannt.

2.2.2 Die Monte-Carlo-Methode

Die Monte-Carlo-Methode ist eine numerische Methode zur Lösung mathematischer Probleme mit Hilfe der Modellierung von Zufallsgrößen. Der Name "Monte Carlo" wurde zuerst von einer Gruppe von Wissenschaftlern verwendet, die in den 40er Jahren in Los Alamos an der Entwicklung von Kernwaffen arbeiteten und bezeichnete eine Klasse solcher mathematischer Methoden. Die erste Computersimulation, die auf der Monte-Carlo-Methode basiert, wurde von Metropolis *et al.* 1953 veröffentlicht [63]. Als Geburtsstunde der Monte-Carlo-Methode wird jedoch vielfach die grundsätzliche Beschreibung der Methode in einem Artikel von Metropolis und Ulam [64] im Jahre 1949 genannt.

Die Monte-Carlo-Methode ist zunächst nicht an die Verwendung eines Computers geknüpft, sie ist im Kern ein statistisches Spiel im Sinne der Spieltheorie, dessen Verlauf zur Beurteilung des untersuchten Phänomens dient. Da der Einsatz digitaler Rechenmaschinen jedoch die Ausführung und Auswertung von Zufallsexperimenten stark beschleunigt, hat die Verwendung dieser Methode mit der Entwicklung größerer Rechenanlagen immer weitere Verbreitung erfahren.

Als ein einfaches Beispiel kann man die Aufgabe anführen, die Fläche einer

beliebigen, ebenen Figur zu bestimmen. Nimmt man diese Figur als in einem Einheitsquadrat liegend an (Abb. 12), so kann man ihren Flächeninhalt durch die Betrachtung von N zufällig gewählten Punkten bestimmen [77].

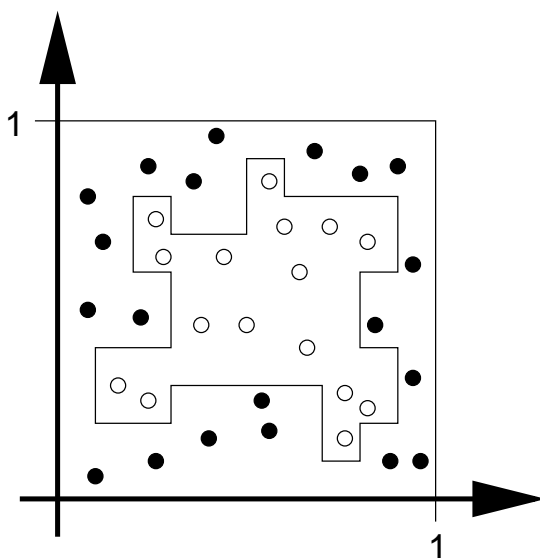


Abbildung 12: Flächenbestimmung mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode.

Bezeichnet N' die Anzahl der innerhalb der Figur liegenden Punkte, dann ergibt sich die Fläche der Figur zu $\frac{N'}{N}$. Die Genauigkeit der Flächenbestimmung nimmt mit zunehmender Zahl der insgesamt ausgewerteten Punkte N zu.

Da die Integration von Funktionen auf eine Flächenbestimmung zurückzuführen ist, lassen sich auch Integrale auf diese Weise numerisch lösen. Für eindimensionale Integrationen ist die Monte-Carlo-Methode keine Konkurrenz zu anderen numerischen Methoden der Integration. Bei der Lösung mehrdimensionaler Integrale, wie sie zum Beispiel in der Statistischen Mechanik vorkommen, stellt sie jedoch häufig den einzig vernünftigen Ansatz dar [31].

Die Idee, stochastische Prozesse zur Lösung nichtstochastischer Probleme einzusetzen, ist erstaunlich alt. Als erste Erwähnung eines solchen Ansatzes gilt die Arbeit des Comte de Buffon [7], der 1777 die Wahrscheinlichkeit p untersuchte, mit der eine Nadel der Länge l , gestreut auf eine Ebene, die

im Abstand d (wobei $d > l$) parallele Linien aufweist, eine dieser Linien schneidet. Diese Wahrscheinlichkeit ist

$$p = \frac{2l}{\pi d}. \quad (4)$$

1901 nutzte Lazzerini diesen Zusammenhang [69], um durch ein solches Experiment π zu bestimmen. Lord Kelvin benutzte zufallsbasierte Lösungsverfahren für Integrale aus der kinetischen Gastheorie. In den 30er Jahren machte Fermi bei der Untersuchung von Neutronen numerische Experimente, die heute als Monte-Carlo-Rechnungen bezeichnet werden würden [36]. In den 40er und 50er Jahren nahm das Interesse mit dem Aufkommen von elektronischen Rechenmaschinen stark zu. Gleichzeitig ließen theoretische Fortschritte, insbesondere das *importance sampling* und der Metropolis-Algorithmus [64, 63], die Behandlung weit komplexerer Systeme zu.

Von diesen einfachen Anwendungen hat sich die Monte-Carlo-Methode zu einer mächtigen und weit verbreiteten Methode zur Behandlung komplexer Systeme entwickelt.

2.2.3 Der Metropolis-Algorithmus

Man kann Monte-Carlo-Rechnungen nach der Art der durchgeführten Zufallsexperimente in zwei Gruppen einteilen [31].

- Einfache oder *naive* Verfahren, bei denen gleichverteilte Zufallszahlen verwendet werden.
- *Importance sampling*-Techniken, die spezielle, dem behandelten Problem angepaßte Verteilungen von Zufallszahlen verwenden.

Bei der statistischen Behandlung von Vielteilchensysteme können Gibbs'sche Ensemble solcher Vielteilchensysteme betrachtet werden. Dabei sind besonders Ensemblemittelwerte physikalischer Größen interessant, die sich als viel-dimensionale Integrale der Form

$$\iint A(q, p) \rho(q, p) dq dp \quad (5)$$

darstellen lassen. Das Vielteilchensystem wird dabei in einem n -dimensionalen Vektorraum, dem Phasenraum, beschrieben, der durch die Ortskoordinaten q und Impulskoordinaten p aller Teilchen aufgespannt wird. $A(q, p)$ ist die betrachtete physikalische Größe an einem Punkt im Phasenraum und $\rho(q, p)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für diesen Punkt. Wegen der hohen Dimension des Phasenraumes über den zu integrieren ist, bietet sich die Lösung mittels Monte-Carlo-Rechnungen an. Ein *naives* Verfahren ist dabei allerdings sehr ineffizient, weil bei solchen Problemen meist nur eng begrenzte Regionen im Phasenraum eine hohe Wahrscheinlichkeitsdichte besitzen und damit einen signifikanten Beitrag zum Integral liefern. Deshalb werden meist *importance sampling*-Techniken angewendet, bei denen Zufallszahlen mit einer Verteilung eingesetzt werden, die diejenigen Teile des Phasenraumes stärker berücksichtigt, die für die Integration bedeutsam sind.

Der von Metropolis *et al.* [63] 1953 veröffentlichte Algorithmus realisiert eine solche *importance sampling*-Technik durch eine Verkettung von Zufallsexperimenten, sogenannten Markov-Ketten. Die Monte-Carlo-Methode wird dort zur Berechnung von physikalischen Eigenschaften eines NVT-Ensembles von zweidimensionalen Vielteilchensystemen benutzt. Konkret muß dabei das Integral

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q) e^{-U(q)/kT} dq}{\int e^{-U(q)/kT} dq} \quad (6)$$

gelöst werden, weil die Wechselwirkung der Teilchen als impulsunabhängig angenommen wird. Dabei bezeichnet q die Ortskoordinaten aller Teilchen sowie $A(q)$ eine physikalische Eigenschaft des Modellsystems und $U(q)$ dessen Energie als Funktionen der Ortskoordinaten aller Teilchen.

Beim Metropolis-Algorithmus werden nicht, wie im *naiven* Monte-Carlo-Verfahren, verschiedenen Konfigurationen ausgelost, ihre Energie $U(q)$ berech-

net und dann $A(q)$ mit $e^{-U(q)/kT}$ gewichtet, sondern Konfigurationen mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-U(q)/kT}$ ausgelost und gleich gewichtet.

Dabei wird von einer willkürlichen Startkonfiguration ausgegangen und versucht, eine neue Konfiguration durch die systematische Änderung der Koordinaten eines Teilchens gemäß

$$q_i^{neu} = q_i^{alt} + \alpha \xi_i \quad (7)$$

in Abhängigkeit von zufälligen Zahlen $\xi_i \in [-1, 1]$ und einer maximalen Verschiebung α zu erzeugen. Anschließend wird die Differenz der Energie zwischen der alten und der neuen Konfiguration bestimmt. Ist dabei die neue Konfiguration energetisch günstiger ($\Delta U \leq 0$), wird sie akzeptiert, ist $\Delta U > 0$ wird die neue, ungünstigere Konfiguration dennoch mit einer Wahrscheinlichkeit von $e^{-\Delta U/kT}$ angenommen, andernfalls bleibt die ursprüngliche Konfiguration unverändert.

Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, kann man nach N solcher Monte-Carlo-Schritte das Integral aus Gl. (6) durch Mittelung der Eigenschaft $A(q)$ über alle Monte-Carlo-Schritte berechnen:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i(q). \quad (8)$$

Der Ablauf einer Monte-Carlo-Simulation nach dem Metropolis-Algorithmus ist in Abb. 13 schematisch dargestellt.

Metropolis führt in [63] physikalische Gründe für die Korrektheit seines Algorithmus' an: Die Position jedes Teilchens kann in jedem Monte-Carlo-Schritt zu einem Punkt innerhalb eines Quadrates mit der Kantenlänge 2α um seine ursprüngliche Position verschoben werden. Bei einer genügend großen Zahl solcher Monte-Carlo-Schritte kann es deshalb jede beliebige Position innerhalb des Modellsystems erreichen. Das System kann damit auch, bei Vernachlässigung der Impulse der Teilchen, jeden Punkt im Phasenraum einnehmen und ist somit *ergodisch*. Betrachtet man ein großes, endliches Ensemble solcher Modellsysteme und nimmt man vereinfachend an, daß jedes nur eine

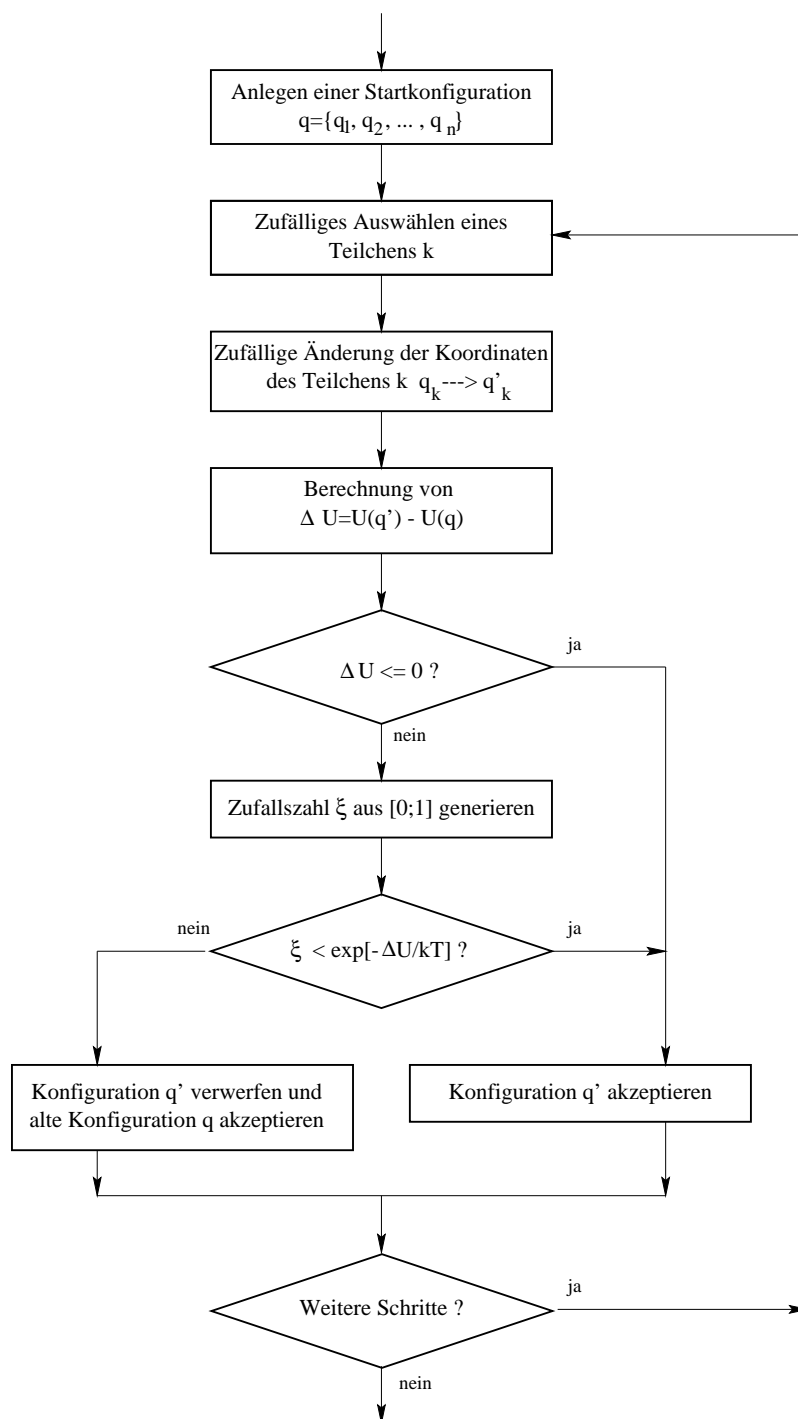


Abbildung 13: Schematischer Ablauf einer Monte-Carlo-Simulation nach dem Metropolis-Algorithmus.

endliche Anzahl von Zuständen einnehmen kann, dann kann man die Anzahl der Systeme im Zustand r mit n_r bezeichnen.

Betrachtet man die Wahrscheinlichkeit eines Überganges von einem Zustand r zu einem Zustand s und bezeichnet man die *a priori* Wahrscheinlichkeit dafür mit p_{rs} , so ist diese gleich der für den Übergang in umgekehrter Richtung p_{sr} , da in Gl. (7) keine Änderung in eine Richtung bevorzugt wird. Nimmt man ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\Delta_{rs}U = U_s - U_r \leq 0$ an, dann ist die Anzahl n_{rs} der Systeme, die vom Zustand r in den Zustand s übergehen

$$n_{rs} = n_r p_{rs}, \quad (9)$$

weil der Übergang zu Konfiguration niedrigerer Energie generell akzeptiert wird. Die Anzahl der Übergänge in umgekehrter Richtung n_{sr} ist

$$n_{sr} = n_s p_{sr} e^{-\Delta_{rs}U/kT}, \quad (10)$$

da bei Übergängen zu Konfigurationen mit höherer Energie zusätzlich mit dem exponentiellen Faktor gewichtet wird. Für die Differenz erhält man:

$$\Delta_{rs} = n_{rs} - n_{sr} = p_{rs} (n_r - n_s e^{-\Delta_{rs}U/kT}). \quad (11)$$

Δ_{rs} verschwindet also für beliebige Zustände r und s , wenn

$$\frac{n_r}{n_s} = e^{-\Delta_{rs}U/kT} \quad (12)$$

gilt, d.h. wenn die Anzahl der Systeme im Zustand r

$$n_r \propto e^{-U_r/kT} \quad (13)$$

ist. Nach unendlich vielen Schritten führt der Algorithmus also zu einem Gleichgewicht, in dem die Systeme des NVT-Ensembles die erwünschte Verteilung haben.

Der Beweis für die korrekte Konvergenz kann auch wahrscheinlichkeitstheoretisch geführt werden [31]. Ist das Gleichgewicht erst einmal erreicht, kann

der gewünschte Ensemble-Mittelwert nach Gl. (6) effizient berechnet werden. Es kann allerdings nicht vorausgesagt werden, nach wieviel Schritten der Metropolis-Algorithmus für ein spezielles System zum Gleichgewicht führt.

2.3 Simulation chiraler, flüssigkristalliner Phasen mit Hilfe des Lebwohl-Lasher-Modells

2.3.1 Intermolekulare Wechselwirkungen

Für die Simulation eines Vielteilchensystems ist die Bestimmung der Energie von entscheidender Bedeutung. Es gibt viele Modelle zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkristallen. Die einfachsten Modelle berücksichtigen entweder nur attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, wie zum Beispiel Gitter-Modelle, bei denen die Molekülzentren auf festen Gitterplätzen lokalisiert sind und über ein anisotropes Potential wechselwirken (Abb. 14a), oder nur repulsive Wechselwirkungen, wie zum Beispiel bei der Modellierung durch ein *hardcore*-Fluid, z.B. mittels Beschreibung der Moleküle als Rotationsellipsoide (Abb. 14b). Komplexere Modelle berücksichtigen sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen, die durch Ein-Zentren-Potentiale, z.B. dem Gay-Berne-Potential, oder durch Mehr-Zentren-Potentiale beschrieben werden. Potentiale, bei denen die Wechselwirkungen zwischen Molekülen als Summe einzelner Atom-Atom-Wechselwirkungen angesetzt werden (Abb. 14c), werden als atomistische Potentiale bezeichnet.

All diese Ansätze haben Vor- und Nachteile. Gittersimulationen erlauben aufgrund der starken Vereinfachungen die Behandlung recht großer Modellsysteme, vernachlässigen aber, ähnlich dem *hardcore*-Fluid, viele Aspekte realer Phasen. Modellsysteme aus Gay-Berne-Partikeln erlauben eine genauere Beschreibung von Vorgängen in flüssigkristallinen Phasen, da sie sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen beschreiben, sind jedoch auf Modellsysteme mittlerer Größe beschränkt und können nur qualitative Aussagen liefern, denn es existiert keine eindeutige Abbildungsvorschrift einer

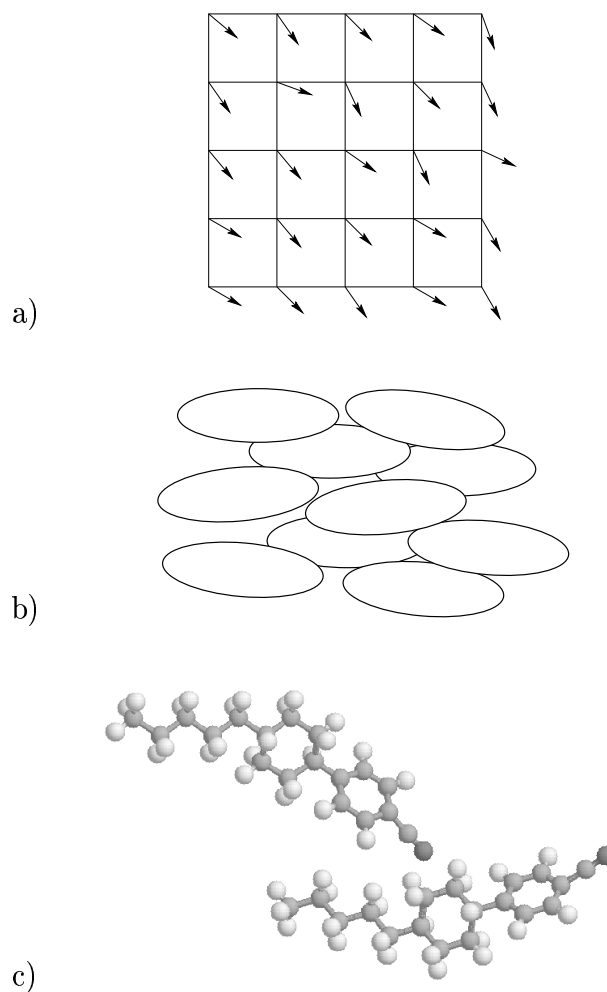


Abbildung 14: Modelle zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen in flüssigkristallinen Phasen.

Verbindung auf ein geeignetes Gay-Berne-Potential. Die Beschreibung durch Atom-Atom-Wechselwirkungen erfordert sehr viel Rechenzeit, es können daher nur kleinere Systeme behandelt werden. Allerdings ist eine genauere Beschreibung der Verhältnisse in einer realen flüssigkristallinen Phase zu erwarten als bei Gay-Berne-Partikeln, so daß dies eine bessere Reproduktion des Verhaltens realer Systeme erlaubt.

2.3.2 Intermolekulare, chirale Potentiale

Bereits 1959 haben Saupe *et al.* [51] ein intermolekulares Wechselwirkungspotential für Moleküle in einer nematischen Phase formuliert. Unter der Annahme, daß permanente Dipolmomente für die nematische Ordnung unwesentlich sind, erhielt man nach einer Multipolentwicklung mit anschließender Störungsrechnung 2. Ordnung einen Ausdruck für die Dipol-Dipol-Dispersionsenergie, der die bevorzugt parallele Anordnung der Moleküle erklärte.

Im Rahmen der Maier-Saupe-Theorie ergibt sich die Energie zweier benachbarter Moleküle i und j im Abstand R_{ij} dann (vergl. [55]) zu

$$V_{ij} = -J (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^2 . \quad (14)$$

Dabei bezeichnen \underline{a}_i und \underline{a}_j Einheitsvektoren in Richtung der Molekül-Längsachse und J eine Funktion des Molekülabstandes R_{ij} . Dieses Potential kann keine chiralen Phasen aufbauen, weil es bezüglich einer Spiegelung invariant ist. Die Beschreibung einkomponentiger, cholesterischer Phasen erfordert einen chiralen Term im Wechselwirkungspotential.

1971 hat Goossens [28] ein solches Potential durch eine Erweiterung der Maier-Saupe-Theorie abgeleitet. Er betrachtete bei der Multipolentwicklung der elektrostatischen Wechselwirkung zweier Moleküle auch Glieder höherer Ordnung und berücksichtigte so auch den Einfluß der Dipol-Quadrupol-Dispersionsenergie. Bei der Ableitung des Potentials betrachtete er Moleküle einer cholesterischen Phase, die innerhalb einer lokal nematischen Schicht nur vier verschiedene Orientierungen mit gleichem statistischen Gewicht einnehmen können.

1976 erweiterten van der Meer *et al.* [55] Goossens' Theorie, wobei weitere Glieder in der Multipolentwicklung berücksichtigt und eine rotationssymmetrische Verteilung der Moleküle um deren Längsachse angenommen wurden. Abweichend zu den zitierten Vorgängerarbeiten [51, 28] wird dort keine Taylorreihenentwicklung, sondern eine Binominalreihenentwicklung vorgenommen, bei der zunächst nur Terme berücksichtigt werden, die R_{ij}^{-1} bis

zur siebten Potenz enthalten. Zur Beschreibung wird dabei jeweils ein molekülfestes Koordinatensystem verwendet, dessen Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls liegt und dessen Achsen \underline{a}_i , \underline{b}_i und \underline{c}_i durch die Hauptachsen des Trägheitsmomenttensors des Moleküls bestimmt werden. Als Molekül-Längsachse wird dabei die Achse zum größten Eigenwert festgelegt und mit \underline{a}_i bezeichnet. Die Orientierungsverteilungsfunktion der Moleküle ist im Rahmen der angewandten Näherung also nur eine Funktion von \underline{a}_i , weshalb \underline{a}_i als Moleküldirektor bezeichnet wurde.

Die Dispersionsenergie zwischen zwei Molekülen kann daher über alle Orientierungen der molekülfesten Koordinatensysteme gemittelt werden, die die gleiche Richtung des Moleküldirektors aufweisen. Für die Wechselwirkung zweier Moleküle ergibt sich so

$$\begin{aligned} V_{ij} = & -J_{ij}^{(1)} - J_{ij}^{(2)} (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij})^2 - J_{ji}^{(2)} (\underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij})^2 \\ & - J_{ij} [(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) - 3 (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij}) (\underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij})]^2 \\ & - K_{ij} [(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) - 3 (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij}) (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij})] (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij}) , \end{aligned} \quad (15)$$

wobei die Parameter J_{ij} , $J_{ij}^{(1)}$, $J_{ij}^{(2)}$ und K_{ij} von R_{ij} abhängen. \underline{u}_{ij} ist dabei der Einheitsvektor parallel zum Verbindungsvektor der Moleküle i und j . In diesem Potential (Gl. (15)) entspricht der Term

$$- J_{ij} [(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) - 3 (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij}) (\underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij})]^2 , \quad (16)$$

der Dipol-Dipol-Dispersionsenergie aus der Maier-Saupe-Theorie, der eine parallele Anordnung der Moleküle begünstigt. Der Term

$$- K_{ij} [(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) - 3 (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij}) (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_{ij})] (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij}) , \quad (17)$$

ist für eine gegenseitige Verdrillung der Moleküle und damit für das Entstehen einer cholesterischen Phase verantwortlich.

Im Rahmen einer Meanfield-Näherung kann man daraus einen Ausdruck für die freie Energie pro Molekül in einer cholesterischen Phase als Funktion

der Wellenzahl q und damit der Helixganghöhe $p = \frac{2\pi}{q}$ ableiten [55]. Dieser Ausdruck weist ein Minimum bei

$$q = \frac{21}{22} \frac{K}{JR} \quad (18)$$

auf, wobei R der mittlere intermolekulare Abstand, J und K die entsprechenden Werte für J_{ij} und K_{ij} bei $R_{ij} = R$ sind. Damit ist die Helixganghöhe, unter der Annahme eines von der Temperatur unabhängigen mittleren intermolekularen Abstandes R_{ij} , insbesondere unabhängig von der Temperatur.

Experimentell wird jedoch fast immer eine Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe gefunden. Dies erfordert nach van der Meer *et al.* die Einbeziehung von Termen höherer Ordnung bei der Multipolentwicklung.

Dazu wird zunächst das Wechselwirkungspotential Gl. (15) zu

$$V_{ij} = -J (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^2 - K (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij}) \quad (19)$$

vereinfacht. Dieser Ausdruck führt bei gleicher Behandlung des Problems zu den gleichen thermodynamischen Eigenschaften, wie unter Verwendung von Gl. (15). Unter Verwendung der Polarkoordinaten (ϕ, θ, r) läßt sich Gl. (19) mit einem parallel zur z-Achse des raumfesten Koordinatensystem gewählten \underline{u}_{ij} umschreiben in

$$\begin{aligned} V_{ij} = & -J [\cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos (\phi_j - \phi_i)] \\ & \times [\cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos (\phi_j - \phi_i - A)] \end{aligned} \quad (20)$$

mit $|A| = \left| \frac{K}{J} \right| \ll 1$. Dabei werden mit ϕ_i und ϕ_j die Richtungswinkel und mit θ_i und θ_j die Azimuthwinkel der Moleküle i und j bezeichnet. Das Potential ist symmetrisch bezüglich $(\phi_j - \phi_i = \frac{1}{2}A)$. Dabei ergibt sich das Minimum der freien Energie pro Molekül zu

$$q = \frac{A}{2R} = \frac{K}{2JR} \quad (21)$$

und unterscheidet sich damit von Gl. (18) nur durch einen konstanten Faktor.

Um nun eine Temperaturabhängigkeit von q zu erhalten, müssen zusätzliche, asymmetrische Terme zu Gl. (19) hinzugefügt werden. Nach van der Meer *et al.* bieten sich dabei die Terme $(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^4$ und $(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^3 (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij})$ an. Diese Terme haben folgende Eigenschaften:

- Sie sind invariant bezüglich einer Inversion von \underline{a}_i oder \underline{a}_j , spiegeln also die Kopf-Schwanz-Symmetrie der Orientierungsverteilungsfunktion der Moleküle wider.
- Die „nematischen“ Terme sind deshalb auf die Form $(\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^{2n}$ mit ganzzahligem n beschränkt sind,
- Die „cholesterischen“ Terme verschwinden bei vorgegebenen \underline{a}_i und \underline{a}_j bei $\underline{u}_{ij} \parallel \underline{a}_i$ und werden bei $\underline{u}_{ij} \perp \underline{a}_i$ maximal.

Insgesamt ergibt sich für das Wechselwirkungspotential zwischen zwei chiralen Molekülen

$$V_{ij} = -J_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^2 - K_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij}) - L_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^4 - M_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^3 (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij}) \quad (22)$$

wobei J_{ij} , K_{ij} , L_{ij} und M_{ij} von R_{ij} abhängige Parameter sind. Der in der Meanfield-Näherung erhaltene Ausdruck für die freie Energie pro Molekül weist für dieses Potential ein Minimum bei Vorliegen einer cholesterischen Phase mit

$$q = \frac{1}{R} \left[\frac{7K - 3M - 4Mx^2}{14J + 12L + 16x^2} \right] \quad (23)$$

auf, mit $x = \frac{\overline{P}_4}{\overline{P}_2}$, dem Verhältnis der Ordnungsparameter. P_i mit $i = 2, 4$ bezeichnet die Legendre-Polynome zweiter und vierter Ordnung und \overline{P}_i mit $i = 2, 4$ die Ordnungsparameter in der Meanfield-Näherung. Damit ist q wegen der Temperaturabhängigkeit des Quotienten von \overline{P}_2 und \overline{P}_4 selbst indirekt eine Funktion der Temperatur.

2.3.3 Das Lebwohl-Lasher-Modell

In zwei 1972 veröffentlichten Artikeln untersuchten P. A. Lebwohl und G. Lasher [42, 41] den Phasenübergang nematisch-isotrop für calamitische Flüssigkristalle mittels Computersimulationen. Maier und Saupe [51] hatten dieses Problem bereits in der Meanfield-Näherung behandelt. Allerdings vernachlässigten sie bei der Bestimmung des mittleren Feldes die Nahordnung in der flüssigkristallinen Phase [41]. Maier und Saupe wiesen in [52] darauf hin, daß die Nahordnung in ihrer Theorie dadurch berücksichtigt werden könnte, daß die Moleküldirektoren als lokale Direktoren interpretiert werden, die die Ausrichtung mehrerer benachbarter Moleküle beschreiben.

In [41] diskutiert Lasher eine verbesserte Behandlung dieser Theorie, bei der die Meanfield-Näherung durch eine Monte-Carlo-Simulation umgangen wird. Die flüssigkristalline Phase dabei durch ein primitiv kubisches Gitter von lokalen Direktoren modelliert, wobei die Wahl des Gittertyps nur unwesentlichen Einfluß auf die qualitativen Eigenschaften des Modellsystems hat [41]. Die möglichen Ausrichtungen der lokalen Direktoren werden dort zusätzlich auf die Flächennormalen eines Dodekaeders begrenzt und die Wechselwirkungen der lokalen Direktoren auf die sechs nächsten Nachbarn (Abb. 15) beschränkt. Die Gesamtenergie des Systems wurde nach Maier und Saupe [52] als Summe der Wechselwirkungen gemäß

$$E = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} P_2(\cos \theta_{ij}) \quad (24)$$

angesetzt. Dabei bezeichnet ϵ die maximale Wechselwirkung zwischen zwei lokalen Direktoren i und j , θ_{ij} den Winkel zwischen diesen. $\sum_{\langle ij \rangle}$ deutet die Summation über eine geeignete Indexmenge an, wobei hier nur die nächsten Nachbarn eines Moleküls berücksichtigt werden.

Lebwohl und Lasher untersuchten dann in [42] das gleiche Modell, wobei die Ausrichtung der Direktoren keiner Beschränkung mehr unterlag. Sie sprechen dort aber, abweichend zu [41], von Molekülen, nicht von lokalen Direktoren. Diese haben jedoch wie zuvor keinerlei Freiheitsgrade der Translation.

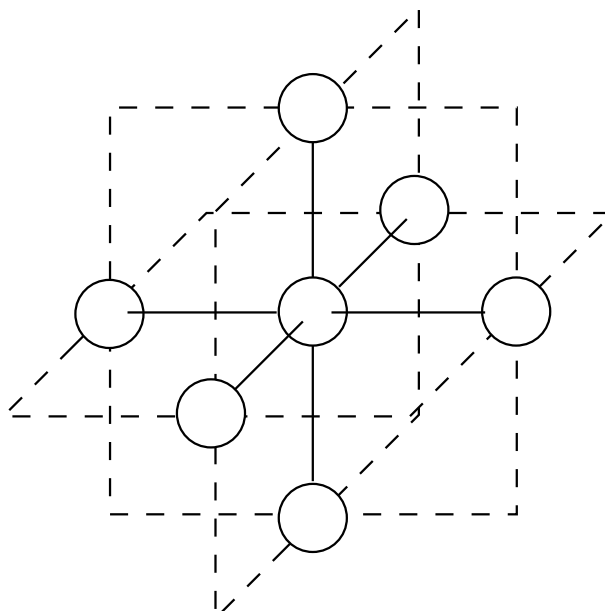


Abbildung 15: Nächste Nachbarn in einem primitiv kubischen Gitter

Um eine flüssigkristalline Phase ohne Einfluß der begrenzenden Flächen zu simulieren, werden in [42] periodische Randbedingungen (*periodic boundary conditions*) gewählt (Abb. 16). Dabei wird das zu modellierende System zunächst durch ein Modellsystem beschrieben, das nur einen kleinen Ausschnitt einer flüssigkristallinen Phase erfasst. Da dieses Modellsystem im Verlauf der Computersimulation verändert wird, wird es auch Simulationsbox genannt. Der Übergang zur Beschreibung der flüssigkristallinen Phase wird durch periodische Kopien der Simulationsbox erreicht.

Lebwohl und Lasher behandelten dieses Modellsystem mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen nach dem Standard-Metropolis-Algorithmus [63]. Sie verglichen dabei die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für das Modellsystem bei eingeschränkter und freier Rotation mit den Ergebnissen der Meanfield-Näherung [52]. Sie stellten fest, daß alle drei Methoden das Verhalten des Systems beim Phasenübergang qualitativ korrekt beschreiben.

Flüssigkristalline Phasen achiraler Moleküle sind in zahlreichen Veröffentlichungen mit Hilfe des Lebwohl-Lasher-Modells untersucht worden. Insbeson-

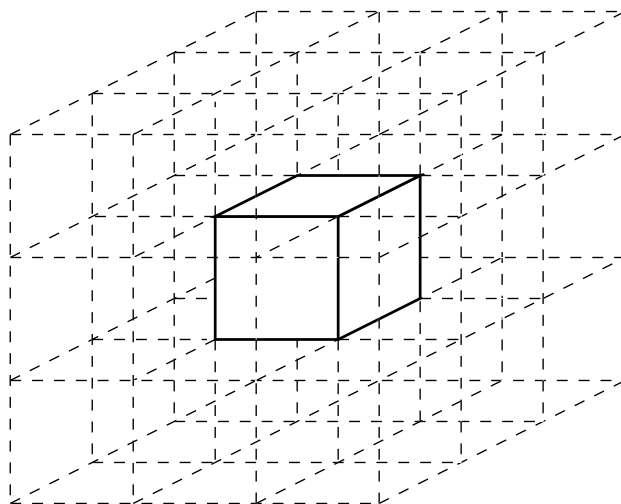


Abbildung 16: Periodische Randbedingungen; die eigentliche Simulationsbox mit ihren 26 benachbarten Kopien.

dere der Phasenübergang von einer nematischen zu einer isotropen Phase ist eingehend untersucht worden [19, 49, 88]. Ebenso wurde unter Verwendung des Lebwohl-Lasher-Modells der Einfluß eines magnetischen Feldes auf eine nematische Phase bestimmt [50, 4].

Auch flüssigkristalline Phasen chiraler Moleküle sind mit einem modifizierten Lebwohl-Lasher-Modell simuliert worden [48, 72, 73], das im folgenden als chirales Lebwohl-Lasher-Modell bezeichnet wird. Weil das Potential nach Gl. (24), wie in Abschnitt 2.3.2 begründet, keine chiralen Phasen aufbauen kann, wird in [48, 72, 73] das von van der Meer *et al.* [55] abgeleitete Potential (Gl. (19)) verwendet. Treten bei der Simulation cholesterische Phasen auf, können die von Lebwohl und Lasher verwendeten periodischen Randbedingungen nur noch bedingt verwendet werden, um die Gleichgewichtshelix zu bestimmen. Analog zur Situation im Cano-Keil (Abb. 6) kann sich dann nur bei bestimmten Systemgrößen eine Helix ausbilden, die im Vergleich zur Gleichgewichtshelix weder gestaucht noch gestreckt ist. Zur Bestimmung der Gleichgewichtshelixganghöhe führen Luckhurst *et al.* [50] eine helikale Koordinatentransformation durch, so daß eine cholesterische Phase ersatzweise durch eine nematische Phase beschrieben wird, bei deren Simulation dann

periodische Randbedingungen verwendet werden können. Saha *et al.* [72, 73] begegnen diesem Problem durch die Einführung von zusätzlichen Schichten parallel geordneter Moleküle auf zwei gegenüberliegenden Seiten der Simulationsbox, die während der Simulation abhängig von der sich ausbildenden Konfiguration gegeneinander verdrillt werden. Häufig werden bei der Simulation cholesterischer Phasen, unter Verwendung anderer Modelle zur Beschreibung der Molekülwechselwirkungen, verdrillte Randbedingungen (*twisted boundary conditions*) angewendet [60]. Dabei wird die Simulationsbox nicht in allen Richtungen periodisch mit Bildern umgeben, sondern Schichten von Bildern der Simulationsbox durch Anwendung periodischer Randbedingungen in zwei Richtungen erzeugt, die dann gegeneinander verdrillt werden (Abb. 17).

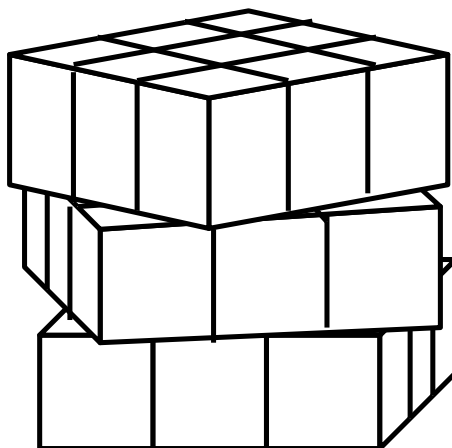


Abbildung 17: Schematische Darstellung der verdrillten Randbedingungen (*twisted boundary conditions*) nach [60].

3 Eigene Arbeiten

3.1 Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe cholesterischer Phasen

Für eine nematische Phase ist die Abwesenheit einer Positionsfernordnung und das Bestehen einer Orientierungsfernordnung charakteristisch. Die Moleküle sind in einer nematischen Phase bestrebt, sich parallel zu einer gemeinsamen Achse auszurichten, die Direktor \underline{n} genannt wird. In einer cholesterischen Phase ist die Anordnung der Moleküle lokal ähnlich, die Richtung des lokalen Direktors ändert sich jedoch entlang einer ausgewählten, raumfesten Achse auf helikale Weise. Der Abstand, über den eine Drehung um 360° erfolgt, bezeichnet man als Helixganghöhe. Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß sich die Ganghöhe als Funktion der Temperatur ändert [21].

Es existieren verschiedene statistische Theorien zur Beschreibung einer cholesterischen Phase aus uniaxialen [38, 45, 44, 55] und biaxialen [87], chiralen Molekülen. Die cholesterische Phase ist jedoch nur in wenigen Arbeiten Gegenstand von Computersimulationen gewesen. Die ersten Simulationen cholesterischer Phasen wurden von Tsykalo *et al.* [80, 81] unter Verwendung des Berne-Pechukas-Potentiales [5] durchgeführt, das um einen additiven, chiralen Term erweitert wurde. Memmer *et al.* [59, 60] verwendeten Gay-Berne-Potentiale, die ebenfalls durch einen additiven, chiralen Term modifiziert wurden [25], zur detaillierten Untersuchung der Temperatur-Chiralitätsparameter-Ebene des Phasendiagrammes. Yoneya und Berendsen untersuchten mittels eines atomistischen Potentials ein System von (+) - 4 - (2'' - Methyl - buthyl) - 4' - cyano - biphenyl unter verdrillten Randbedingungen (*twisted boundary conditions*) [86]. In diesen Untersuchungen konnte zwar für die jeweiligen Modellsysteme die cholesterische Phase simuliert, jedoch nicht die Gleichgewichtshelixganghöhe oder gar deren Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden.

In der neueren Literatur wurden cholesterische Phasen mittels zwei- [10] und dreidimensionaler [48, 72] Gittersysteme chiraler Moleküle untersucht, wo-

bei die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen über Gl. (19) beschrieben wurden. Dabei stellten Saha *et al.* [72] eine Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe fest. Dieses Resultat steht im Gegensatz zum Ergebnis von Meanfield-Rechnungen (Gl. (21)) und ist möglicherweise auf unzureichende Equilibrierung des Systems zurückzuführen, wie Saha *et al.* [73] in einem Folgeartikel einräumen. Erst Luckhurst *et al.* [48] konnten bei der Behandlung des gleichen Systems eine Temperaturunabhängigkeit der Helixganghöhe nachweisen und eine analytische Gleichung für die Helixganghöhe als Funktion der Potentialparameter herleiten.

Im Rahmen der Meanfield-Näherung wurde erst bei der Verwendung eines Wechselwirkungspotentials, das Terme höherer Ordnung berücksichtigt (Gl. (22)),

$$V_{ij} = -J_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^2 - K_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j) (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij}) \quad (22)$$

$$-L_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^4 - M_{ij} (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^3 (\underline{a}_i \times \underline{a}_j \cdot \underline{u}_{ij})$$

eine Abhängigkeit der Helixganghöhe von der Temperatur gefunden. In diesem Abschnitt sollen Rechnungen vorgestellt werden, die dieses Verhalten mittels Monte-Carlo-Simulationen untersuchen.

3.1.1 Das Modellsystem

Lebwohl und Lasher [42] folgend wurde ein primitiv kubisches Gitter von Molekülen als Modellsystem gewählt. Die von Luckhurst *et al.* in [48] verwendete Beschränkung der Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle auf Orientierungen parallel zur xy -Ebene wurde beibehalten. Damit kann sich eine cholesterische Phase nur so ausbilden, daß die Helixachse parallel zur z -Achse des Koordinatensystems orientiert ist, in dem das Modellsystem beschrieben wird, d.h. die lokalen Direktoren sind auf Orientierungen senkrecht zur Helixachse beschränkt. Es wurden nur Wechselwirkungen mit den sechs nächsten Nachbarn (*nearest neighbours*) berücksichtigt, d.h. mit vier horizontalen Nachbarn innerhalb derselben Schicht und zwei vertikalen Nachbarn entlang

der z-Achse (Abb. 15 in Abschnitt 2.3.3). Unter den gegebenen Einschränkungen können die Wechselwirkungen eines Moleküles i mit einem vertikal benachbarten Molekül j als

$$V_{ij}^v = -J \cos^2 \alpha_{ij} - K u_{ij}^z \cos \alpha_{ij} \sin \alpha_{ij} - L \cos^4 \alpha_{ij} - M u_{ij}^z \cos^3 \alpha_{ij} \sin \alpha_{ij} \quad (25)$$

und mit einem horizontal benachbarten Molekül j als

$$V_{ij}^h = -J (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^2 - L (\underline{a}_i \cdot \underline{a}_j)^4 = -J \cos^2 \alpha_{ij} - L \cos^4 \alpha_{ij} \quad (26)$$

formuliert werden. Dabei bezeichnet α_{ij} den Winkel zwischen den Einheitsvektoren \underline{a}_i und \underline{a}_j und u_{ij}^z die z-Komponente des zum Verbindungsvektor der Molekülschwerpunkte kollinearen Einheitsvektors \underline{u}_{ij} .

Dieses System wurde mit Parametersätzen $J = 1, K = 1, L = 0, M = 0$ und $J = 1, K = 1, L = 1, M = 1$ untersucht, wobei Gitter der Größe $8 \times 8 \times 8$, $12 \times 12 \times 12$ und $16 \times 16 \times 16$ verwendet wurden. Vereinfachend werden diese Systeme im folgenden als (J, K, L, M) -Systeme bezeichnet, d.h. als $(1, 1, 0, 0)$ -System und $(1, 1, 1, 1)$ -System.

Das $(1, 1, 0, 0)$ -System wurde bereits von Luckhurst *et al.* [48] behandelt und erlaubt wegen des harmonischen Charakters der Wechselwirkungen eine analytische Behandlung mit Hilfe einer helikalen Koordinatentransformation, die für das komplexere $(1, 1, 1, 1)$ -System, das anharmonische Terme enthält, nicht zur Herleitung eines funktionalen Zusammenhanges zwischen Helixganghöhe und Potentialparametern führt. Luckhurst *et al.* erhielten dabei

$$|\underline{q}| = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{K}{J} \right) \quad (27)$$

für den Wellenvektor \underline{q} , mit $|K/J| \ll 1$ folgt daraus

$$|\underline{q}| \approx \frac{1}{2} \frac{K}{J}. \quad (28)$$

Mit den gewählten Parametern $J = 1$ und $K = 1$ ergibt sich so für das

(1,1,0,0)-System mit

$$p_0 = \frac{2\pi}{|q|} \quad (29)$$

eine Gleichgewichtshelixganhöhe von $p_0 = 16$.

In Gittersystemen ist die Einheit der Ganghöhe kein Streckenmaß, sondern sie gibt die Anzahl der Schichten an, die notwendig ist, um eine Richtungsänderung des lokalen Direktors von 2π zu realisieren.

Für die hier behandelten (1,1,0,0)-Systeme mit einer Schichtanzahl l_z von 8 und 16 folgt daher, daß Helixsegmente der Länge $\frac{1}{2}p_0$ und p_0 exakt in die Simulationsbox passen, und sich deshalb selbst bei periodischen Randbedingungen ausbilden können. Eine Schichtanzahl $l_z = 12$ entspricht einer Helix der Länge $\frac{3}{4}p_0$, die sich unter periodischen Randbedingungen nicht ausbilden kann, weil dies diskontinuierliche Änderungen des Orientierungsverhaltens an den Grenzen der Simulationsbox implizieren würde. Es sind also geeignetere Randbedingungen erforderlich, die der helikalen Struktur cholesterischer Phasen Rechnung tragen.

3.1.2 Randbedingungen

Saslow *et al.* haben in [12, 74] eingehend die Nachteile der Anwendung periodischer Randbedingungen bei der Simulation von Systemen diskutiert, die mit einer vorgegebenen Boxgröße unvereinbare Gleichgewichtsstrukturen aufweisen. Bei einer cholesterischen Phase muß ein ganzzahliges Vielfaches der halben Ganghöhe der Gleichgewichtshelix in die Simulationsbox passen, um die Gleichgewichtsstruktur unter periodischen Randbedingungen simulieren zu können. Bei einem Gittersystem mit den oben beschriebenen Eigenschaften kann sich eine cholesterische Phase nur so ausbilden, daß die Helixachse parallel zur z-Achse des Koordinatensystems ist und das Helixsegment aus l_z Schichten besteht. Unter periodischen Randbedingungen sind deshalb nur Helixganhöhen von $p = \frac{2l_z}{n}$ mit $n \in \mathbb{N}$ möglich. In Simulationsboxen, die dieser Bedingung nicht genügen, kann sich nicht die Gleichgewichtshelix aus-

bilden, sondern nur gestauchte oder gestreckte Helizes. Diese Situation ähnelt der in einem Cano-Keil (Abb. 6).

Die Deformation der Helix zieht eine Änderung der inneren Energie nach sich, die sogar zur Ausbildung anderer Phasen führen kann, wie Memmer *et al.* in [59] bei der Behandlung eines Gay-Berne-Fluids diskutieren. Zur Bestimmung der Gleichgewichtshelixganghöhe könnte dann z.B. eine Serie von Simulationen herangezogen werden, bei der die Boxgröße variiert wird. Durch dieses Verfahren kann die mögliche Ganghöhe aber nur diskontinuierlich geändert werden. Die Verwendung von verdrillten Randbedingungen (*twisted boundary conditions*) ermöglicht es, diese Probleme teilweise auszuräumen. Es ist aber immer noch eine Serie von Simulationen nötig, um den Verdrillungswinkel zu bestimmen, der die Einstellung der Gleichgewichtshelix ermöglicht. Saslow *et al.* führten aus diesem Grunde selbstbestimmte Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) ein, die es dem System ermöglichen, den benötigten Verdrillungswinkel Φ selbst einzustellen. Dabei unterscheiden sich diese Randbedingungen von den verdrillten Randbedingungen dadurch, daß der Verdrillungswinkel Φ nicht während der Rechnung konstant gehalten wird, sondern durch einen zusätzlichen, kollektiven Monte-Carlo-Schritt verändert werden kann. Damit kann sich die Gleichgewichtshelixganghöhe über einen passenden Wert für den Verdrillungswinkel als Funktion der Potentialparameter und der Temperatur einstellen.

3.1.3 Simulationsaufbau

Das (1,1,0,0)- und (1,1,1,1)-System wurden mit Hilfe einer kubischen Simulationsbox der Größen $8 \times 8 \times 8$, $12 \times 12 \times 12$ und $16 \times 16 \times 16$ mit dem Standard Metropolis-Algorithmus unter selbstbestimmten Randbedingungen untersucht. Dabei wurde als Verdrillungsachse die z-Achse des laborfesten Koordinatensystems gewählt, in dem das System beschrieben wurde. Die Schichten wurden in Richtung der positiven z-Achse numeriert. Die umgebenden Kopien der Simulationsbox in z-Richtung wurden durch eine entsprechende Translation gebildet, der eine Rotation der Orientierungen der Teilchen um die z-Achse um den Winkel Φ folgte (Abb. 18a). In Richtung

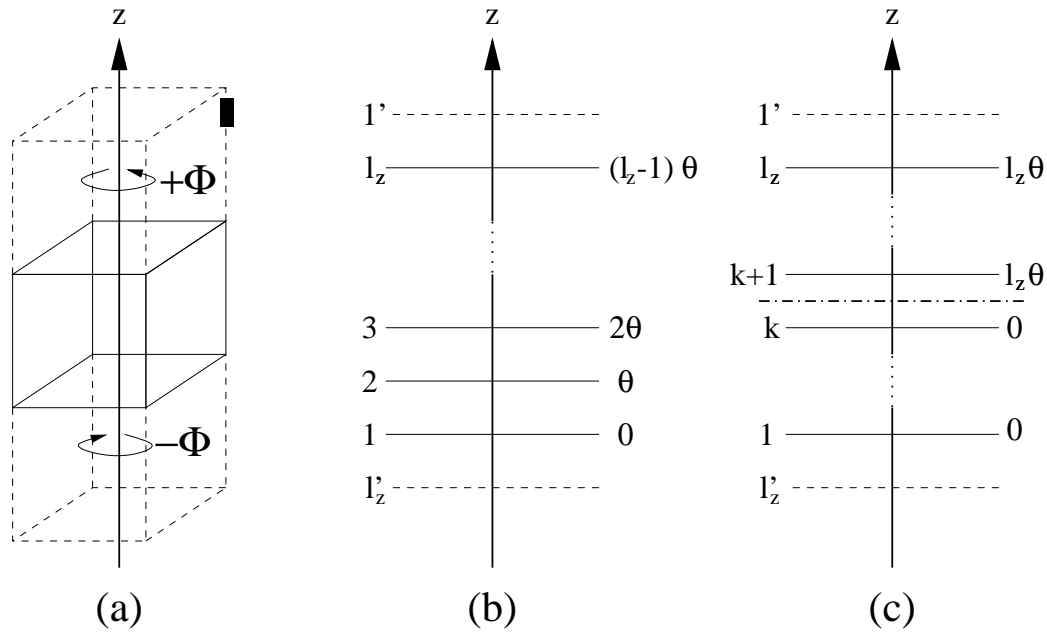


Abbildung 18: Selbstbestimmte Randbedingungen: (a) Zur Vorzeichendefinition der Verdrillungswinkel, (b) kontinuierliche Verdrillung des Systems nach dem *spiral-ling*-Algorithmus, (c) segmentweise Verdrillung des Systems nach dem modifizierten Algorithmus. In (b) und (c) ist links die Schichtnummer und rechts der davon abhängige Verdrillungswinkel angegeben, um den in einem kollektiven Monte-Carlo-Schritt die Orientierungen aller Teilchen dieser Schicht gedreht werden.

der x- und y-Achse des laborfesten Koordinatensystems war die Simulationsbox von periodischen Kopien umgeben, die durch Translation entlang der entsprechenden Achse entstanden. Eine neue Testkonfiguration wurde durch Drehung eines zufällig gewählten Teilchens um den zufällig gewählten Winkel $\varphi = (\xi - 0.5)\varphi_0$ um die z-Achse erstellt, wobei ξ eine gleichverteilte Zufallsgröße aus $[0, 1]$ ist. φ_0 wurde während der Simulation variiert, um eine Akzeptanz von 0.5 zu erzielen. Jede Testkonfiguration wurde nach dem Metropolis-Algorithmus akzeptiert oder abgelehnt.

Ein Cycle bestand aus N Monte-Carlo-Schritten der eben beschriebenen Art, wobei N die Zahl der im System vorhandenen Moleküle bezeichnet, gefolgt von einem kollektiven Monte-Carlo-Schritt, bei dem der Verdrillungswinkel Φ gemäß $\Phi_{neu} = \Phi_{alt} + l_z\theta$ verändert wurde. θ wurde gemäß $\theta = (\xi - 0.5)\theta_0$

zufällig bestimmt, wobei θ_0 wieder während der Simulation so variiert wurde, daß die gewünschte Akzeptanz von 0.5 erreicht wurde. Zur Modifikation des Verdrillungswinkels Φ wurden zwei verschiedene Algorithmen verwendet.

Der *spiralling*-Algorithmus wurde von Saslow *et al.* [74] eingeführt. Danach werden alle Teilchen (Abb. 18b) des Systems um die z-Achse um einen Winkel φ_l gedreht, der gemäß $\varphi_l = (l - 1)\theta$ eine Funktion der Schichtnummer $l \in \{1, 2, \dots, l_z\}$ ist, d.h. der Wellenvektor \underline{q} wird über eine kontinuierliche Verdrillung der gesamten Phase verändert. Dies bringt jedoch Nachteile mit sich: Die Orientierungsänderungen der Teilchen sind helikal gekoppelt, und zur Bestimmung der Gesamtenergie der Testkonfiguration müssen die Wechselwirkungen V_{ij}^v mit allen benachbarten Teilchen neu berechnet werden.

Um diese helikale Koppelung und die große Zahl neu zu berechnender Wechselwirkungen zu vermeiden, wurde der *spiralling*-Algorithmus modifiziert. Nach dem neuen Algorithmus wird nur noch ein Teil der Moleküle um die z-Achse des laborfesten Koordinatensystems gedreht. Zunächst wird dazu eine ganzzahlige, gleichverteilte Zufallszahl k aus dem Intervall $[1, l_z]$ bestimmt, die als Nummer der Schicht interpretiert wird, die das zu drehende Segment vom Gesamtsystem abteilt. Alle Moleküle der Schichten $l > k$ werden dann um den Winkel $\varphi_l = l_z\theta$ um die z-Achse rotiert. Zur Berechnung der Gesamtenergie der Testkonfiguration müssen bei Systemen mit planar eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten der Moleküle nur die Wechselwirkungen V_{ij}^v zwischen benachbarten Molekülen der k -ten und $(k + 1)$ -ten Schicht berechnet werden.

Die Simulationen für die untersuchten Systeme wurden bei der höchsten Temperatur begonnen. Als Startkonfiguration wurde dazu eine isotrope Konfiguration mit periodischen Randbedingungen ($\Phi = 0$) gewählt, bei der die einzelnen Teilchen eine zufällige Orientierung aufwiesen, deren Moleküldirektoren aber parallel zur xy-Ebene orientiert waren. In den folgenden Simulationen wurde die Temperatur schrittweise erniedrigt, wobei als Startkonfiguration die Endkonfiguration der vorherigen Simulation und deren Endwert des Verdrillungswinkels als Startwert für Φ benutzt wurde. Zur Variation des Verdrillungswinkels Φ wurde als Standardalgorithmus der *spiralling*-Algorithmus

verwendet. Jede Simulation bestand aus einem Equilibrierungslauf und einem Produktionslauf von jeweils 40.000 Cycles. Bei Temperaturen in der Nähe des Phasenüberganges wurden Equilibrierungs- und Produktionsläufe von 80.000 Cycles verwendet.

Zum Vergleich des *spiralling*-Algorithmus' mit dem modifizierten Algorithmus wurden für das $16 \times 16 \times 16$ System unter Verwendung der beiden Algorithmen zwei unabhängige Simulationen durchgeführt. Sowohl Equilibrierungs- als auch Produktionslauf erstreckten sich dabei über 80.000 Cycles.

Zur Beschreibung der Simulation werden im folgenden reduzierte Größen [1, 31] verwendet: Die reduzierte Temperatur

$$T^* = \frac{k_B T}{J}, \quad (30)$$

die reduzierte Gesamtenergie pro Teilchen

$$\langle U^* \rangle = \frac{\langle U \rangle}{NJ}, \quad (31)$$

und die reduzierte Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_v^* = \frac{C_v}{k_B}. \quad (32)$$

Dabei bezeichnen k_B die Boltzmannkonstante, J den verwendeten Potentialparameter aus Gl. (22) und N die Anzahl der Teilchen. Die reduzierte Wärmekapazität C_v^* wird dabei über die Fluktuation der reduzierten Gesamtenergie U^* pro Teilchen berechnet:

$$C_v^* = \frac{\langle U^{*2} \rangle - \langle U^* \rangle^2}{T^{*2}}. \quad (33)$$

Für jede Schicht wurden die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle_l$ und $\langle P_4^{sch} \rangle_l$ aller zu einer Schicht l gehörenden Teilchen gemäß [47] berechnet. Dabei bezeichnet

P_m das Legendrepolynom m -ter Ordnung, d.h.

$$P_2(x) = \frac{3x^2 - 1}{2} \quad (34)$$

und

$$P_4(x) = \frac{35x^4 - 30x^2 + 3}{8} . \quad (35)$$

Der Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle_l$ der Schicht l ist durch das Ensemblemittel

$$\langle P_2^{sch} \rangle_l = \langle P_2(\underline{a}_i \cdot \underline{n}_l) \rangle \quad (36)$$

beschrieben, wobei sich die Mittelung über alle Moleküldirektoren \underline{a}_i der Schicht l erstreckt. Dabei ist \underline{n}_l der lokale Direktor aller Moleküle in einer Schicht l , der als Eigenvektor zum größten Eigenwert des Tensors zweiter Stufe \underline{Q}_l , mit

$$\underline{Q}_l = \frac{1}{l_z^2} \begin{pmatrix} \sum_i a_i^x a_i^x & \sum_i a_i^x a_i^y & 0 \\ \sum_i a_i^x a_i^y & \sum_i a_i^y a_i^y & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (37)$$

definiert ist. Die Summation erstreckt sich dabei über alle Moleküldirektoren \underline{a}_i der Schicht l , und a_i^x , a_i^y und a_i^z bezeichnen die x-, y- und z-Koordinaten der Moleküldirektoren \underline{a}_i im laborfesten Koordinatensystem. Der Ordnungsparameter $\langle P_4^{sch} \rangle_l$ ist analog definiert:

$$\langle P_4^{sch} \rangle_l = \langle P_4(\underline{a}_i \cdot \underline{n}_l) \rangle . \quad (38)$$

Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ des Gesamtsystems sind dann über die Ordnungsparameter der einzelnen Schichten gemäß

$$\langle P_2^{sch} \rangle = \frac{1}{l_z} \sum_{l=1}^{l_z} \langle P_2^{sch} \rangle_l \quad (39)$$

und

$$\langle P_4^{sch} \rangle = \frac{1}{l_z} \sum_{l=1}^{l_z} \langle P_4^{sch} \rangle_l \quad (40)$$

definiert. Der Mittelwert über die Winkel $\Delta\alpha_l = \angle \underline{n}_l, \underline{n}_{l+1}$ zwischen den lokalen Direktoren der Schicht l und der Schicht $l+1$ bestimmt den Wellenvektor:

$$|\underline{q}| = \langle \Delta\alpha \rangle = \frac{1}{l_z - 1} \sum_{l=1}^{l_z-1} \Delta\alpha_l. \quad (41)$$

Die Ganghöhe p der cholesterischen Phase ist damit durch

$$p = \frac{2\pi}{\langle \Delta\alpha \rangle} \quad (42)$$

gegeben.

Alle Observablen wurden nach jedem Cycle bestimmt und über den Produktionslauf gemittelt. Der Produktionslauf wurde in Trajektoriensegmente der Länge 1.000 Cycles aufgeteilt und die Streuung der Mittelwerte dieser Segmente um die Mittelwerte über den gesamten Produktionslauf wurde zur Bestimmung der Fehler der Observablen herangezogen. Zusätzlich wurden von einigen ausgewählten Observablen Histogramme angefertigt. Dazu wurde ein weiterer, unabhängiger Produktionslauf von 10.000 Cycles an die Simulation angeschlossen, während dessen diese Observablen nach jedem Cycle ausgewertet wurden.

Die longitudinale Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion zweiter Ordnung

$$g_2(\Delta l) = \langle P_2(\cos \beta_{ij}(\Delta l)) \rangle \quad (43)$$

wurde analog zu [59] berechnet, um Orientierungskorrelationen entlang der Helixachse in Abhängigkeit des Abstandes zu untersuchen. Dabei bezeichnet $\beta_{ij}(\Delta l)$ den Winkel der Moleküldirektoren \underline{a}_i und \underline{a}_j zweier Teilchen i und j , deren Schichtnummern sich um Δl unterscheiden. Diese Größe wurde während des zusätzlichen Produktionslauf von 10.000 Cycles anhand von 1.000

ausgewählten Konfigurationen berechnet worden.

3.1.4 Ergebnisse

3.1.4.1 Simulation des (1,1,0,0)-Systems

Die Energie $\langle U^* \rangle$ ist in Abb. 19 in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei untersuchten Systemgrößen dargestellt. Die Energie zeigt nur eine schwache Abhängigkeit von der Systemgröße und ändert sich kontinuierlich mit der Temperatur. Die Änderung des Krümmungsverhalten zeigt dabei einen Phasenübergang an. Die Darstellung der Wärmekapazitäten C_v^* als Funktion der Temperatur T^* (Abb. 20) erlaubt eine Bestimmung der Umwandlungstemperatur. C_v^* zeigt eine Abhängigkeit von der Systemgröße, für größere Systeme findet man einen größeren Wert für C_v^* . Die Umwandlungstemperatur kann aus der Lage der Maxima bestimmt werden, die annähernd unabhängig von der Systemgröße bei $T^* = 1.22$ liegen. Der Wärmekapazitätsgraph ist asymmetrisch zur Umwandlungstemperatur, die Steigung ist bei Temperaturen oberhalb des Phasenumwandlungstemperatur wesentlich größer als bei Temperaturen unterhalb dieser.

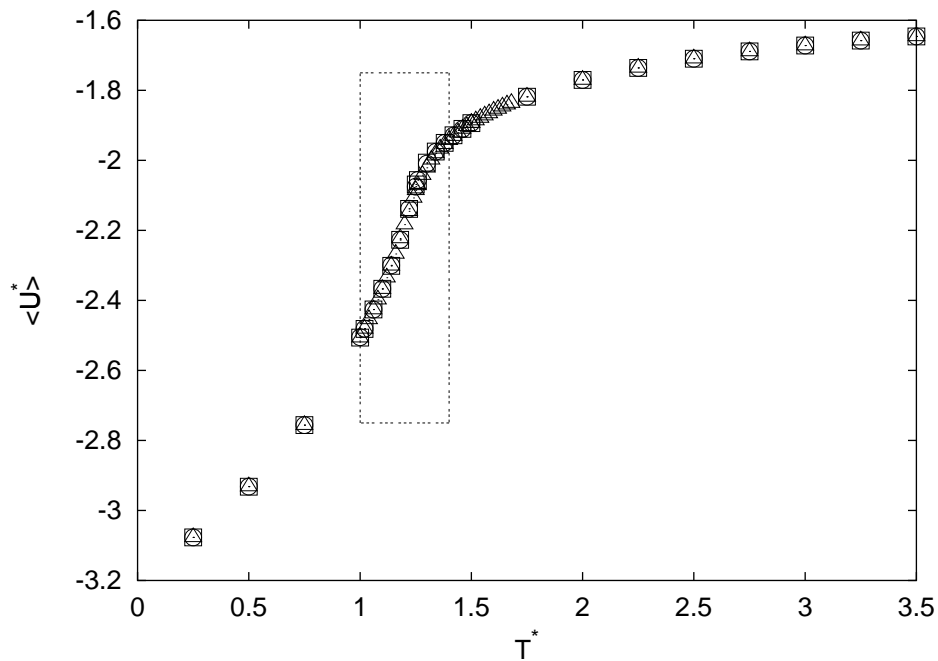
In Systemen mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden der Moleküle können die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ nicht verschwinden, weil die Beschränkung der Orientierungen auf Ebenen eine Restordnung impliziert. Unter solchen Bedingungen ist \underline{n}_l komplanar zu allen Moleküldirektoren \underline{a}_i . Die Moleküldirektoren \underline{a}_i weisen zu \underline{n}_l einen Winkel $\alpha \in [0, \pi]$ auf, der bei vollkommen unkorrelierten Orientierungen, also in einer isotropen Phase, gleichverteilt ist. Die minimalen Werte für die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle_{min}$ und $\langle P_4^{sch} \rangle_{min}$ ergeben sich so zu

$$\langle P_2^{sch} \rangle_{min} = \frac{\int_0^\pi P_2(\cos \alpha) d\alpha}{\int_0^\pi d\alpha} = \frac{\int_0^\pi \frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} d\alpha}{\int_0^\pi d\alpha} \quad (44)$$

$$= \frac{\left[\frac{3}{2} \left(\frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{4} \sin 2\alpha \right) - \frac{1}{2} \alpha \right]_0^\pi}{[\alpha]_0^\pi} = \frac{\frac{3}{4} \pi - \frac{1}{2} \pi}{\pi} \quad (45)$$

$$= \frac{1}{4} \quad (46)$$

a)



b)

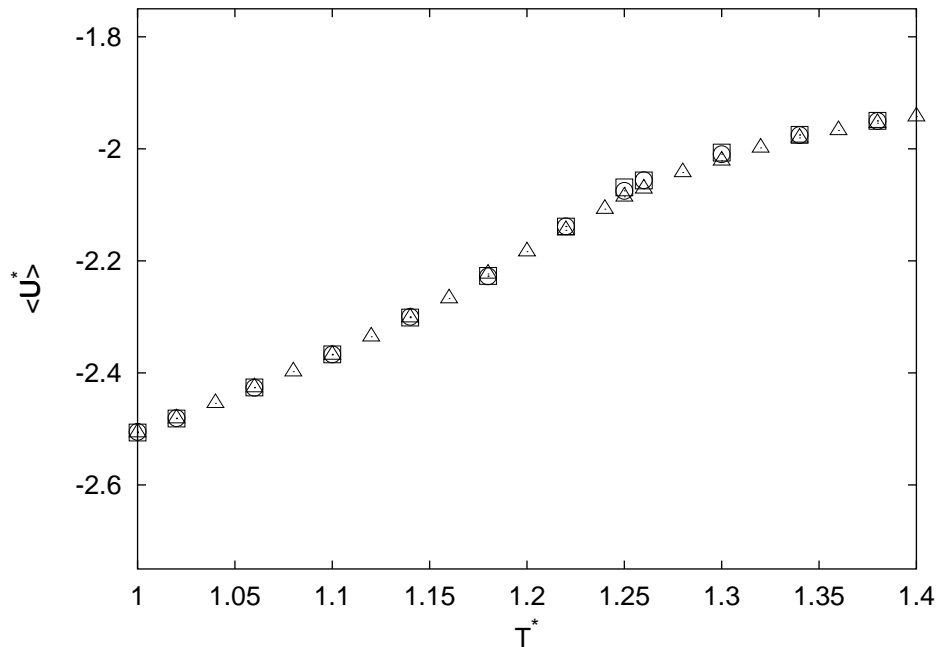
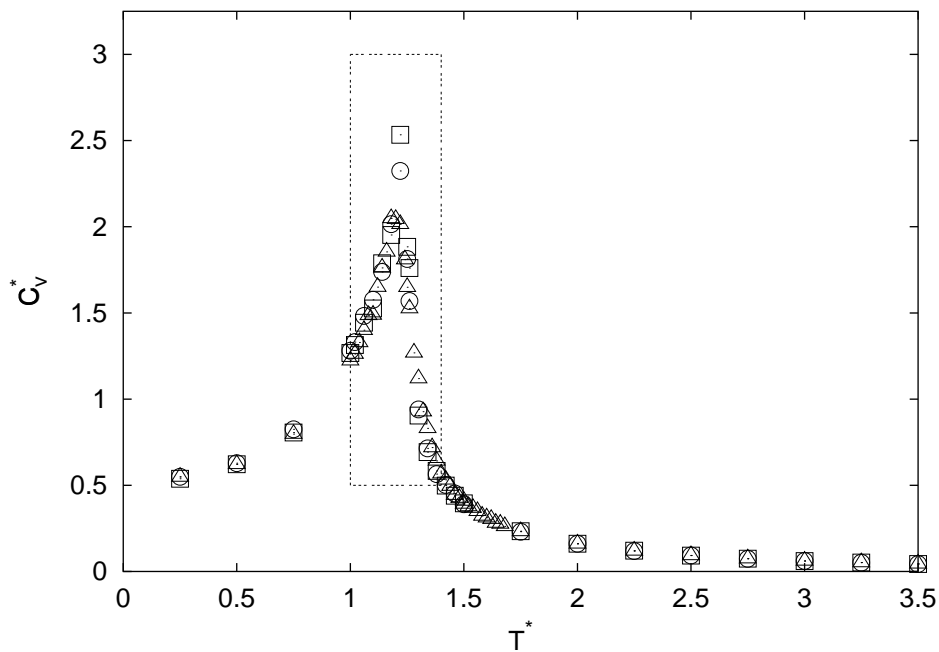


Abbildung 19: Die Energie $\langle U^* \rangle$ des (1,1,0,0)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)).

a)



b)

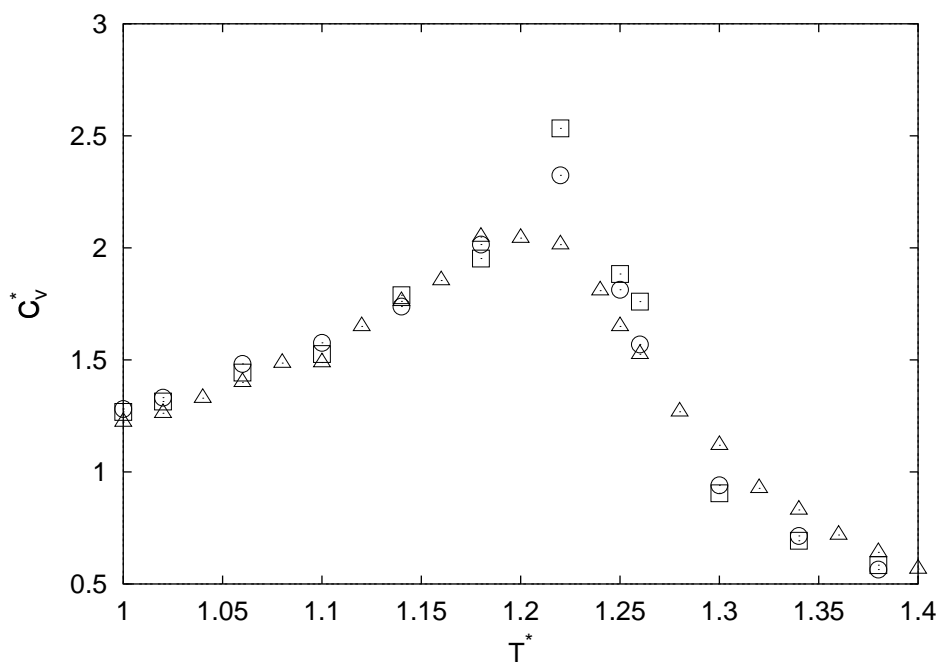


Abbildung 20: Die Wärmekapazität C_v^* des $(1,1,0,0)$ -Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)).

bzw.

$$\langle P_4^{sch} \rangle_{min} = \frac{\int_0^\pi P_4(\cos \alpha) d\alpha}{\int_0^\pi d\alpha} = \frac{\int_0^\pi \frac{1}{8} (35 \cos^4 \alpha - 30 \cos^2 \alpha + 3) d\alpha}{\int_0^\pi d\alpha} \quad (47)$$

$$= \frac{\frac{1}{8} [35 (\frac{3}{8} \alpha + \frac{1}{4} \sin 2\alpha + \frac{1}{32} \sin 4\pi) - 30 (\frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{4} \sin 2\alpha) + 3\alpha]_0^\pi}{[\alpha]_0^\pi} \quad (48)$$

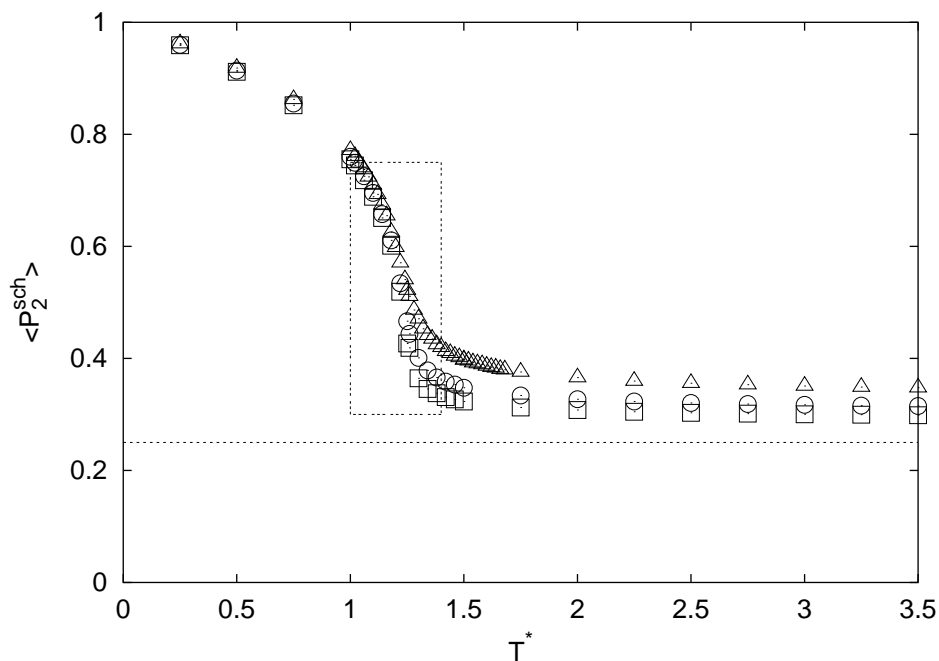
$$= \frac{\frac{1}{8} (\frac{105}{8} \pi - \frac{30}{2} \pi + 3\pi)}{\pi} \quad (49)$$

$$= \frac{9}{64}. \quad (50)$$

Eine Betrachtung der Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (Abb. 21) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Abb. 22) erlaubt die Charakterisierung der beiden Phasen. Für Temperaturen $T^* > 1.22$ sind beide Ordnungsparameter sehr klein und nur wenig größer als ihre Minimalwerte $\langle P_2^{sch} \rangle_{min}$ und $\langle P_4^{sch} \rangle_{min}$. Bei der Absenkung der Temperatur steigen sie rasch an und zeigen somit einen Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Phase an. Beide Ordnungsparameter ändern sich kontinuierlich mit der Temperatur. Im Existenzbereich der ungeordneten Phase zeigt sich eine Systemgrößenabhängigkeit. Dies erklärt sich aus dem Aufbau der Simulation: Es ist nicht möglich mit Hilfe eines endlichen Modellsystems eine tatsächlich isotrope Phase zu erzeugen, weil nicht alle möglichen Orientierungen gleichverteilt vorliegen, sondern bei N Teilchen nur maximal N verschiedene. So verbleibt immer eine mit anwachsender Systemgröße kleiner werdende Restordnung. Der Systemgrößeneinfluss auf die Eigenwerte des Tensors in Gl. (37) ist von Frenkel *et al.* [18] eingehend untersucht worden. Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ in Abb. 21 und Abb. 22 nähern sich mit steigender Systemgröße erwartungsgemäß den Minimalwerten für Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden an. Die Werte für das System mit $l_z = 12$ unterscheiden sich nur wenig von den Werten des Systems mit $l_z = 16$ und deuten eine Abschwächung des Systemgrößeneinflusses mit zunehmender Systemgröße an.

Der Phasenübergang ist von zweiter oder höherer Ordnung, d.h. es handelt sich um einen kontinuierlichen Phasenübergang. Dies wird durch die Ände-

a)



b)

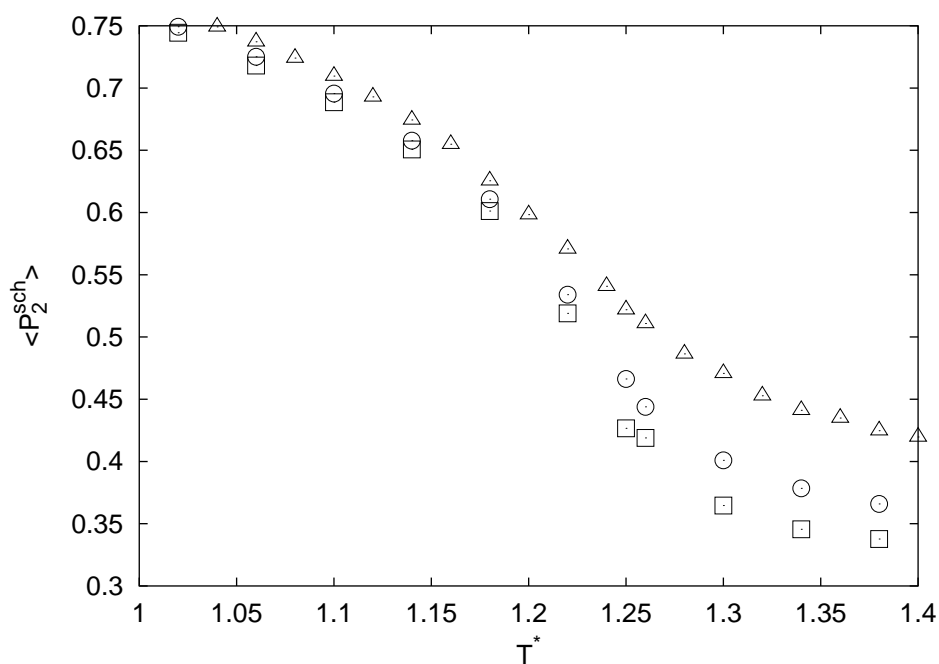
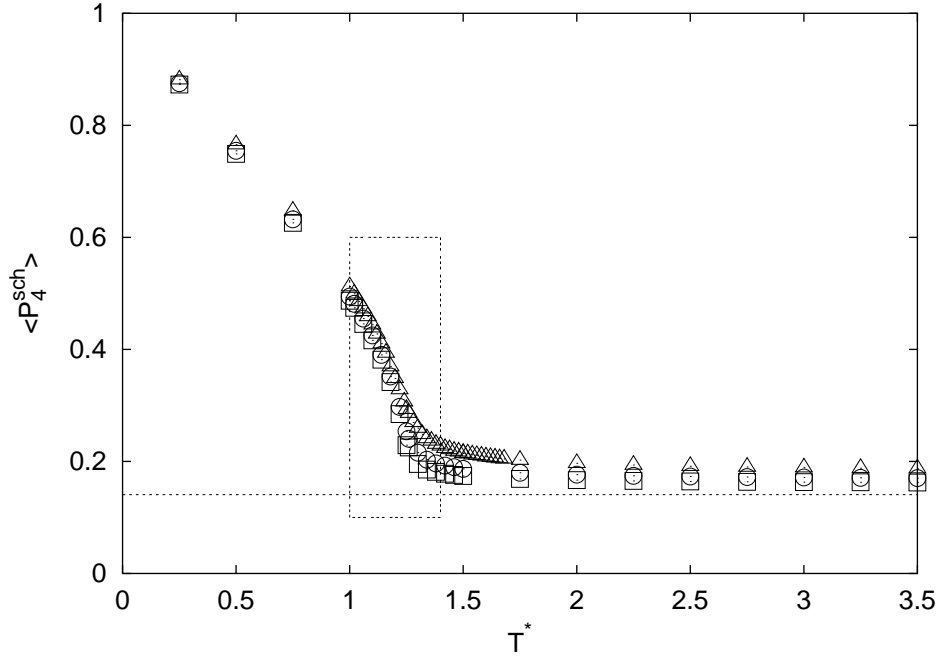


Abbildung 21: Der Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ des (1,1,0,0)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)). Die punktierte Linie markiert den minimalen Wert $\langle P_2^{sch} \rangle_{min} = \frac{1}{4}$ für Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden.

a)



b)

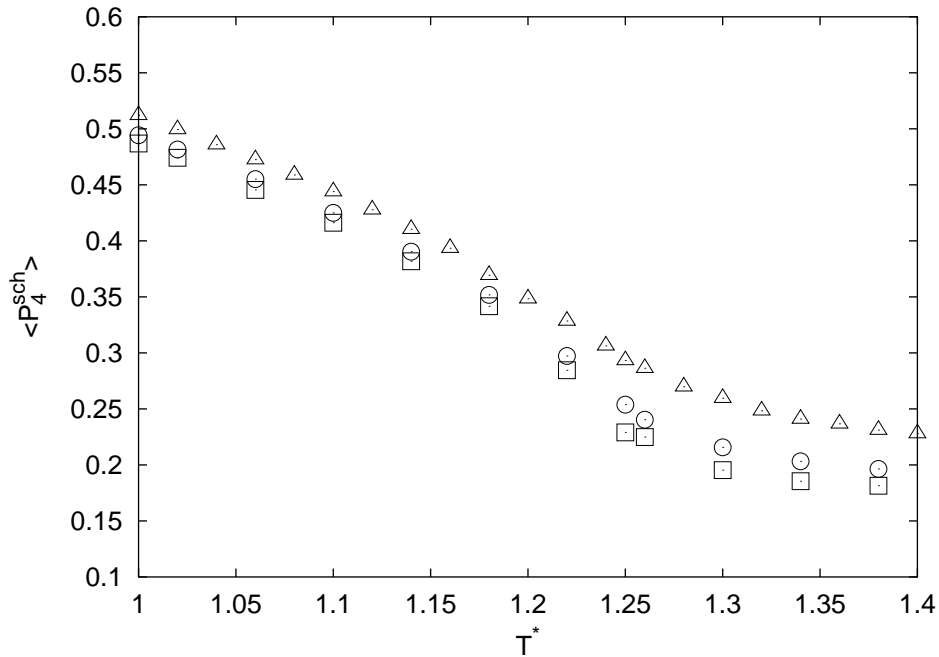


Abbildung 22: Der Ordnungsparameter $\langle P_4^{sch} \rangle$ des (1,1,0,0)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)). Die punktierte Linie markiert den minimalen Wert $\langle P_4^{sch} \rangle_{min} = \frac{9}{64}$ für Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden.

nung des Krümmungsverhaltens der Energie $\langle U^* \rangle$ und die geringe Systemgrößenabhängigkeit der Wärmekapazität C_v^* belegt, da bei Phasenübergängen erster Ordnung die Wärmekapazität an der Stelle der Umwandlungstemperatur eine starke Abhängigkeit von der Systemgröße zeigt [48]. Die kontinuierliche Änderung der Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ weist ebenfalls auf einen kontinuierlichen Charakter des Phasenüberganges hin. Die Ordnung des Phasenüberganges wird durch die Beschränkung der Orientierungsfreiheitsgrade beeinflusst. Bei der Monte-Carlo-Untersuchung des Phasenüberganges von einer nematischen zu einer isotropen Phase mit dem Lebwohl-Lasher-Modell beobachtete man bei unbeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden [42] einen Phasenübergang erster Ordnung, bei der Untersuchung des analogen, planaren Modellsystems aber einen Phasenübergang höherer Ordnung [70].

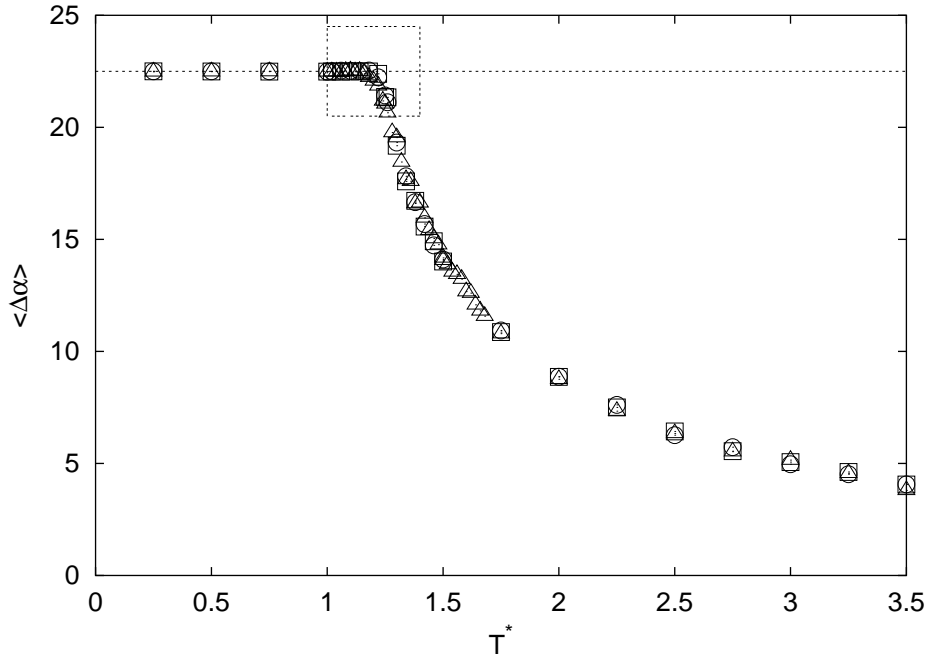
Die geordnete Phase kann durch die Betrachtung des mittleren Winkels $\langle \Delta\alpha \rangle$ zwischen den lokalen Direktoren \underline{n}_l benachbarter Schichten weiter charakterisiert werden. Die Temperaturabhängigkeit von $\langle \Delta\alpha \rangle$ ist in Abb. 23 dargestellt. Für die höchste simulierte Temperatur hat $\langle \Delta\alpha \rangle$ einen kleinen Wert, der mit fallender Temperatur bis zum Phasenübergang ansteigt und dann im Existenzbereich der ausgebildeten cholesterischen Phase konstant bleibt. Die Gleichgewichtshöhe der cholesterischen Phase ist also unabhängig von der Temperatur. Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der Meanfield-Rechnungen [55] und den Monte-Carlo-Rechnungen von Luckhurst *et al.* [48] überein. Die über den Existenzbereich der cholesterischen Phase mit

Tabelle 1: Über den Existenzbereich der cholesterischen Phase gemittelte Werte für $\langle \Delta\alpha \rangle$ im Vergleich mit Gl. (27).

l_z	$\langle \Delta\alpha \rangle$
8	22.479
12	22.508
16	22.494
Gl.(27)	22.500

$T^* < 1.15$ gemittelten Winkel $\langle \Delta\alpha \rangle$ (Tab. 1) stimmen für alle drei System-

a)



b)

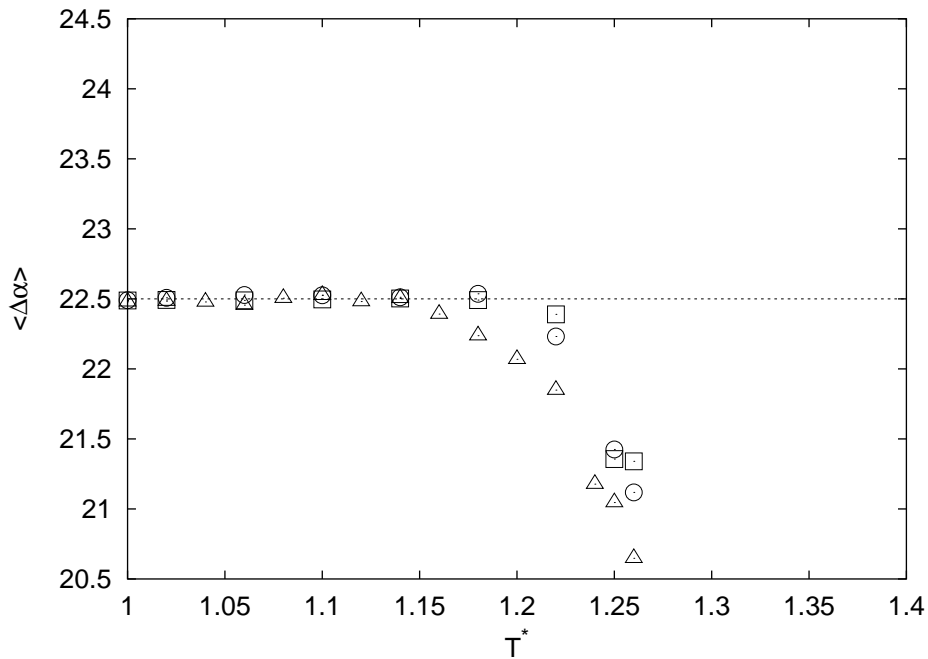


Abbildung 23: Der mittlere Winkel $\langle \Delta\alpha \rangle$ zwischen den lokalen Direktoren benachbarter Schichten des $(1,1,0,0)$ -Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)). Die punktierte Linie markiert den Wert $\langle \Delta\alpha \rangle$, der der von Luckhurst *et al.* [48] analytisch bestimmten Gleichgewichtshöhe nach Gl. (27) entspricht.

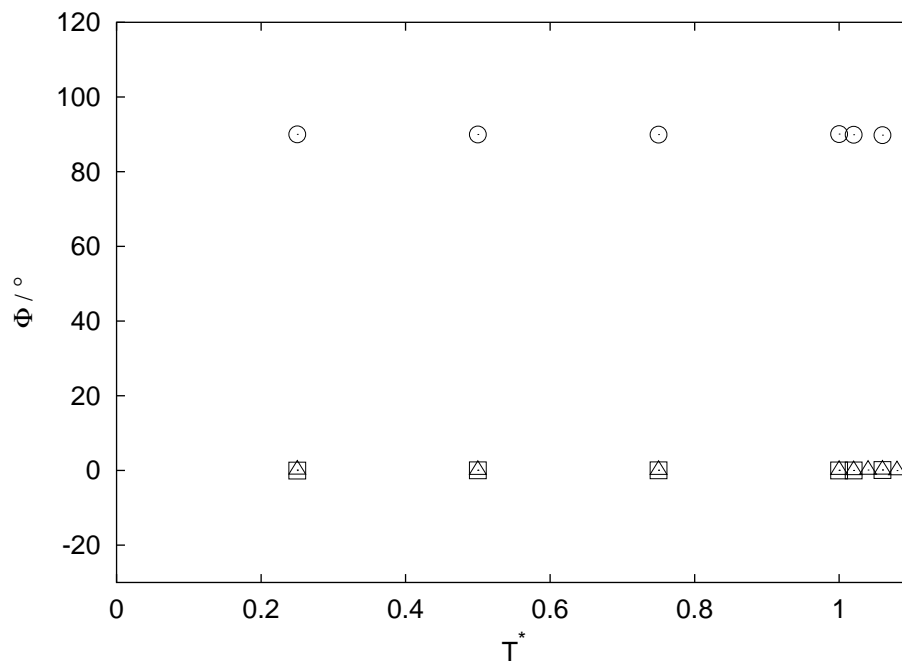
größen gut mit den Resultaten der analytischen Behandlung gemäß Gl. (27) überein. Die Gleichgewichtshelix konnte sich also auch in einem System mit $l_z = 12$ einstellen. Die selbstbestimmten Randbedingungen ermöglichen also die Ausbildung von Gleichgewichtsstrukturen unabhängig von der Größe des Modellsystems. Im Bereich des Phasenüberganges kann nur eine annähernde Unabhängigkeit der Gleichgewichtshöhe von der Temperatur beobachtet werden. Dabei zeigt sich ein geringer Einfluß der Systemgröße auf $\langle \Delta\alpha \rangle$: Die Einstellung des Gleichgewichtswertes für $\langle \Delta\alpha \rangle$ erfolgt bei größeren Systemen schon bei höheren Temperaturen als bei kleineren Systemen.

Der Verdrillungswinkel Φ , gemittelt über den Produktionslauf, ist in Abb. 24a als Funktion der Temperatur im Existenzbereich der cholesterische Phase aufgetragen. Φ ist für alle Systemgrößen in diesem Temperaturbereich konstant. Bei Systemgrößen, bei denen sich die Gleichgewichtshelix unter periodischen Randbedingungen einstellen kann ($l_z = 8$ und $l_z = 16$), weil Segmente von $\frac{1}{2}p_0$ bzw. p_0 genau in die Simulationsbox passen, findet man auch unter selbstbestimmten Randbedingungen einen Verdrillungswinkel von $\Phi = 0^\circ$. Bei Systemgrößen, die mit einem ganzzahligen Vielfachen von $\frac{p_0}{2}$ unvereinbar sind, stellt sich ein Verdrillungswinkel $\Phi \neq 0^\circ$ ein, d.h. verdrillte Randbedingungen. Bei der Systemgröße $l_z = 12$ muß ein Segment von $\frac{3}{4}p_0$ in die Simulationsbox eingepaßt werden, was über ein Verdrillungswinkel von $\Phi = 90^\circ$ ermöglicht wurde.

3.1.4.2 Simulation des (1,1,1,1)-Systems

Die Energie $\langle U^* \rangle$ ist in Abb. 25 als Funktion der Temperatur für alle untersuchten Systeme dargestellt. Der Phasenübergang findet bei einer höheren Temperatur als beim (1,1,0,0)-System statt, weil die Berücksichtigung zusätzlicher, attraktiver Terme die geordnete Phase energetisch stärker gegenüber der isotropen Phase begünstigt. Darüber hinaus ist ein stärkerer Abfall der Energie beim Phasenübergang erkennbar. Die Wärmekapazität C_v^* in Abb. 26 erlaubt durch die Lage ihres Maximums die Festlegung der Umwandlungstemperatur bei $T^* = 2.42$, wenn man den Extremwert des größten Systems ($l_z = 16$) zugrundelegt. Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und

a)



b)

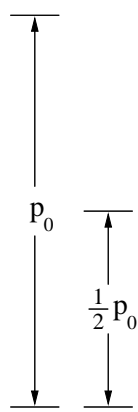
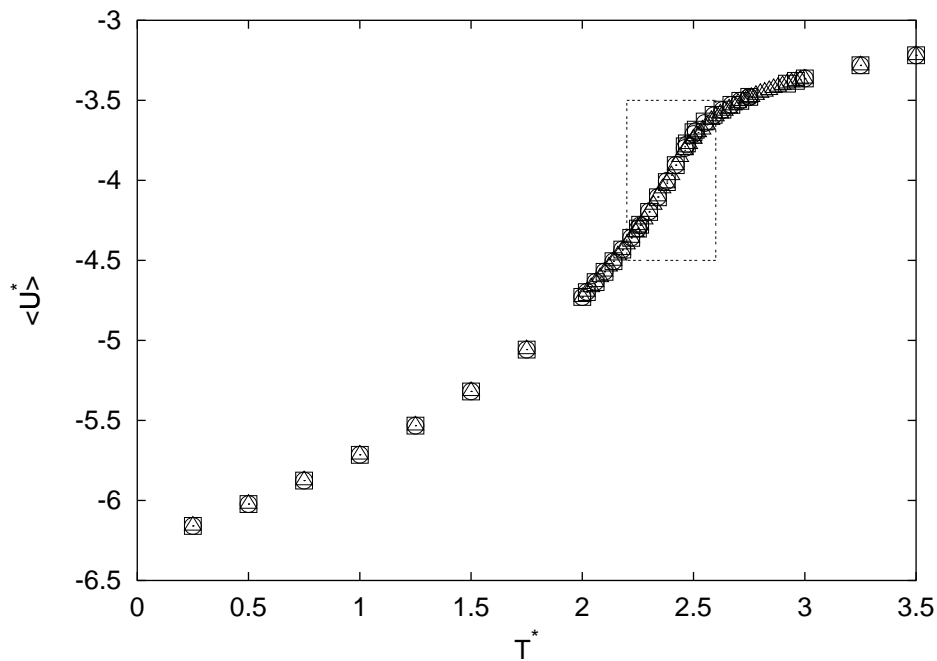
periodic boundary
conditions $\Phi = 0^\circ$  $l_z = 16$ $l_z = 8$ twisted boundary
conditions $\Phi = 90^\circ$  $l_z = 12$

Abbildung 24: Der mittlere Verdrillungswinkel Φ im $(1,1,0,0)$ -System als Funktion der Temperatur T^* : (a) Im Existenzbereich der cholesterischen Phase $[0; 2.15]$ für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem, (b) schematische Darstellung der in der Simulationsbox ausgebildeten Segmente der cholesterischen Phase.

a)



b)

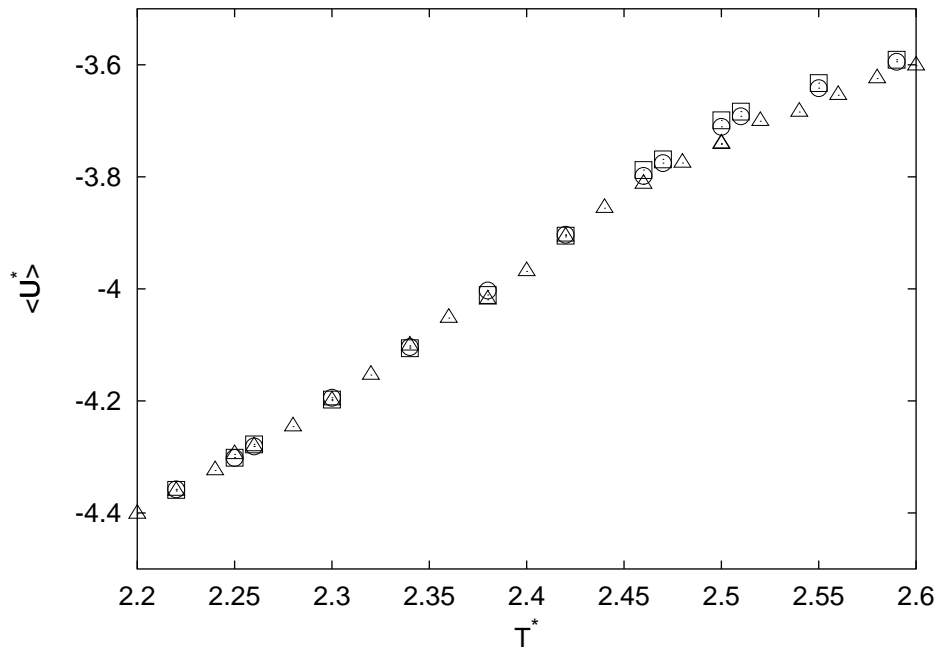
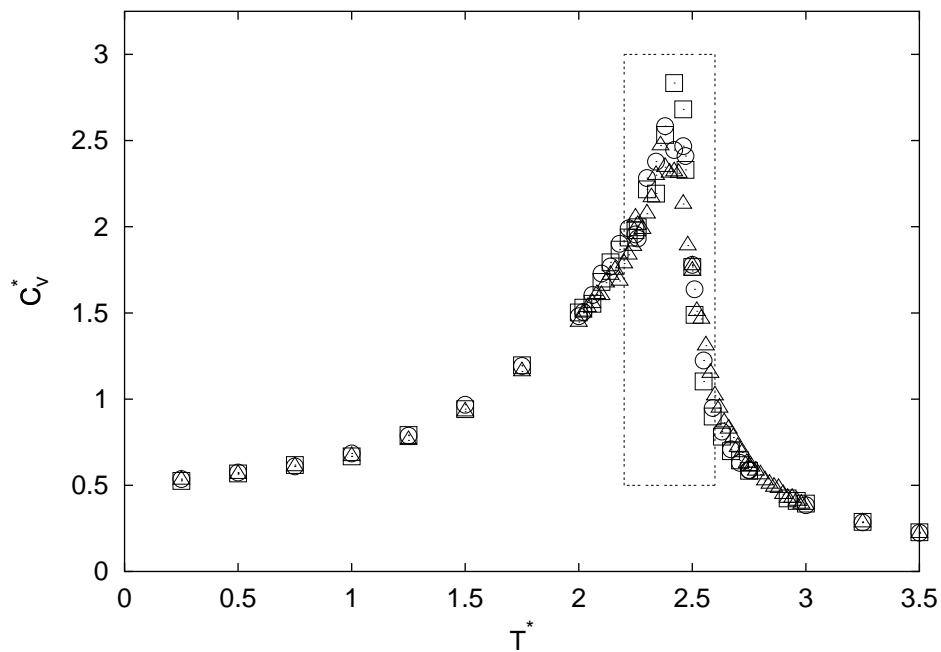


Abbildung 25: Die Energie $\langle U^* \rangle$ des (1,1,1)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)).

a)



b)

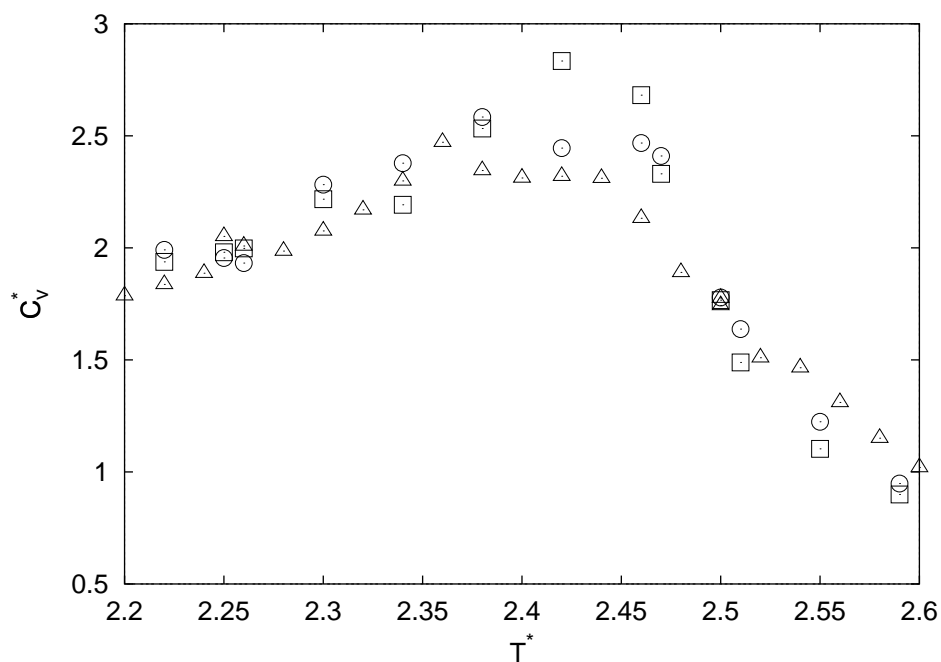
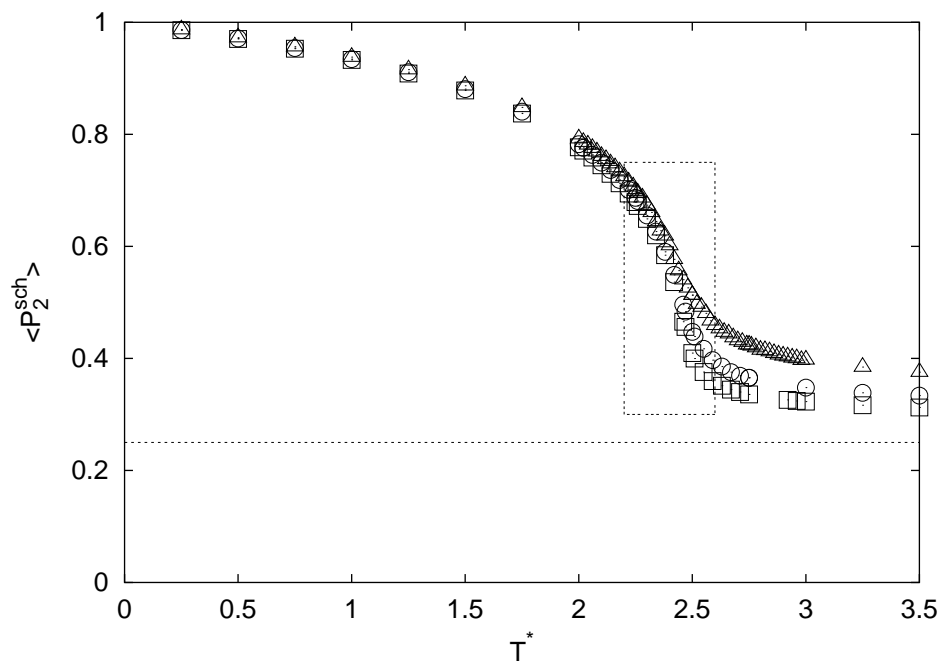


Abbildung 26: Die Wärmekapazität C_v^* des (1,1,1)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)).

$\langle P_4^{sch} \rangle$ in Abb. 27 und Abb. 28 verhalten sich ähnlich wie im (1,1,0,0)-System und werden mit fallender Temperatur größer, jedoch weisen die Graphen eine geringere Steigung auf als im (1,1,0,0)-System. Es erfolgt wieder ein Übergang von einer ungeordneten in eine geordnete Phase. Von besonderem Interesse ist der Einfluß der zusätzlichen Potentialterme auf den mittleren Winkel der Schichtdirektoren benachbarter Schichten $\langle \Delta\alpha \rangle$ (Abb. 29). Wie beim (1,1,0,0)-System weist die Funktion im Bereich der isotropen Phase Werte $\langle \Delta\alpha \rangle > 0$ auf, die mit fallender Temperatur bis zur Phasenumwandlung anwachsen. Bei der Umwandlungstemperatur erreicht $\langle \Delta\alpha \rangle$ ein Maximum, bleibt aber in der cholesterischen Phase unter dem Wert für die Gleichgewichtshelix des entsprechenden (1,1,0,0)-Systems. Im Existenzbereich der ausgebildeten cholesterischen Phase ist $\langle \Delta\alpha \rangle$ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Meanfield-Rechnungen im Gegensatz zum (1,1,0,0)-System nicht mehr konstant, sondern eine Funktion der Temperatur. Erstmals konnte damit mittels Computersimulationen die Gleichgewichtshelixganghöhe einer cholesterischen Phase in ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmt werden. Um die erhaltenen Werte für $\langle \Delta\alpha \rangle$ mit den Ergebnissen von Meanfield-Rechnungen vergleichen zu können, wurden diese über Gl. (23) mit $J = 1$, $K = 1$, $L = 1$, $M = 1$ und $R = 1$ und den für die jeweilige Temperatur erhaltenen Ordnungsparametern $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ der Simulation berechnet und in Abb. 29 aufgenommen. Dies ermöglicht nur eingeschränkt einen Vergleich, weil die bei der Herleitung der Gl. (23) verwendeten Näherungen $|K/J| \ll 1$ und $|M/L| \ll 1$ von den Parametern der Simulation nicht erfüllt werden und in der Simulation die Ausrichtungen der Teilchen auf Orientierungen parallel zu xy-Ebene eingeschränkt waren. Der Vergleich zeigt, daß die Ergebnisse der Meanfield-Rechnungen und der Simulation tendenziell gleiches Verhalten aufweisen. Für alle drei Systemgrößen wird annähernd der gleiche Wert für $\langle \Delta\alpha \rangle$ bestimmt, im Bereich des Phasenüberganges zeigt sich wie beim (1,1,0,0)-System eine Abhängigkeit von der Systemgröße. Die selbstbestimmten Randbedingungen ermöglichen bei der Simulation des (1,1,1,1)-Systems die Einstellung der Gleichgewichtshelix. In Abb. 30 ist der Verdrillungswinkel Φ als Funktion der Temperatur dargestellt. Für alle drei Systemgrößen stellt sich ein Verdrillungswinkel $\Phi \neq 0$ ein, d.h. die Gleichgewichtsganghöhe der

a)



b)

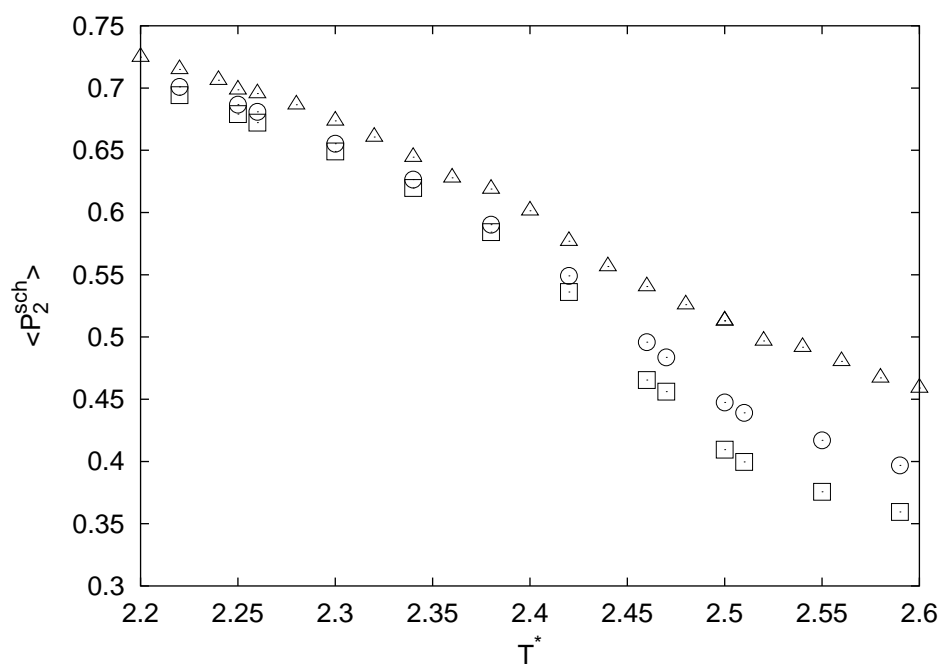
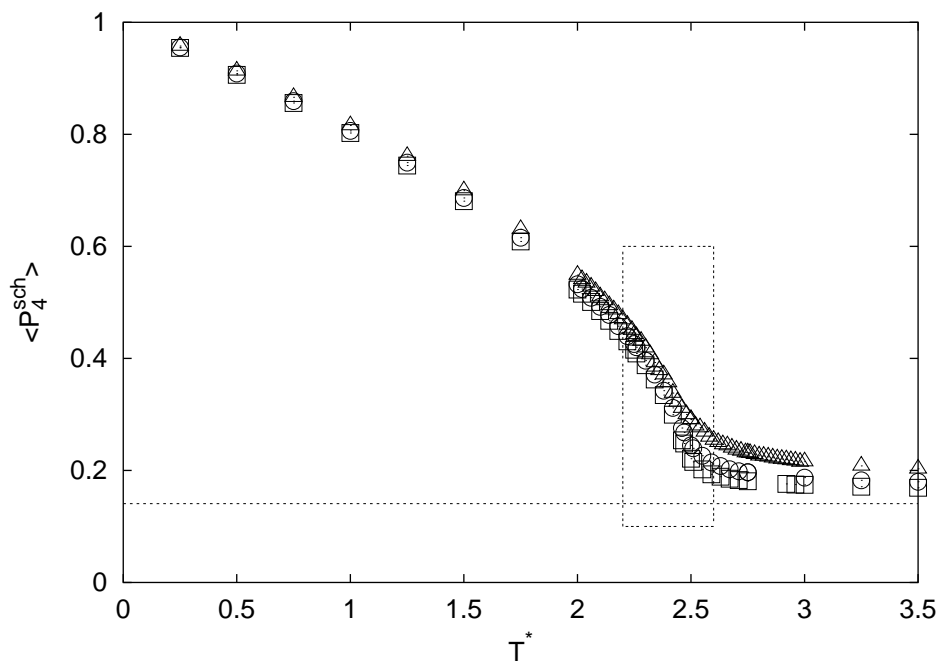


Abbildung 27: Der Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ des (1,1,1)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)). Die punktierte Linie markiert den minimalen Wert $\langle P_2^{sch} \rangle_{min} = \frac{1}{4}$ für Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden.

a)



b)

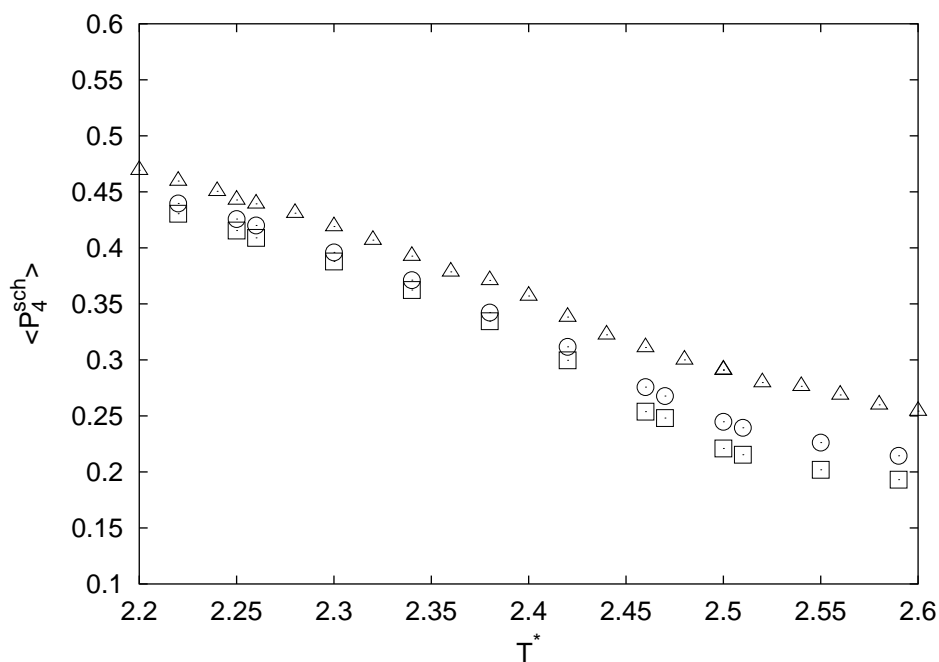
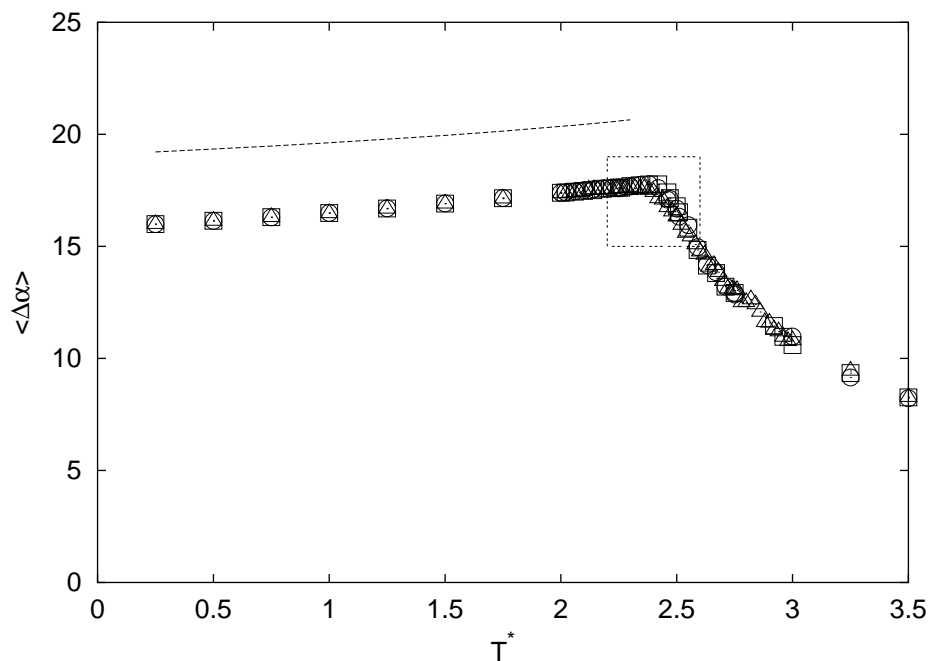


Abbildung 28: Der Ordnungsparameter $\langle P_4^{sch} \rangle$ des (1,1,0,0)-Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)). Die punktierte Linie markiert den minimalen Wert $\langle P_4^{sch} \rangle_{min} = \frac{9}{64}$ für Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden.

a)



b)

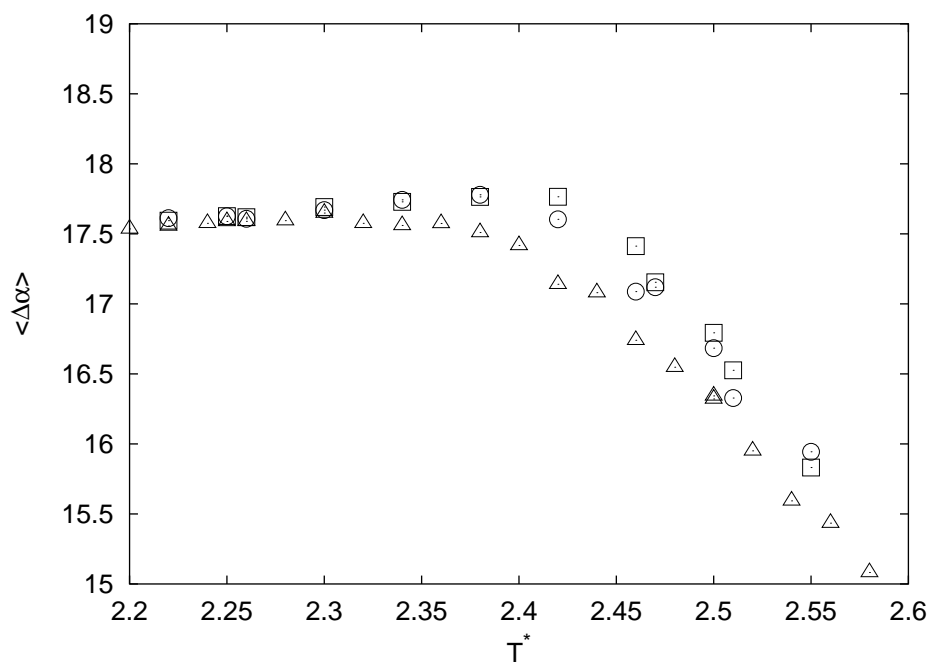


Abbildung 29: Der mittlere Winkel $\langle \Delta \alpha \rangle$ zwischen den lokalen Direktoren benachbarter Schichten des $(1,1,1)$ -Systems als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem: (a) Darstellung des gesamten Temperaturintervalles $[0; 3.5]$, (b) Vergrößerung des Bereiches um den Phasenübergang (gestricheltes Rechteck in (a)). Die punktierte Linie markiert die über Gl. (23) mit $R = 1$ erhaltenen Werte. Für die Ordnungsparameter wurden die während der Simulation bestimmten Werte eingesetzt.

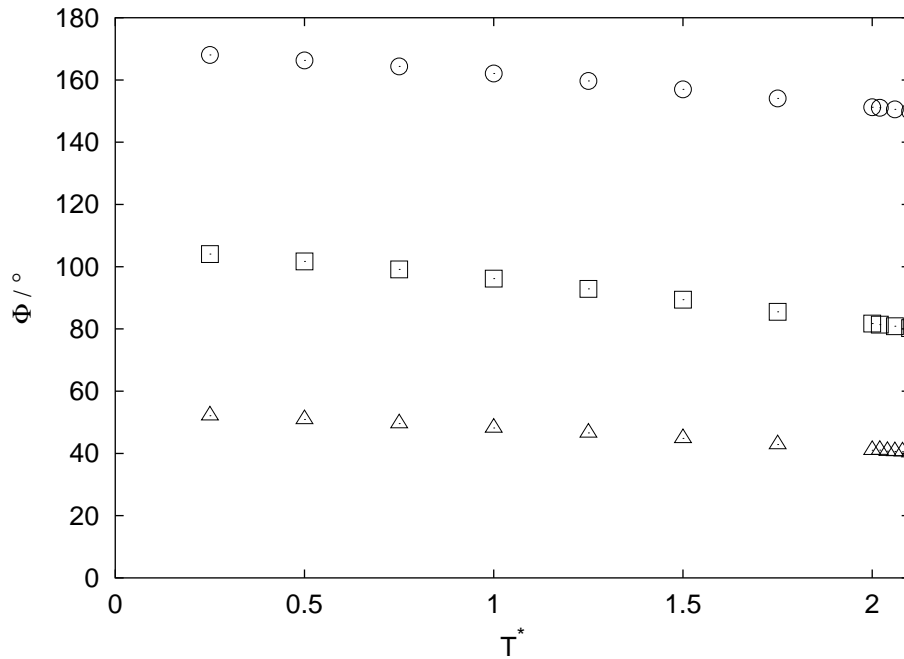


Abbildung 30: Der mittlere Verdrillungswinkel Φ im $(1,1,0,0)$ -System als Funktion der Temperatur T^* im Existenzbereich der cholesterischen Phase $[0; 1.15]$ für das $8 \times 8 \times 8$ (Δ), $12 \times 12 \times 12$ (\circ) und $16 \times 16 \times 16$ (\square) Gittersystem.

cholesterischen Phase ist unter periodischen Randbedingungen mit allen drei Gittersystemen unvereinbar.

3.1.4.3 Helikale Korrelation

Es ist bemerkenswert, daß die Werte für $\langle \Delta \alpha \rangle$ in der isotropen Phase von Null verschieden sind und nicht signifikant von der Systemgröße abhängen. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden Histogramme für den Winkel $\Delta \alpha_l$ zwischen den lokalen Direktoren zweier benachbarter Schichten angefertigt, die die Wahrscheinlichkeit widerspiegeln, mit der ein Wert in einem bestimmten Intervall liegt. In Abb. 31 sind diese Histogramme für ein $(1,1,1,1)$ -System der Größe $16 \times 16 \times 16$, das mit dem *spiralling*-Algorithmus simuliert wurde, bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Durch die begrenzte Systemgröße und den verwendeten Algorithmus zur Ordnungsparameterbestimmung werden selbst in der ungeordneten Phase lokale Direktoren bestimmt. Die-

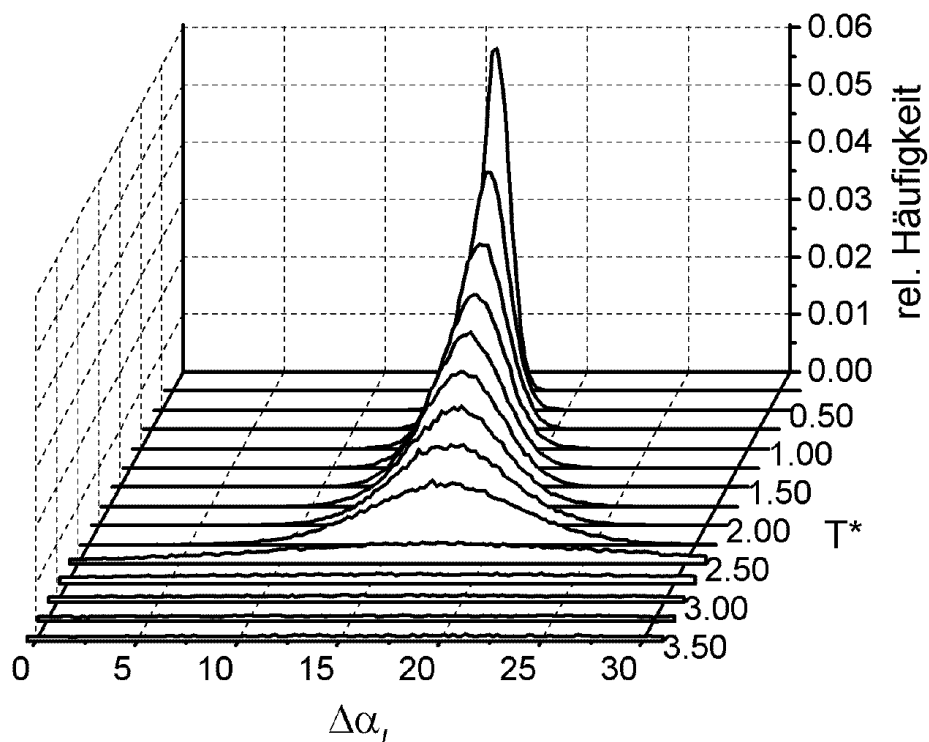


Abbildung 31: Histogramme des Winkels $\Delta\alpha_l$ zwischen lokalen Direktoren des (1,1,1,1)-Systems bei verschiedenen Temperaturen T^* für ein $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem. Für alle Temperaturen wurde eine Teilung von 0.1° für die zugrundeliegende Zerlegung des Intervalls $[0^\circ; 30^\circ]$ verwendet.

se scheinen auch noch bei Temperaturen über der Umwandlungstemperatur eine schwache helikale Korrelation aufzuweisen. Die Histogramme zeigen im Existenzbereich der geordneten Phase ein scharfes Maximum auf, das jenseits des Phasenüberganges schrittweise abflacht, jedoch im betrachteten Temperaturbereich nie ganz verschwindet.

Um die Korrelation der Orientierung entlang der Helixachse weiter zu untersuchen wurde die longitudinale Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion $g_2(\Delta l)$ (Abb. 32) für verschiedene Temperaturen berechnet. $g_2(\Delta l)$ weist mit wachsendem Schichtabstand Δl die für eine cholesterische Phase charakteristische Änderung auf. Für Temperaturen im Existenzbereich der cholesterischen Phase hat $g_2(\Delta l)$ bei $\Delta l = 0$ ein positives Maximum, d.h. innerhalb einer

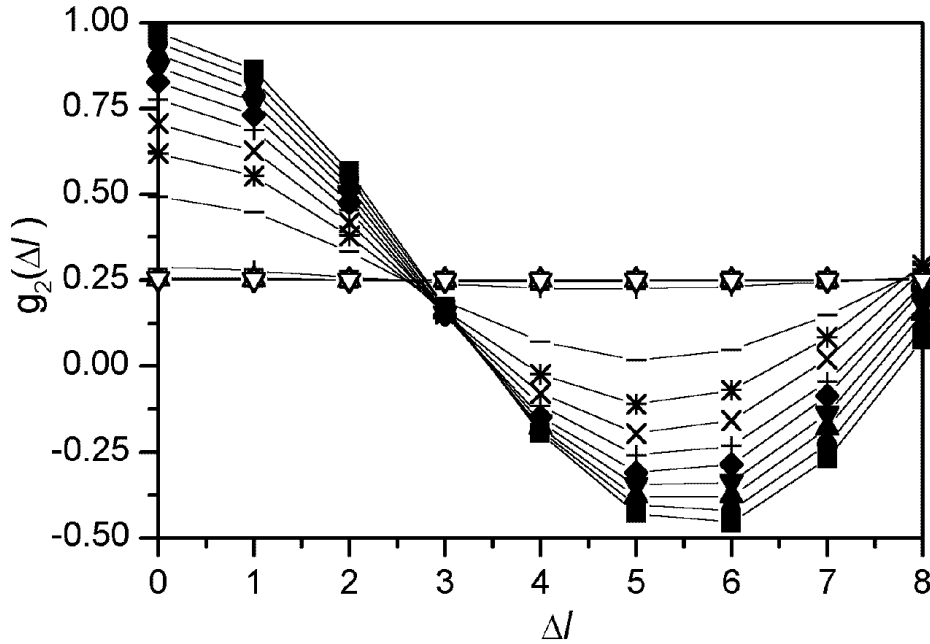


Abbildung 32: Die longitudinale Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion $g_2(\Delta l)$ des (1,1,1)-Systems mit ($l_z = 16$) als Funktion des Schichtabstandes Δl in Richtung der Helixachse für verschiedene Temperaturen T^* : 3.50(∇), 3.25(Δ), 3.00(\circ), 2.75(\square), 2.50(I), 2.25($-$), 2.00(\star), 1.75(\times), 1.50(\oplus), 1.25(\diamond), 1.00(\blacktriangledown), 0.75(\blacktriangle), 0.50(\bullet) und 0.25(\blacksquare).

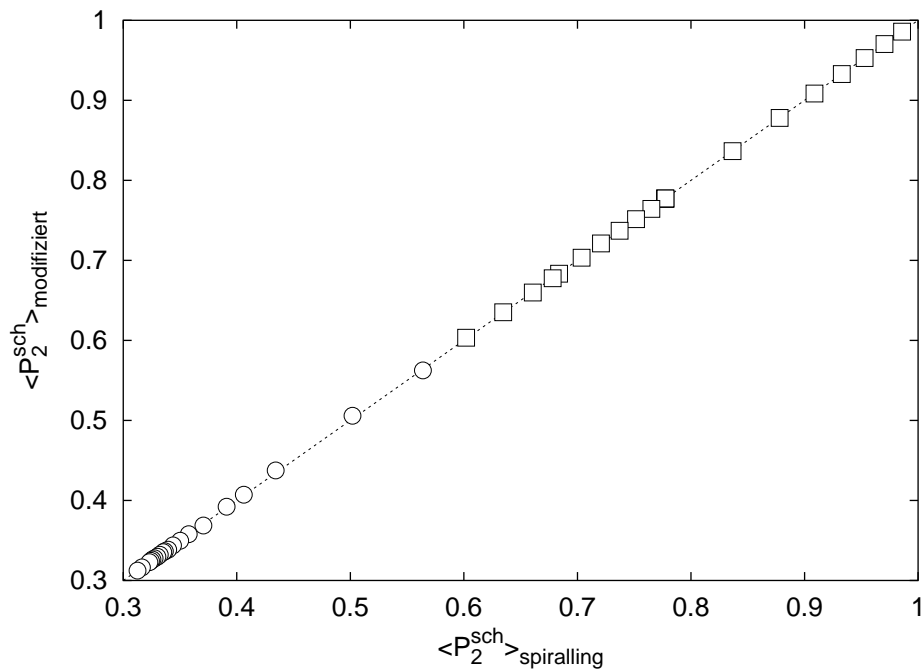
Schicht wird eine parallele Anordnung der Teilchen bevorzugt. Das negative Minimum liegt bei $\Delta l = \frac{p_0}{4}$. Die Lage des Minimums verschiebt sich wegen der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe (vergl. Abb. 29) mit steigender Temperatur zu kleineren Werten für Δl . Zugleich nimmt der Wert von $g_2(\Delta l)$ im Maximum bei $\Delta l = 0$ wegen der Abnahme der Ordnung stark ab (vergl. Abb. 27) und nähert sich mit steigender Temperatur immer mehr dem Wert für ein isotropes System an. Bei vollständig unkorrelierten Systemen ist $g_2(\Delta l)$ konstant und entspricht $\langle P_2^{sch} \rangle_{min}$, wie es annähernd für die höchste Temperatur $T^* = 3.5$ in Abb. 32 der Fall ist. Es fällt auf, daß auch bei Temperaturen im Existenzbereich der isotropen Phase ($T^* \geq 2.5$) noch eine Modulation vorhanden ist, was eine helikale Korrelation im Vorfeld des Phasenüberganges nachweist.

3.1.4.4 Vergleich der beiden Algorithmen

Zur Untersuchung des Einflusses der angewandten Algorithmen für die selbstbestimmten Randbedingungen wurde das (1,1,1,1)-System mit einem Modellsystem der Größe $16 \times 16 \times 16$ in zwei gesonderten Simulationen unter Verwendung des *spiralling*-Algorithmus und des modifizierten Algorithmus berechnet. Der Aufbau der Rechnungen blieb unverändert zu den oben beschriebenen Simulationen, es wurden aber längere Equilibrierungs- und Produktionsläufe von jeweils 80.000 Cycles verwendet. Eine besonders gute Vergleichsmöglichkeit bieten die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$, die Gleichgewichtsganghöhe p_0 und der Verdrillungswinkel Φ .

Für die Werte des Ordnungsparameters $\langle P_2^{sch} \rangle$ und die Gleichgewichtsganghöhe p_0 (Abb. 33 (a,b)) zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Für den Verdrillungswinkel Φ (Abb. 34) ist eine gute Übereinstimmung nur im Existenzbereich der cholesterischen Phase zu beobachten, im Bereich der isotropen Phase fluktuieren die Werte bei beiden Algorithmen um 0, weil aufgrund der Symmetrie der isotropen Phase kein Verdrillungswinkel Φ zu einer Absenkung der Energie führt, die Verdrillungswinkel also gleichverteilt sind und sich deshalb zu 0 mitteln.

a)



b)

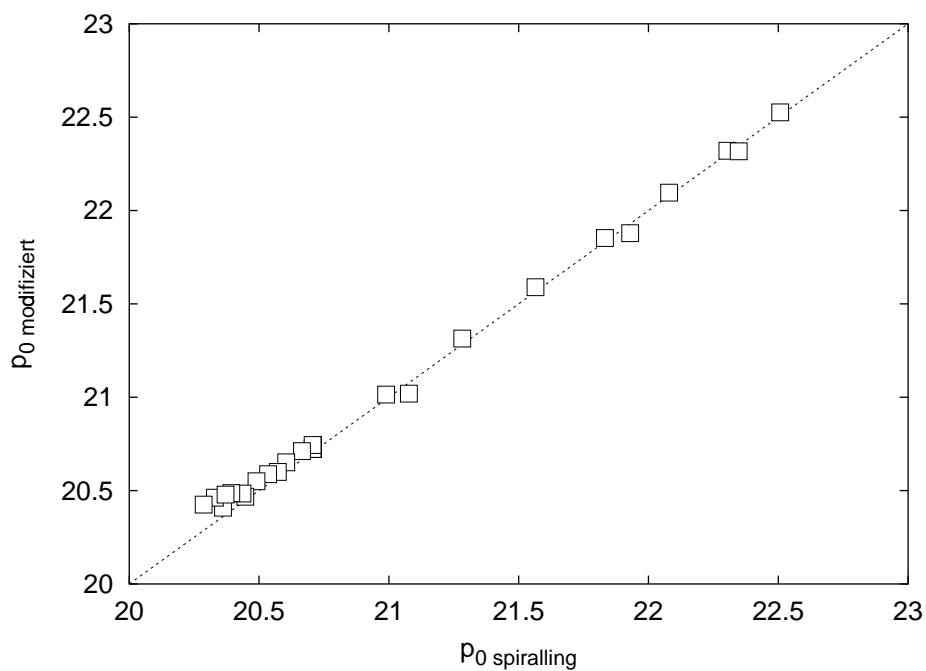


Abbildung 33: Zum Vergleich des *spiralling*-Algorithmus mit dem modifizierten Algorithmus am Beispiel des (1,1,1,1)-Systems der Größe $16 \times 16 \times 16$. Die Mittelwerte der mit dem modifizierten Algorithmus berechneten Observablen sind als Funktion der mit dem *spiralling*-Algorithmus berechneten Observablen aufgetragen. Die Punkte bei Temperaturen oberhalb (\circ) und unterhalb (\square) des Phasenüberganges sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet: (a) Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$, (b) Gleichgewichtshöhe p_0 .

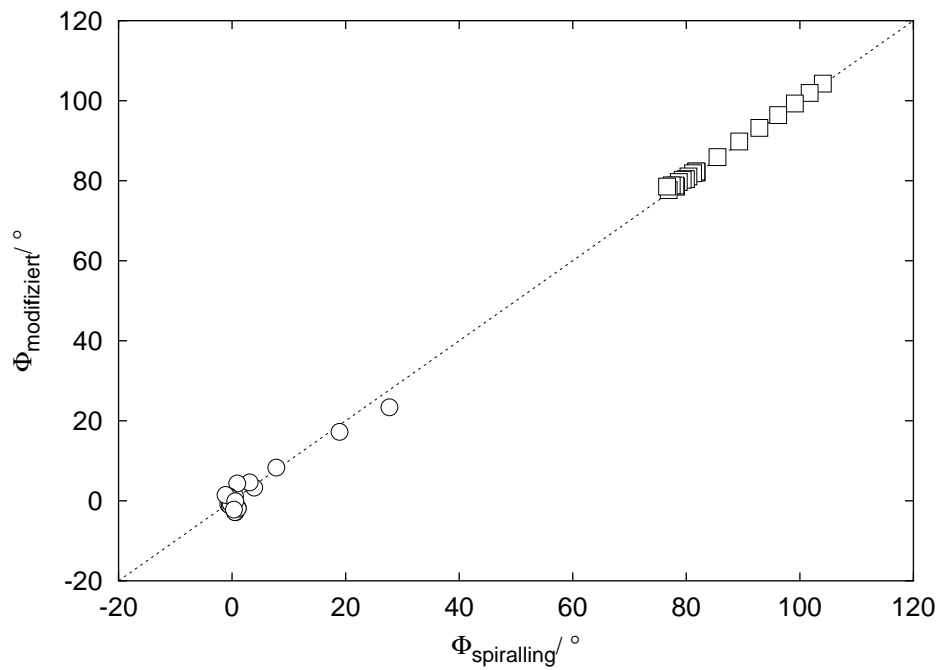


Abbildung 34: Zum Vergleich des *spiralling*-Algorithmus mit dem modifizierten Algorithmus am Beispiel des (1,1,1)-Systems der Größe $16 \times 16 \times 16$. Die Mittelwerte der mit dem modifizierten Algorithmus berechneten Verdrillungswinkel Φ sind als Funktion der mit dem *spiralling*-Algorithmus berechneten Verdrillungswinkel aufgetragen. Die Punkte bei Temperaturen oberhalb (○) und unterhalb (◻) des Phasenüberganges sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet.

3.2 Temperaturinduzierte Helixinversion einkomponentiger cholesterischer Phasen

In Abschnitt 3.1 wurde die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe einkomponentiger cholesterischer Systeme untersucht. Cholesterische Phasen können nur unter der Beteiligung von chiralen Molekülen ausgebildet werden, dabei bilden die beiden Enantiomere unter den gleichen Bedingungen cholesterische Phasen gleicher Ganghöhe, aber entgegengesetzter Händigkeit aus. Experimentell beobachtet man in Abhängigkeit von der Temperatur oft eine Änderung der Ganghöhe und bei einigen Verbindungen sogar eine Inversion der Händigkeit. Solch ein Verhalten wurde sowohl bei Mischungen nematischer und cholesterischer Flüssigkristalle [20], kompensiert cholesterischen Phasen [71], induziert cholesterischen Phasen [33], bei denen chirale Dotierstoffe eine Verdrillung einer nematischen Phase induzieren, als auch bei einkomponentigen cholesterischen Phasen [14, 76] beobachtet. Als Erklärung für die temperaturinduzierte Helixinversion bei cholesterischen, einkomponentigen Phasen werden häufig temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen Konformeren mit unterschiedlichen Beiträgen zur makroskopischen Verdrillung [46] oder verschiedene Beiträge der einzelnen chiralen Elemente eines Moleküls mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit [78] diskutiert.

Molekularstatistische Theorien [37, 82] ermöglichen eine theoretische Voraussage für die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe und teilweise auch für die Helixinversion. Das von van der Meer *et al.* [55] abgeleitete Potential (Gl. (22)) erlaubte die Untersuchung einer cholesterischen Phase mit temperaturabhängiger Ganghöhe mittels Monte-Carlo-Simulationen von Gittersystemen mit planar eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten (siehe Abschnitt 3.1).

Ein solches Modellsystem kann unter selbstbestimmten Randbedingungen prinzipiell auch zur Simulation einer temperaturinduzierten Helixumkehr verwendet werden. In diesem Abschnitt soll geprüft werden, ob das von van der Meer *et al.* [55] formulierte Potential (Gl. (22)), bei Wahl geeigneter Parameter, dieses Verhalten zu beschreiben vermag.

3.2.1 Das Modellsystem

Wie in Abschnitt 3.1 wurde wieder ein primitiv kubisches Gitter von Molekülen gewählt, deren Orientierungen auf Ausrichtungen parallel zur xy -Ebene beschränkt waren. Die Wechselwirkungen eines Moleküls waren wieder auf die nächsten Nachbarn beschränkt. Für die Untersuchung einer temperaturinduzierten Helixinversion wurde ein Satz von Parametern J, K, L, M gewählt, der zu Eigenschaften des intermolekularen Wechselwirkungspotentials führt, die gemäß der qualitativen Diskussion von Lin-Liu *et al.* ein solches Verhalten begünstigen sollten [45]. In Abb. 35 ist das Potential $V_{ij}^{v*} = \frac{V_{ij}^v}{J}$ (vergl. Gl.

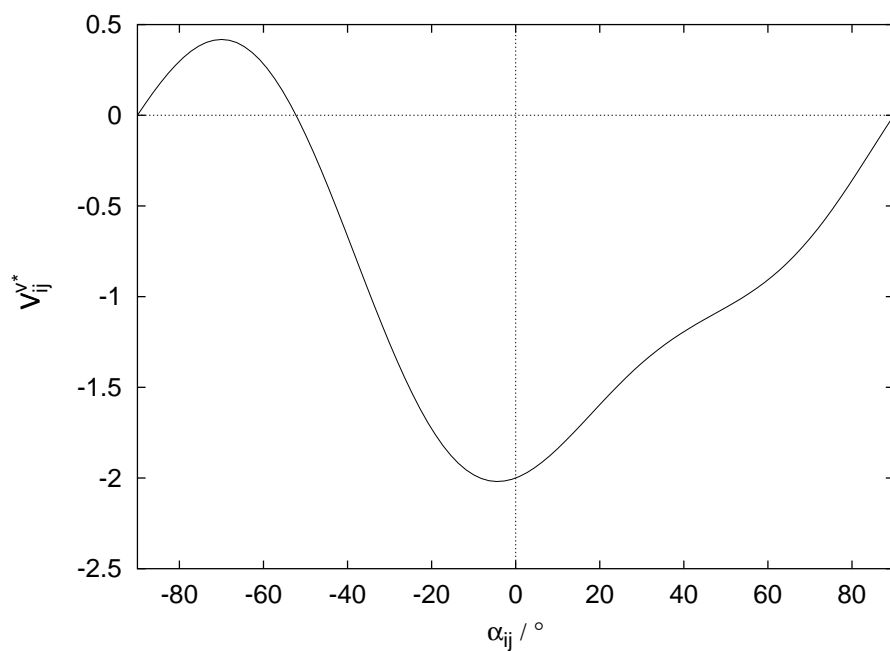


Abbildung 35: Die Orientierungsabhängigkeit des Potentials V_{ij}^{v*} vom Winkel α_{ij} zwischen zwei Einheitsvektoren \underline{a}_i und \underline{a}_j bei $\frac{K}{J} = 2$, $\frac{L}{J} = 1$ und $\frac{M}{J} = -2.5$.

(25)) in Abhängigkeit vom Winkel α_{ij} zwischen den Einheitsvektoren \underline{a}_i und \underline{a}_j zweier vertikal benachbarter Moleküle für eine spezielle Parameterwahl dargestellt.

Das Potential V_{ij}^{v*} zeigt nahe dem Ursprung ein Minimum bei $\alpha_{ij} < 0$. Im Bereich $\alpha_{ij} > 0$ weicht der Graph deutlich von einem spiegelsymmetrischen

Verhalten um das Minimum ab, d.h. die gewählte Parametrisierung führt zu einem anharmonischen Potential.

3.2.2 Simulationsaufbau

Monte-Carlo-Simulationen wurden mit Gittersystemen der Größe $8 \times 8 \times 8$ und $16 \times 16 \times 16$ unter Verwendung des Standard-Metropolis-Algorithmus' [1, 23] durchgeführt. Die in Abschnitt 3.1 vorgestellten Rechnungen zeigen, daß selbstbestimmte Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) die Simulation von cholesterischen Phasen mit großer Gleichgewichtshöhe, wie man sie experimentell gerade bei der Helixinversion beobachtet, auch mit kleinen Modellsystemen ermöglichen. Aus diesem Grunde wurden die hier vorgestellten Simulationen der temperaturinduzierten Helixinversion analog zu den Rechnungen in Abschnitt 3.1 aufgebaut. Bei der Simulation des $8 \times 8 \times 8$ Systems folgte einem Equilibrierungslauf von 80.000 Cycles ein Produktionslauf gleicher Länge. Dabei wurde der *spiralling*-Algorithmus für den kollektiven Monte-Carlo-Schritt zur Anpassung des Verdrehungswinkels Φ verwendet. Um die Resultate zu prüfen, wurde zusätzlich ein $16 \times 16 \times 16$ System mit einem Equilibrierungs- und Produktionslauf von jeweils 40.000 Cycles unter Verwendung des modifizierten Algorithmus untersucht. Als Startkonfiguration wurde eine zufällige Anordnung der Moleküle bei periodischen Randbedingungen ($\Phi = 0^\circ$) gewählt, bei der die Moleküle parallel zur xy-Ebene ausgerichtet waren.

Die Beschreibung des Systems erfolgt wie in Abschnitt 3.1 in reduzierten Größen. Die reduzierte Energie pro Teilchen

$$\langle U^* \rangle = \frac{\langle U \rangle}{NJ} = \langle U_J^* \rangle + \langle U_K^* \rangle + \langle U_L^* \rangle + \langle U_M^* \rangle \quad (51)$$

ist die Summe der reduzierten Teilenergien $\langle U_i^* \rangle$, die sich in einem solchen,

in den Orientierungsfreiheitsgraden der Moleküle beschränkten System zu

$$\langle U_J^* \rangle = -\frac{J}{NJ} \langle \cos^2 \alpha_{ij} \rangle, \quad (52)$$

$$\langle U_K^* \rangle = -\frac{K}{NJ} \langle u_{ij}^z \cos \alpha_{ij} \sin \alpha_{ij} \rangle, \quad (53)$$

$$\langle U_L^* \rangle = -\frac{L}{NJ} \langle \cos^4 \alpha_{ij} \rangle \quad (54)$$

und

$$\langle U_M^* \rangle = -\frac{M}{NJ} \langle u_{ij}^z \cos^3 \alpha_{ij} \sin \alpha_{ij} \rangle \quad (55)$$

ergeben. Dabei ist u_{ij}^z die z-Koordinate des zum Verbindungsvektor der Molekülschwerpunkte kollinearen Einheitsvektors \underline{u}_{ij} zweier Teilchen, α_{ij} bezeichnet den Winkel zwischen zwei Moleküldirektoren \underline{a}_i und \underline{a}_j .

3.2.3 Ergebnisse

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ verändert sich kontinuierlich mit der Temperatur (Abb. 36). Die Änderung der Krümmung deutet dabei auf eine Phasenumwandlung hin. Die Beiträge der Teilenergien $\langle U_K^* \rangle$ und $\langle U_M^* \rangle$, die für achirale Moleküle verschwinden, sind vom Betrage her klein gegenüber den Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ und $\langle U_L^* \rangle$. Die Teilenergien $\langle U_K^* \rangle$ und $\langle U_M^* \rangle$ zeigen einen stetigen Vorzeichenwechsel bei $T^* \approx 1.055$. Im gesamten simulierten Temperaturintervall zeigen beide Teilenergien gegenläufiges Verhalten.

Die Umwandlungstemperatur kann durch die Lage des Maximums der Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Temperatur T^* (Abb. 37) annähernd zu $T_u^* \approx 2.20$ bestimmt werden. Der Graph der Wärmekapazität ist asymmetrisch zu dieser Umwandlungstemperatur, bei $T^* > T_u^*$ ist die Steigung wesentlich größer als bei $T^* < T_u^*$. Im Phasenübergang zeigt sich eine Systemgrößenabhängigkeit, für das größere System findet man höhere Werte für C_v^* .

Bei der höchsten berechneten Temperatur sind die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ klein und unterscheiden sich nur wenig von den Minimalwerten für

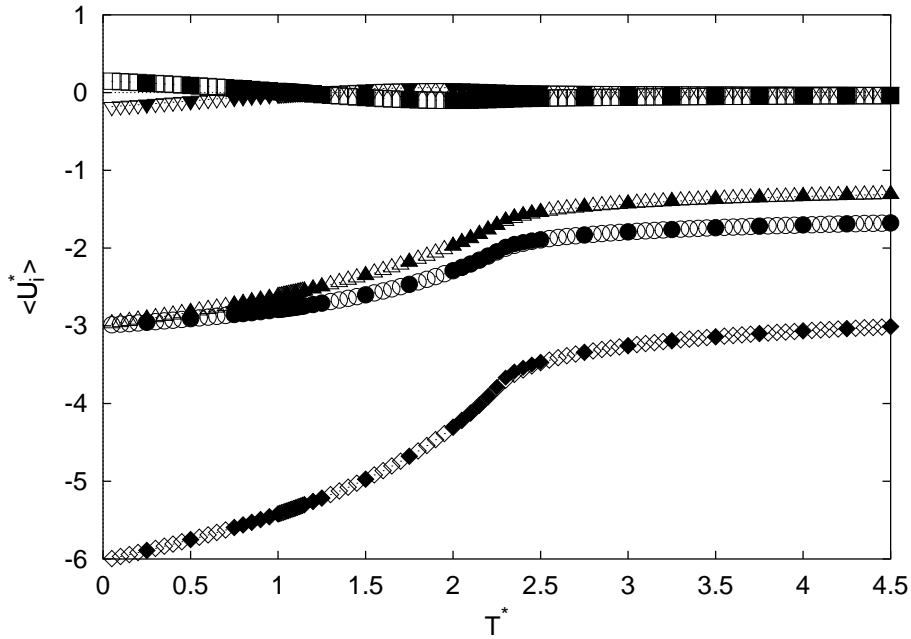


Abbildung 36: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond) und die Beiträge der verschiedenen Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ (\circ), $\langle U_K^* \rangle$ (\square), $\langle U_L^* \rangle$ (\triangle) und $\langle U_M^* \rangle$ (∇) als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (hohle Symbole) und $16 \times 16 \times 16$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten $\langle P_2^{sch} \rangle_{min} = \frac{1}{4}$ und $\langle P_4^{sch} \rangle_{min} = \frac{9}{64}$. Wie in Abschnitt 3.1 sind die Werte für größere Gittersysteme kleiner. Bei Abkühlung des Systems steigen die Werte im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur stark an, d.h. es findet ein Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Phase statt.

Für den Temperaturbereich der geordneten Phase wurde der mittlere Winkel der lokalen Direktoren benachbarter Schichten $\langle \Delta\alpha \rangle$ berechnet, um eine weitere Charakterisierung der geordneten Phase zu ermöglichen. An der Stelle der Phasenumwandlung weist $\langle \Delta\alpha \rangle$ ein Maximum auf. Bei weiterer Abkühlung fällt der Wert kontinuierlich und wechselt schließlich bei $T^* \approx 1.055$ das Vorzeichen. Es handelt sich um eine cholesterische Phase, deren Händigkeit sich bei $T^* \approx 1.055$ von rechthändig zu linkshändig ändert. Zum Vergleich mit den Ergebnissen aus Meanfield-Rechnungen wurde in Abb. 39

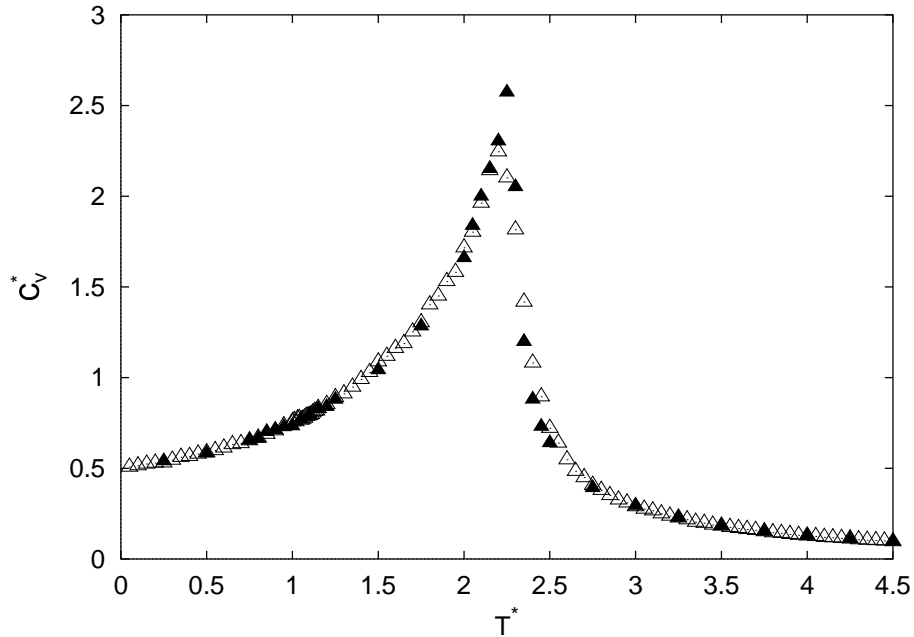


Abbildung 37: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der Temperatur T^* für Gittersysteme der Größe $8 \times 8 \times 8$ (\triangle) und $16 \times 16 \times 16$ (\blacktriangle).

zusätzlich der Verlauf gemäß Gl. (23) bei $R = 1$ unter Verwendung der Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ der Simulation aufgetragen. Trotz der Beschränkung auf Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten findet man eine qualitative Übereinstimmung, insbesondere hinsichtlich des Vorzeichenwechsels von $\langle \Delta\alpha \rangle$. In Abb. 40 ist entsprechend die Gleichgewichtsganghöhe p_0 der cholesterischen Phase als Funktion der Temperatur aufgetragen. Sie zeigt bei $T^* \approx 1.055$ eine Polstelle mit Vorzeichenwechsel, bei niedrigeren Temperaturen ist p_0 ausschließlich negativ, bei höheren ausschließlich positiv.

Bei der über die Auftragung der mittleren Winkel $\langle \Delta\alpha \rangle$ der lokalen Direktoren benachbarter Schichten gegen die Temperatur T^* (Abb. 39) ermittelten Inversionstemperatur ist die Summe der chiralen Teilenergien von Null verschieden (Abb. 41), obwohl an diesem Punkt eine nematische Phase vorliegt. Dies ist durch lokale Verdrillungen der Phase zu erklären, die sich bei der Berechnung des Winkels $\langle \Delta\alpha \rangle$ zwischen den lokalen Direktoren benachbar-

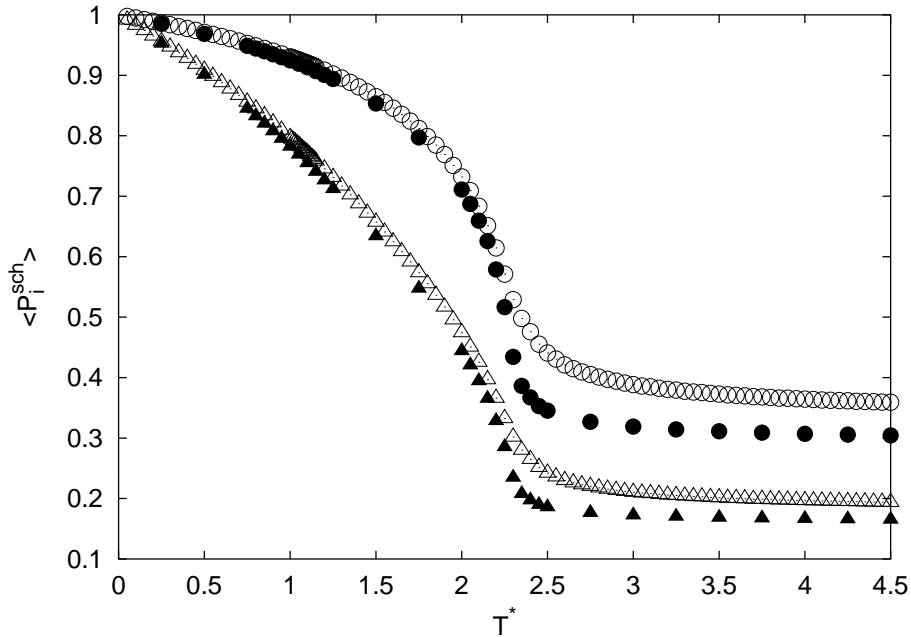


Abbildung 38: Die Ordnungparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (\circ) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Δ) als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (hohle Symbole) und $16 \times 16 \times 16$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

ter Schichten herausmitteln, wegen der Asymmetrie des Potentials (vergl. Abb. 35) aber nicht bei der Berechnung der chiralen Energiebeiträge $\langle U_K^* \rangle$ und $\langle U_M^* \rangle$.

p_0 weist auch bei der Inversion der Helix keine Systemgrößenabhängigkeit auf. Die Verwendung selbstbestimmter periodischer Randbedingungen hat also die Einstellung der Gleichgewichtshelix auch bei Wechsel der Händigkeit der helikalen Überstruktur ermöglicht. Die kontinuierliche Änderung der Ordnungparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ beim Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase sowie der nur geringe Systemgrößeneinfluss auf die Wärmekapazität C_v^* deuten auf einen Phasenübergang zweiter oder höherer Ordnung hin. Für einen Phasenübergang erster Ordnung, wie es Zakhlevnykh *et al.* [87] für den Übergang zwischen cholesterischen Phasen unterschiedlicher Händigkeit voraussagten, konnte kein Hinweis gefunden werden. Vielmehr ändert sich die Helixganghöhe der cholesterischen Phase kontinuier-

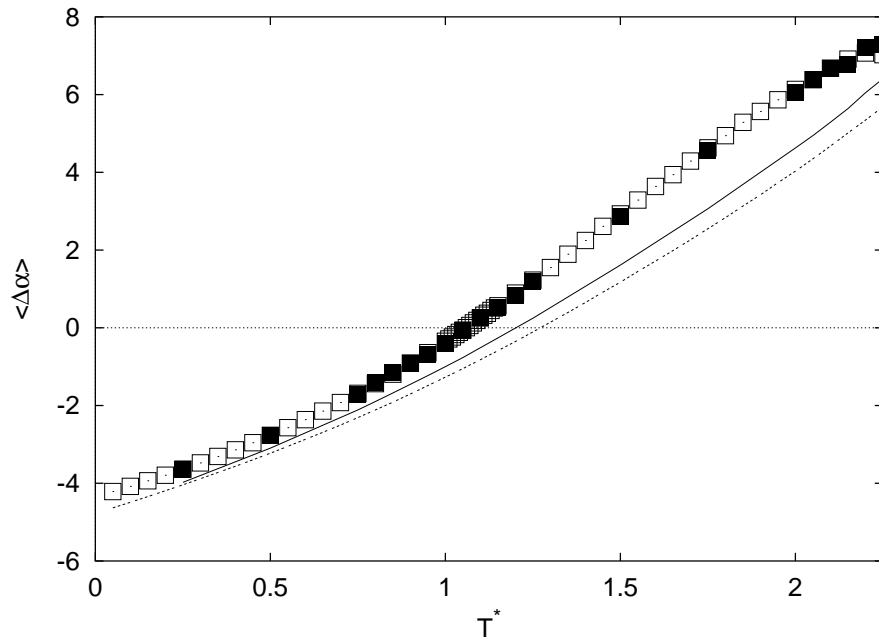


Abbildung 39: Der mittlere Winkel $\langle \Delta\alpha \rangle$ zwischen den lokalen Direktoren benachbarter Schichten als Funktion der Temperatur im Existenzbereich der cholesterischen Phase für das $8 \times 8 \times 8$ (\square) und $16 \times 16 \times 16$ (\blacksquare) Gittersystem. Zum Vergleich sind die Werte gemäß Gl. (23) mit $R = 1$ und den Ordnungsparametern der Simulation für das $8 \times 8 \times 8$ (gepunktete Linie) und $16 \times 16 \times 16$ (durchgezogene Linie) Gittersystem eingezeichnet.

lich und geht dabei über eine nematische Phase in eine cholesterische Phase umgekehrter Händigkeit über. Damit konnte gezeigt werden, daß in einem Einkomponentensystem starrer, chiraler Moleküle ein anharmonisches intermolekulares Wechselwirkungspotential bereits ausreichend für das Phänomen einer temperaturinduzierten Helixinversion sein kann.

Die eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten in den hier benutzen Modellsystemen beeinflussen die Ordnung des Phasenüberganges (vergl. Abschnitt 3.1) und bedingen zwangsläufig eine lokale Phasenbiaxialität. Vor allem der lokalen Phasenbiaxialität der cholesterischen Phase kommt aber nach den Untersuchungen von Zakhlevnykh *et al.* eine wichtige Rolle bei der Umwandlung zwischen cholesterischen Phasen unterschiedlicher Händig-

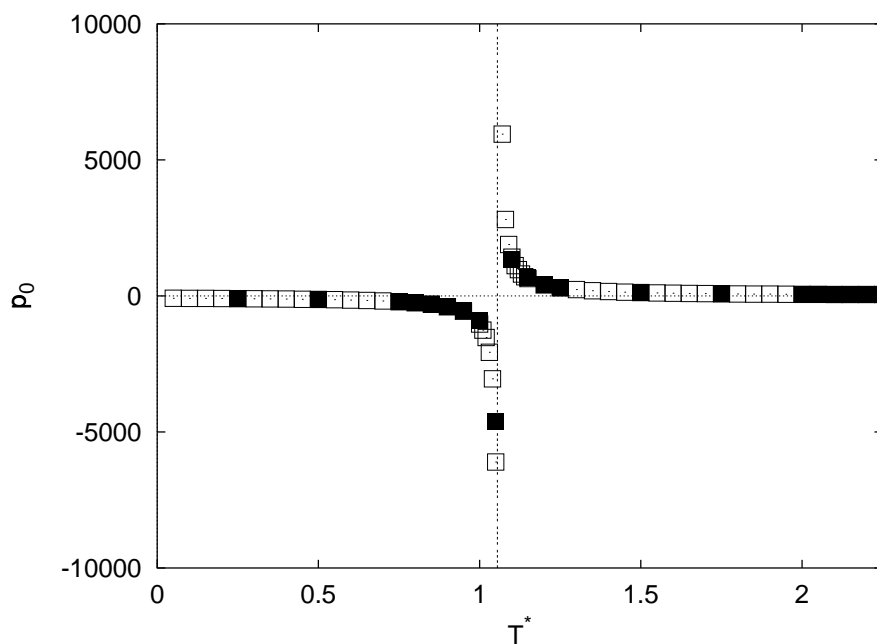


Abbildung 40: Die Gleichgewichtsganghöhe p_0 der cholesterischen Phase als Funktion der Temperatur für das $8 \times 8 \times 8$ (\square) und $16 \times 16 \times 16$ (\blacksquare) Gittersystem.

keit zu. Eine genauere Untersuchung dieses Sachverhaltes macht deshalb die Verwendung von Modellsystemen mit uneingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden notwendig, da hier die lokale Phasenbiaxialität eine unabhängige Observable darstellt.

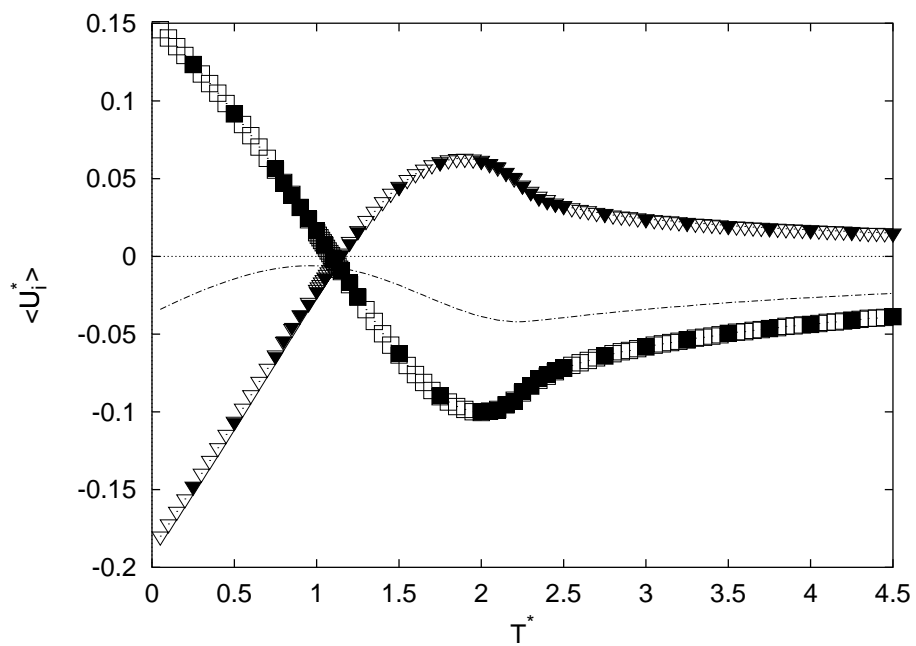


Abbildung 41: Die chiralen Energiebeiträge $\langle U_K^* \rangle$ (□) und $\langle U_M^* \rangle$ (▽) als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ (hohle Symbole) und $16 \times 16 \times 16$ (gefüllte Symbole) Gittersystem. Die gestrichelte Linie stellt die Summe der chiralen Teilenergien für das $8 \times 8 \times 8$ System dar.

3.3 Induziert cholesterische Phasen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Einfluß der Temperatur auf Phasen chiraler, mesogener Moleküle mit Hilfe von Gittersystemen chiraler Teilchen untersucht. Dabei wurden ausschließlich einkomponentige Systeme betrachtet, d.h. alle Teilchen des Systems waren durch den gleichen Satz von Potentialparametern charakterisiert, sie besaßen damit insbesondere die gleiche Chiralität.

In diesem Abschnitt sollen Gittersimulationen von binären Mischphasen vorgestellt werden. Die Systeme bestehen dabei aus Teilchen mit unterschiedlichen Potentialparametern. Insbesondere soll das Phänomen der chiralen Induktion im Rahmen einer Gittersimulation untersucht werden.

3.3.1 Chirale Induktion

Löst man eine geringe Menge eines chiralen Stoffes (Gastsubstanz oder Dotierstoff) in einer nematischen Phase (Wirtsphase), beobachtet man makroskopisch den Übergang zu einer cholesterischen Phase [24, 27]. Die Dotierstoffe müssen dabei selbst keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden können. Man spricht hierbei von chiraler Induktion. Die Ganghöhe der induziert cholesterischen Phase ist von den Eigenschaften der Dotierstoffmoleküle und der Moleküle der Wirtsphase, insbesondere aber von der Konzentration des Dotierstoffes abhängig. Zur Induktion einer cholesterischen Phase ist nur wenig Dotierstoff notwendig, schon Molenbrüche von $x = 10^{-4}$ können ausreichend sein. Hinweise auf eine für die Induktion notwendige Schwellkonzentration, wie etwa bei der chiralen Induktion einer smektisch C* Phase durch Lösen chiraler Gastmoleküle in einer smektisch C Phase, wurden bisher nicht gefunden.

Umso schwieriger ist es, eine Erklärung für die induzierte Verdrillung lokaler Direktoren gegeneinander und die Fortpflanzung dieser lokalen Verdrillung durch die Phase zu finden. Aufgrund der geringen Dotierstoffkonzentration kann man annehmen, daß die Umgebung eines Dotierstoffmoleküls vermehrt

durch Wirtsmoleküle gebildet wird. Weiterhin sind die chiralen Wechselwirkungen schwach und nur von kurzer Reichweite [28, 55] und trotzdem können geringe Mengen von Dotierstoff die Chiralität einer Phase stark ändern. Die chirale Induktion ist sowohl experimentell als auch theoretisch gut untersucht worden (einen Überblick gibt Kuball *et al.* in [39]). Als ersten Schritt im Hinblick auf die Untersuchung mittels Computersimulationen betrachteten Berardi *et al.* [3] die Fortpflanzung der lokalen Verdrillung anhand der Einwirkung einer mit chiralen Molekülen besetzten Oberfläche auf eine nematische Phase mittels Monte-Carlo-Simulationen. Mittels Computersimulation wurde die Induktion einer chiralen Phase durch in der Wirtsphase gelöste Gastmoleküle bisher noch nicht untersucht.

Von Finkelmann und Stegemeyer [21] wurde die *helical twisting power* (HTP) zur Quantifizierung des Verdrillungsvermögens eines Dotierstoffes in einer nematischen Phase

$$HTP = \left(\frac{dp^{-1}}{dx} \right)_{x=0} \quad (56)$$

als Verhältnis der Änderung der inversen Ganghöhe p der induziert cholesterischen Phase und der Änderung des Molenbruches x bei unendlicher Verdünnung ($x = 0$) eingeführt. Für kleine Molenbrüche beobachtet man eine lineare Abhängigkeit der inversen Ganghöhe vom Molenbruch. Damit vereinfacht sich Gl. (56) zu:

$$HTP = \frac{1}{px} . \quad (57)$$

Bei der Mischung zweier chiraler Verbindungen, die jeweils reine cholesterische Phase unterschiedlicher Händigkeit ausbilden, kann es bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Mischungsverhältnis zu einer gegenseitigen Auslöschung der Verdrillung kommen. Dies führt zur Ausbildung einer kompensiert cholesterischen Phase, die als strukturell analog zu einer nematischen Phase betrachtet wird und die auch durch Dotierung mit chiralen Substanzen wieder in eine induziert cholesterische Phase überführt werden kann. Die Definition der HTP aus Gl. (56) wurde für die Beschreibung

der HTP in nematischen und kompensiert cholesterischen Phasen verallgemeinert [40], wobei zur Quantifizierung eine skalare Größe (AHTP) und eine pseudoskalare Größe (HTP) definiert wurden. Für eine chirale Verbindung e ergibt sich nach Kuball *et al.* [40] die HTP zu

$$(HTP)_e = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} \right\} \quad (58)$$

und die AHTP zu

$$(AHTP)_e = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} \right\}, \quad (59)$$

wobei e^\dagger das Enantiomer von e und x_e, x_{e^\dagger} die Molenbrüche von e bzw. e^\dagger bezeichnen. Für ein Gastmolekül in einer achiralen Wirtsphase gilt

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} = - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} \quad (60)$$

und die AHTP verschwindet. Für ein achirales Gastmolekül in einer chiralen Wirtsphase jedoch ist die AHTP von Null verschieden.

3.3.2 Modellsystem und Simulationsaufbau

Bei der Induktion einer cholesterischen Phase durch Lösen eines chiralen Dotierstoffes in einer nematischen Phase muß keine Schwellkonzentration überschritten werden, wie etwa bei der Induktion einer smektisch C* Phase in einer smektisch C Phase, d.h. die nematische Phase wird mit steigender Konzentration des Dotierstoffes kontinuierlich verdrillt, und es bildet sich eine induziert cholesterische Phase mit kontinuierlich abnehmender Ganghöhe aus. Wie in den vorangegangenen Abschnitten wurde wieder ein primitiv kubisches Gitter von Molekülen mit parallel zur xy-Ebene eingeschränkten Orientierungen gewählt, deren Wechselwirkungen auf die nächsten Nachbarn (*nearest neighbours interaction*) beschränkt waren. Bei der chiralen Induktion kann sich die Helixganghöhe der induziert cholesterischen Phase, aus-

gehend von ∞ für die nematische Phase, stark ändern. Deshalb erfordert die Ausbildung der Gleichgewichtshelix verdrillte Randbedingungen, deren Verdrillungswinkel Φ während der Simulation angepaßt wird. Monte-Carlo-Simulationen wurden mit Gittersystemen der Größe $8 \times 8 \times 8$, $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$ unter Verwendung des Standard-Metropolis-Algorithmus⁷ durchgeführt. Die Simulationen wurden unter Verwendung selbstbestimmter Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) analog zu den Rechnungen aufgebaut, die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt wurden. Bei der Simulation von $8 \times 8 \times 8$ Systemen folgte einem Equilibrierungslauf von 160.000 Cycles ein Produktionslauf gleicher Länge. Wegen der drastisch ansteigenden Rechenzeit wurde bei der Simulation größerer Systeme die Länge des Equilibrierungs- und Produktionslaufes entsprechend gekürzt. Bei Systemen der Größe $16 \times 16 \times 16$ wurden dafür jeweils 80.000 Cycles und für $24 \times 24 \times 24$ Systeme jeweils 40.000 Cycles verwendet. Bei allen Simulationen wurde der in Abschnitt 3.1 vorgestellte modifizierte Algorithmus für den kollektiven Monte-Carlo-Schritt zur Anpassung des Verdrillungswinkels Φ verwendet.

Als Startbedingungen wurden periodische Randbedingungen ($\Phi = 0^\circ$) sowie eine Konfiguration mit zufälligen Orientierungen der Moleküle gewählt. Dabei waren die Moleküle parallel zur xy-Ebene ausgerichtet, d.h. eine solche Konfiguration entspricht einer isotropen Phase in einem System mit planar eingeschränkten Freiheitsgraden der Orientierung.

Eine Variation des Molenbruches wurde durch eine zufällige Auswahl von n_i Gastmolekülen erreicht. Zur Beschreibung der Molekülwechselwirkungen wurde das schon in den vorangegangenen Abschnitten verwendete Potential (Gl. (22)) eingesetzt. Gast- und Wirtsmoleküle wurden durch zwei verschiedene, fest vorgegebene Sätze von Potentialparametern charakterisiert. Bei der Berechnung der Wechselwirkung von Teilchen mit unterschiedlichen Potentialparametern, d.h. zwischen einem Gast- und einem Wirtsmolekül, wurde das arithmetische Mittel der einzelnen Potentialparameter verwendet. Für jeden zu berechnenden Molenbruch x_i wurde ausgehend von einer isotropen Startkonfiguration eine unabhängige Monte-Carlo-Rechnung durchgeführt,

bei der $n_i = x_i N$ Moleküle jeweils zufällig als Gastmoleküle ausgewählt wurden. Die Parameter L und M sind in allen hier vorgestellten Simulationen gleich Null, alle Systeme wurden bei $T^* = 0.5$, d.h. im Existenzbereich der nematischen bzw. cholesterischen Phase (siehe Abschnitt 3.1) untersucht. Im Grenzfall $x_i = 0$ entspricht dieses Modell dem Lebwohl-Lasher-Modell einer nematischen Phase, im Grenzfall $x_i = 1$ dem Modell einer cholesterischen Phase mit temperaturunabhängiger Helixganghöhe aus Abschnitt 3.1.4.1.

Zur Simulation der Induktion einer cholesterischen Phase durch Lösen eines chiralen Dotierstoffes in einer nematischen Wirtsphase aus achiralen Molekülen wurde zunächst im kleinsten System ($8 \times 8 \times 8$) der Molenbruch des Dotierstoffes im Intervall $x_i \in [0, 1]$ bei einer Schrittweite von $\Delta x_i = \frac{1}{16}$ variiert. Die achiralen Moleküle der Wirtsphase wurden dabei durch einen Parametersatz von $J = 1$ und $K = 0$, die chiralen Gastmoleküle durch einen Parametersatz von $J = K = 1$ beschrieben. Zur Bestimmung der HTP und der AHTP wurden im Bereich sehr geringer und sehr großer Molenbrüche des Dotierstoffes zwei unabhängige Simulationsreihen mit den gleichen Parametersätzen durchgeführt: Ausgehend vom Grenzfall $x_i = 0$ im Intervall $x_i \in [0, \frac{1}{8}]$ mit einer Schrittweite von $\Delta x_i = \frac{1}{128}$ und ausgehend vom Grenzfall $x_i = 1$ im Intervall $x_i \in [\frac{7}{8}, 1]$ mit einer Schrittweite von $\Delta x_i = -\frac{1}{128}$. Um den Einfluß der Systemgröße auf die HTP und die AHTP zu bestimmen, wurde die chirale Induktion bei sehr großen und sehr kleinen Molenbrüchen in analogen Rechnungen auch für die Systemgrößen $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$ untersucht.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Dotierung einer Wirtsphase aus chiralen Molekülen mit chiralen Gastmolekülen wurden zusätzliche Monte-Carlo-Simulationen analog zu den oben beschriebenen Rechnungen durchgeführt. Von besonderem Interesse sind die in chiraler Umgebung unterschiedlichen Auswirkungen der Enantiomeren des Dotierstoffes auf die helikale Überstruktur. Die Wirtsmoleküle wurden durch einen Parametersatz von $J = K = 1$ beschrieben. Für die Enantiomere der Gastmoleküle wurden Parametersätze mit identischen Werten für den skalaren Potentialparameter ($J = 1$), aber nur dem Betrage nach gleichen Werten für den pseudoskalaren Potentialpa-

parameter ($K = +0.5$ bzw. $K = -0.5$) gewählt.

Die mittleren Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ wurden wie in den vorangegangenen Abschnitten über die Orientierungen sowohl der Gast- als auch der Wirtmoleküle berechnet. Darüber hinaus wurden analog dazu die Wirtsordnungsparameter $\langle P_2^{wirt} \rangle$ und $\langle P_4^{wirt} \rangle$ und die Gastordnungsparameter $\langle P_2^{gast} \rangle$ und $\langle P_4^{gast} \rangle$ berechnet, bei denen ausschließlich die Orientierungen der Wirt- bzw. Gastmoleküle unter Bezugnahme auf den über die Orientierungen aller Teilchen bestimmten lokalen Direktor berücksichtigt wurden.

3.3.3 Ergebnisse

3.3.3.1 Binäre Systeme aus chiralen und achiralen Molekülen

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ des $8 \times 8 \times 8$ Systems verändert sich kontinuierlich mit wachsendem Molenbruch x^* des Dotierstoffes (Abb. 42). Der chirale Energiebeitrag $\langle U_K^* \rangle$ nimmt mit steigendem Molenbruch zu, während der achirale Energiebeitrag $\langle U_J^* \rangle$ abnimmt, wobei keine sprunghaften Änderungen auftreten. Das Krümmungsverhalten der reduzierten Energie ändert sich dabei nicht. Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion des Molenbruches x^* (Abb. 43) weist kein ausgezeichnetes Maximum im gesamten Intervall $[0, 1]$ auf. Dies weist auf das Fehlen einer Phasenumwandlung hin.

Unabhängig von der Zusammensetzung der binären Mischphase bleibt die hohe Ordnung des Systems erhalten. Die mittleren Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ sinken mit steigendem Molenbruch zunächst leicht ab und haben bei $x^* \approx 0.125$ ein Minimum (Abb. 44). Im Intervall $[0.125; 1]$ steigen sie kontinuierlich und erreichen bei $x^* = 1$ ihr Maximum. Für die undotierte Phase ($x^* = 0$) verschwindet der mittlere Winkel der lokalen Direktoren benachbarter Schichten $\langle \Delta\alpha \rangle$. Dies entspricht einer inversen Ganghöhe von $p^{-1} = 0$, d.h. es hat sich eine nematische Phase eingestellt (Abb. 45a). Mit zunehmendem Anteil chiraler Gastmoleküle steigt p^{-1} monoton (Abb. 46) und erreicht bei $x^* = 1$ den Maximalwert. Die nematische Phase wird durch Zugabe des chiralen Dotierstoffes kontinuierlich verdrillt. Das Maximum der Verdrillung wird bei der rein cholesterischen Phase erreicht (Abb. 45b). Die

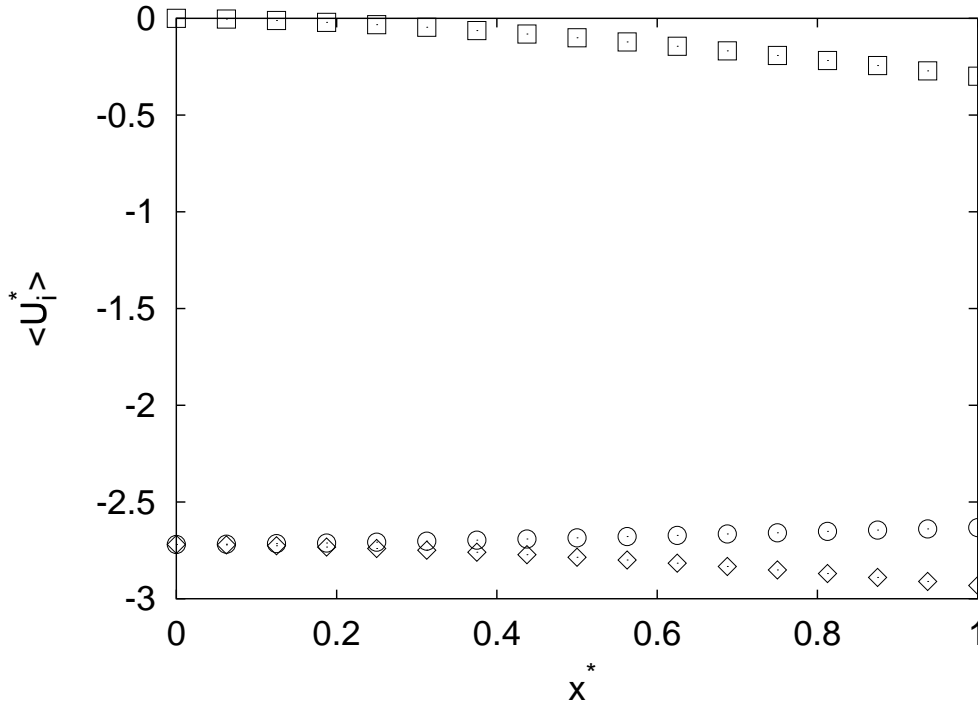


Abbildung 42: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (◇), der chirale Energiebeitrag $\langle U_K^* \rangle$ (□) und der achirale Energiebeitrag $\langle U_J^* \rangle$ (○) als Funktion des Molenbruches x^* des chiralen Dotierstoffes für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

Krümmung ist im betrachteten Intervall durchweg positiv, eine Linearität gemäß Gl. (57) ist in dieser Auftragung nicht zu erkennen. Die Rechnungen mit kleineren Schrittweiten in den Bereichen sehr großer und sehr kleiner Molenbrüche des Dotierstoffes zeigen jedoch ein solches lineares Verhalten (Abb. 47).

Mit Gl. (60) geht Gl. (58) in den zu Gl. (56) analogen Ausdruck

$$HTP = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} \right\} = \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} \quad (61)$$

über. Eine mit chiralem Dotierstoff versetzte Wirtsphase aus achiralen Molekülen kann bei großen Molenbrüchen auch als eine Wirtsphase aus chiralen Molekülen angesehen werden, die zu einem geringen Teil mit achiralen Gast-

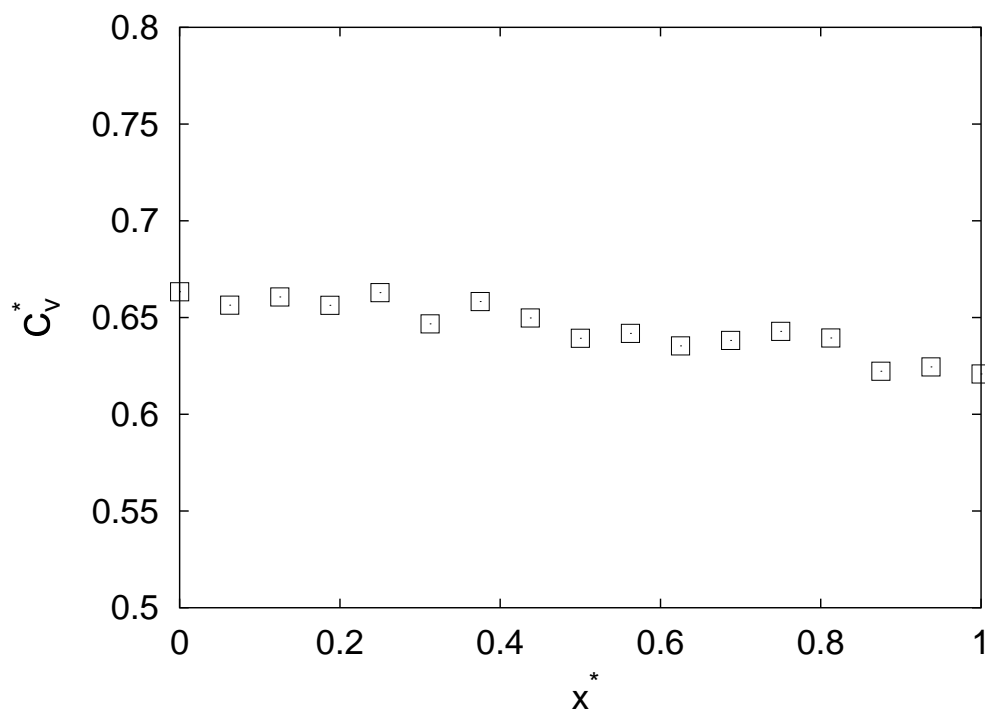


Abbildung 43: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion des Molenbruches des Dotierstoffes x^* für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

molekülen dotiert ist. Für einen achiralen Dotierstoff gilt $x_e = x_{e^\dagger}$, d.h.

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} = \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} . \quad (62)$$

Gl. (59) geht damit in

$$AHTP = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} \right\} = \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} \quad (63)$$

über. Aus der Auftragung der inversen Helixganghöhe p^{-1} gegen den Molenbruch des Dotierstoffes kann deshalb die HTP und die AHTP direkt durch Bestimmung der Steigung ermittelt werden. In Tab. 2 sind die durch lineare Regression ermittelten Werte für die in Abb. 47 abgebildeten Intervalle zusammengefaßt.

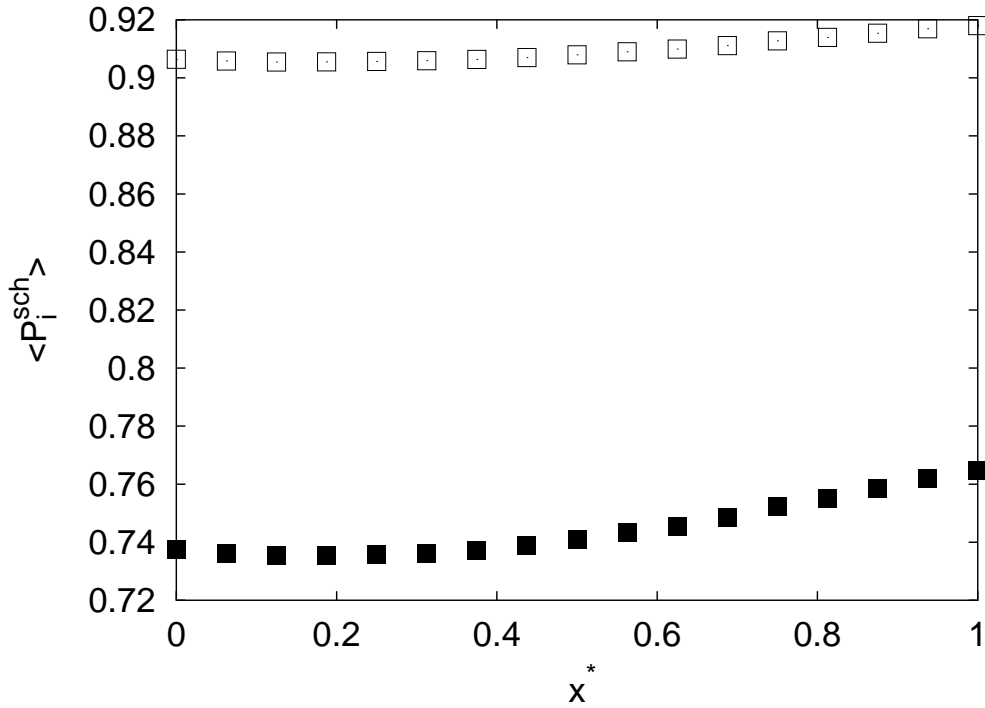
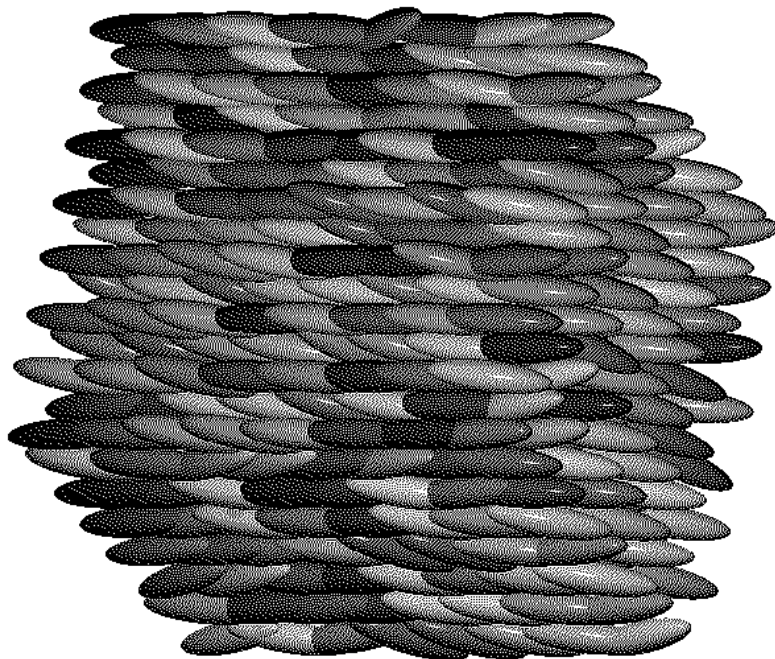


Abbildung 44: Die Ordnungparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) als Funktion des Molenbruches des Dotierstoffes x^* für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

Tabelle 2: Die nach Gln. (61) und (63) aus der Auftragung der inversen Helixganghöhe p^{-1} gegen den Molenbruch des Dotierstoffes ermittelten HTP und AHTP Werte. σ bezeichnet die Standardabweichung.

Systemgröße	HTP	σ	AHTP	σ
$8 \times 8 \times 8$	0.0803919	0.0008116	0.0420172	0.0006697
$16 \times 16 \times 16$	0.0780927	0.0002945	0.0438939	0.0002666
$24 \times 24 \times 24$	0.0784583	0.0002829	0.0438919	0.0002864

(a)



(b)

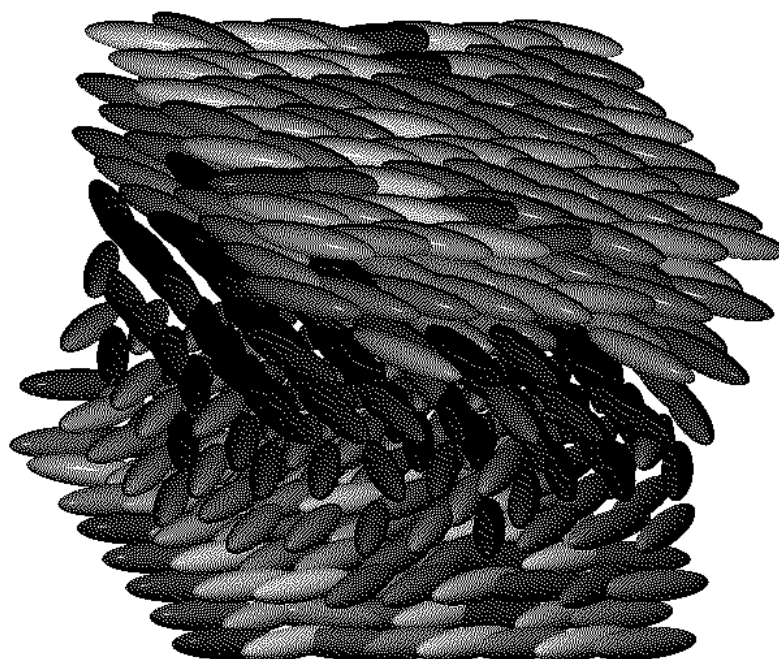


Abbildung 45: Endkonfigurationen des $8 \times 8 \times 8$ Gittersystems bei $x^* = 0$ (a) und $x^* = 1$ (b).

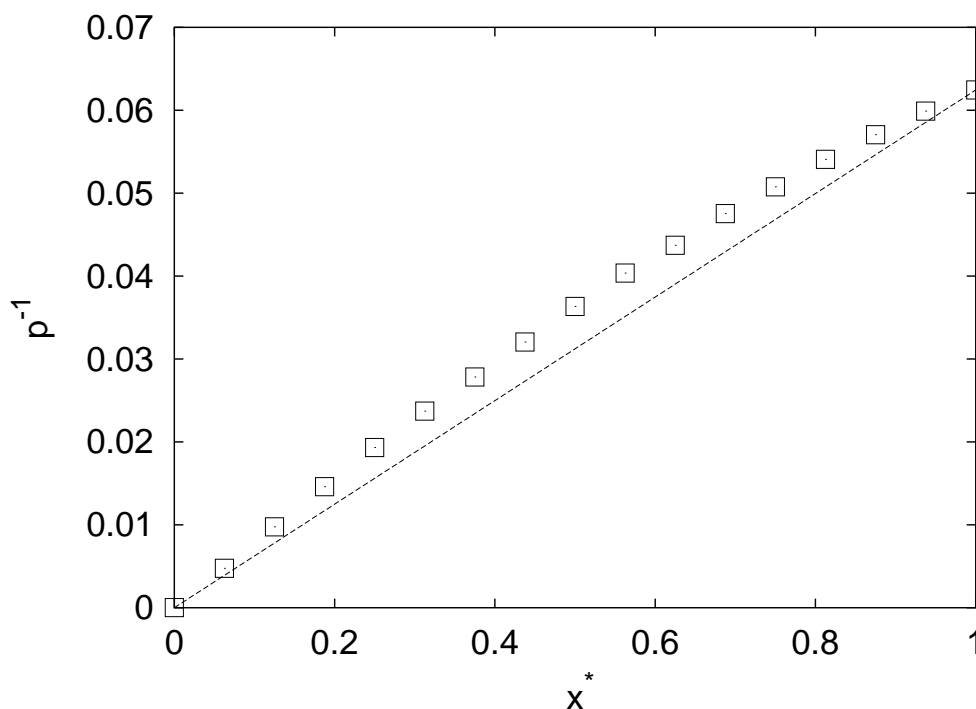


Abbildung 46: Die inverse Ganghöhe p^{-1} der induzierten cholesterischen Phase als Funktion des Molenbruches des Dotierstoffes x^* für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

Die Gleichgewichtshelixganghöhe, und damit die HTP und AHTP, konnte dabei wiederum unabhängig von der Systemgröße der untersuchten Systeme bestimmt werden.

3.3.3.2 Binäre Systeme chiraler Moleküle

Ein System aus chiralen Molekülen mit einem Parametersatz von $J = K = 1$ weist bei $T^* = 0.5$ eine cholesterische Phase auf (vergl. Abschnitt 3.1). Ein solches System wurde mit jeweils einem der Enantiomere eines chiralen Dotierstoffes ($J = 1, K = \pm 0.5$) versetzt.

In beiden binären Systemen nimmt die inverse Ganghöhe der cholesterischen Phase mit zunehmendem Molenbruch der gelösten Gastmoleküle ab (Abb. 48). Eine Dotierung mit dem Enantiomer gegensinniger Chiralität, d.h. die pseudoskalaren Potentialparameter der Gast- und Wirtsmoleküle weisen un-

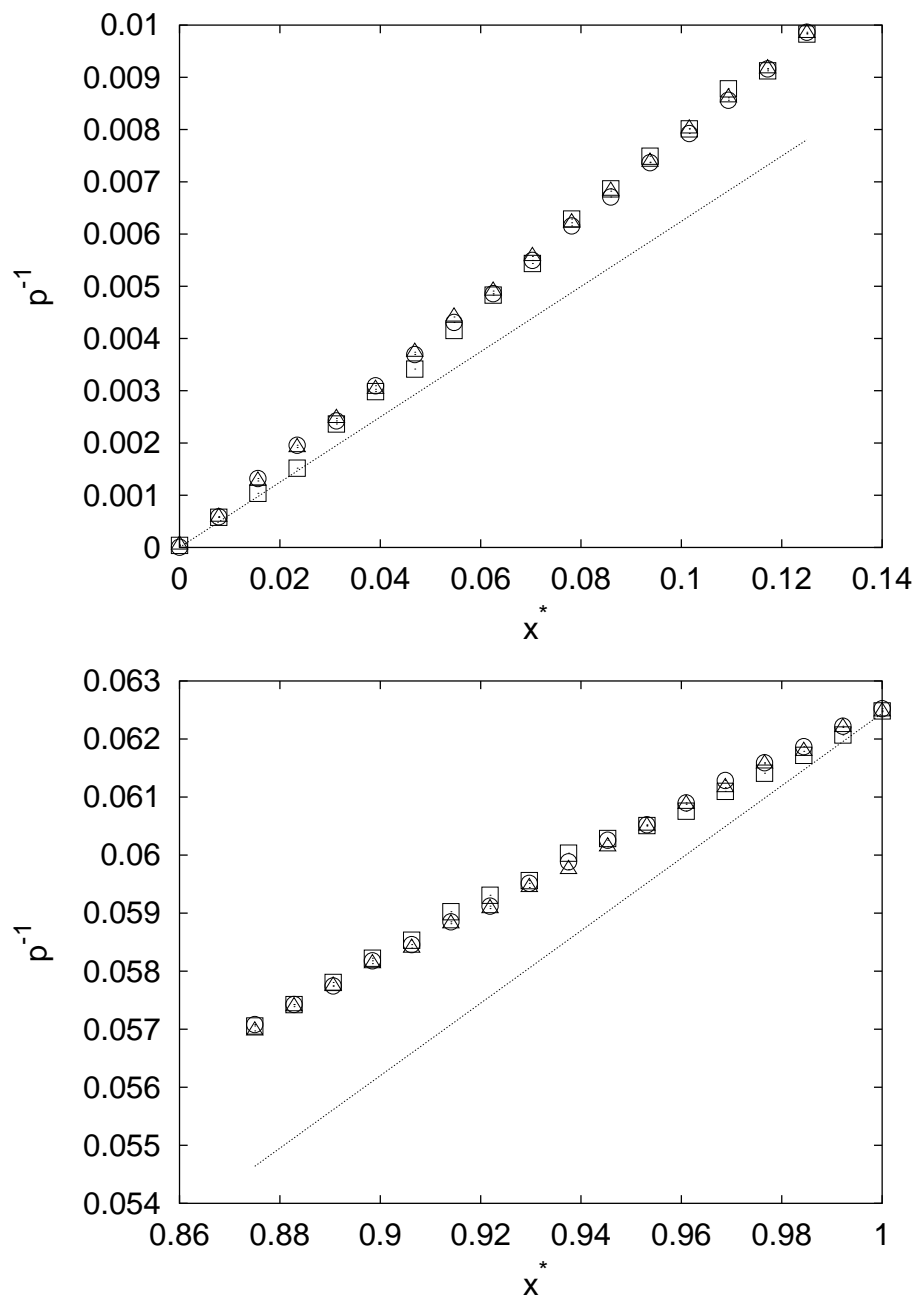


Abbildung 47: Die inverse Helixganghöhe p^{-1} in den Intervallen $[0; 0.125]$ und $[0.875; 1]$ für Gittersysteme der Größe $8 \times 8 \times 8$ (\square), $16 \times 16 \times 16$ (\circ) und $24 \times 24 \times 24$ (\triangle).

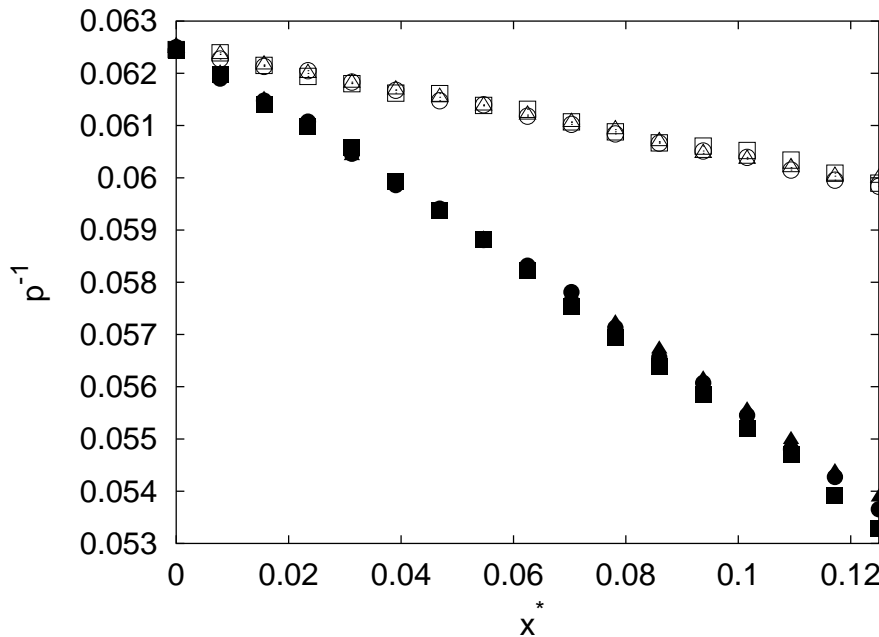
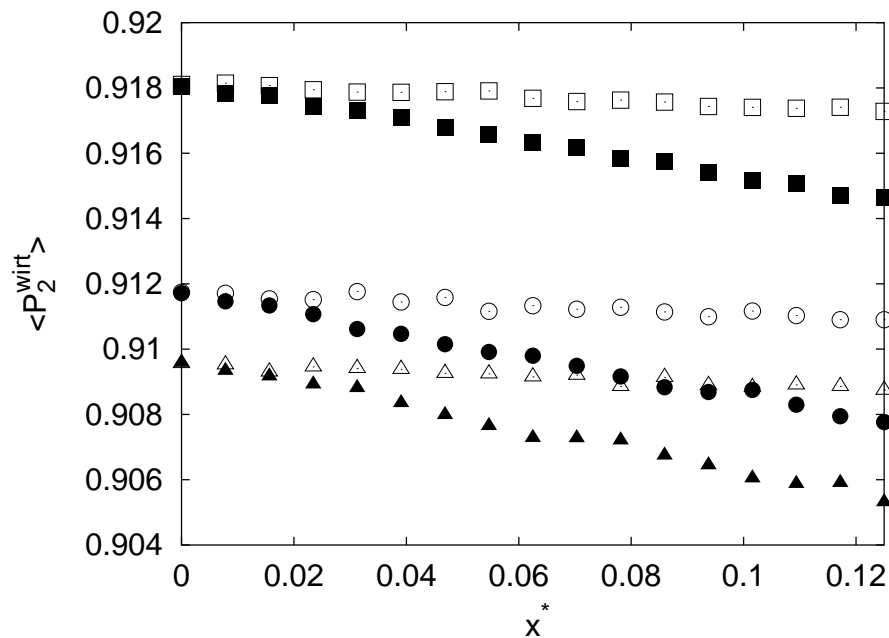


Abbildung 48: Die inverse Ganghöhe der cholesterischen Phase aus chiralen Wirtsmolekülen ($J = 1, K = 1$) und chiralen Gastmolekülen ($J = 1, K = +0.5$ mit offenen Symbolen, $J = 1, K = -0.5$ mit gefüllten Symbolen) für Gittersysteme der Größe $8 \times 8 \times 8$ (\square/\blacksquare), $16 \times 16 \times 16$ (\circ/\bullet) und $24 \times 24 \times 24$ (\triangle/\blacktriangle).

terschiedliche Vorzeichen auf, erniedrigt die Ganghöhe der cholesterischen Phase stärker.

Mit Hilfe der Glgn. (58) und (59) können aus der Steigung der Auftragung der inversen Helixganghöhe p^{-1} gegen die Temperatur (Tab. 3) die Werte für die HTP bzw. AHTP (Tab. 4) ermittelt werden, wobei man eine gute Übereinstimmung der für die unterschiedlichen Systemgrößen berechneten Werte findet. Die mittleren lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2^{wirt} \rangle$ und $\langle P_4^{wirt} \rangle$ des Wirtes werden bei zunehmendem Dotierungsgrad geringer (Abb. 49). Hier findet man einen geringen Systemgrößeneinfluß, der mit zunehmender Systemgröße abnimmt. Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{wirt} \rangle$ und $\langle P_4^{wirt} \rangle$ werden bei der Dotierung mit Enantiomeren gleichsinniger Chiralität in geringerem Maße erniedrigt als mit Enantiomeren gegensinniger Chiralität. Die Wirtsordnung wird durch Dotierstoffe gegensinniger Chiralität also stärker gestört.

(a)



(b)

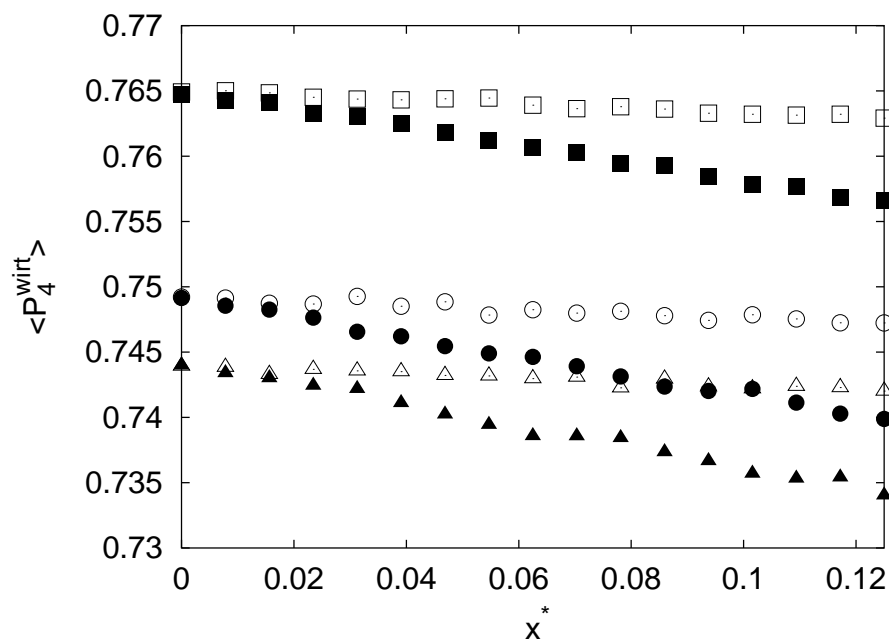


Abbildung 49: Die mittleren lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2^{wirt} \rangle$ (a) und $\langle P_4^{wirt} \rangle$ (b) der chiralen Wirtsmoleküle ($J = 1, K = 1$) der cholesterischen Phase als Funktion des Molenbruches der chiralen Gastmoleküle ($J = 1, K = +0.5$ mit offenen Symbolen, $J = 1, K = -0.5$ mit gefüllten Symbolen) für Gittersysteme der Größe $8 \times 8 \times 8$ (\square/\blacksquare), $16 \times 16 \times 16$ (\circ/\bullet) und $24 \times 24 \times 24$ (Δ/\blacktriangle).

Tabelle 3: Die aus der Auftragung der inversen Helixganghöhe p^{-1} gegen den Molenbruch des Dotierstoffes ermittelten Steigungen. σ bezeichnet dabei die Standardabweichung.

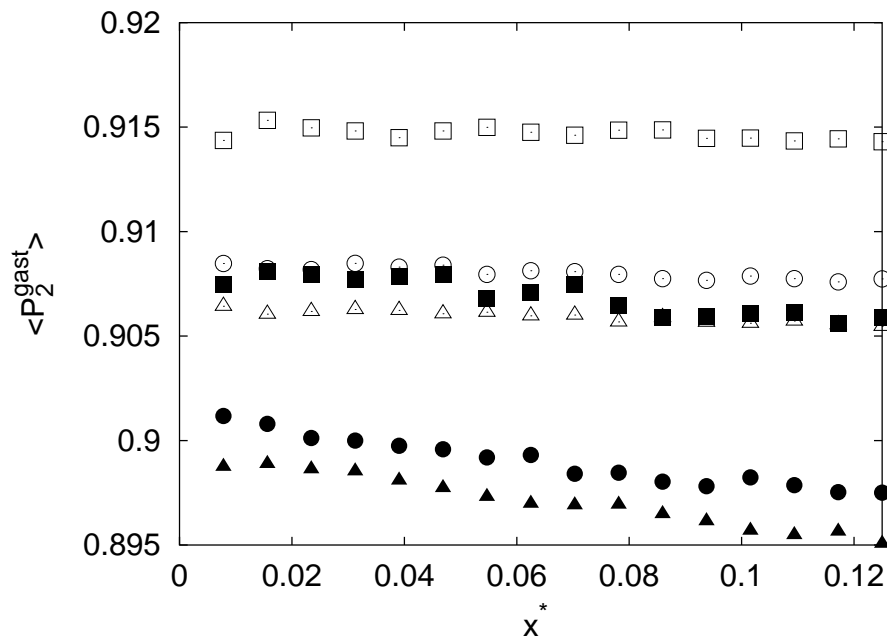
Systemgröße	$K = 0.5$		$K = -0.5$	
	Steigung	σ	Steigung	σ
$8 \times 8 \times 8$	-0.020070	0.000386	-0.073544	0.000867
$16 \times 16 \times 16$	-0.021083	0.000236	-0.070688	0.000625
$24 \times 24 \times 24$	-0.020741	0.000252	-0.069236	0.000313

Tabelle 4: Die nach Glgn. (58) und (59) mit den Werten aus Tab. 3 berechneten Werte für die HTP und AHTP. σ bezeichnet dabei die Standardabweichung.

Systemgröße	HTP	σ	AHTP	σ
$8 \times 8 \times 8$	0.026737	-0.000240	-0.046807	0.0006265
$16 \times 16 \times 16$	0.024803	-0.000194	-0.045885	0.0004304
$24 \times 24 \times 24$	0.024248	-0.000030	-0.044989	0.0002825

Die mittleren lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2^{gast} \rangle$ und $\langle P_4^{gast} \rangle$ der Gastmoleküle zeigen ein ähnliches Verhalten (Abb. 50). Die Ordnungsparameter der Gastmoleküle weisen die gleiche Größenordnung wie die Ordnungsparameter der Wirtsmoleküle auf, liegen jedoch immer geringfügig unter deren Werte. Auch hier zeigt sich ein geringer, zunehmend schwächer werdender Systemgrößeneinfluß. Die mittleren lokalen Ordnungsparameter sind für Gastmoleküle mit gleichsinniger Chiralität höher als für Gastmoleküle mit gegensinniger Chiralität, d.h. die Gastmoleküle können sich geordneter in die Wirtsphase einlagern, wenn sie gleichsinnige Chiralität besitzen. In Einklang mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte damit gezeigt werden, daß Enantiomere in chiralen Phasen ein unterschiedliches Orientierungsverhalten aufweisen [43].

(a)



(b)

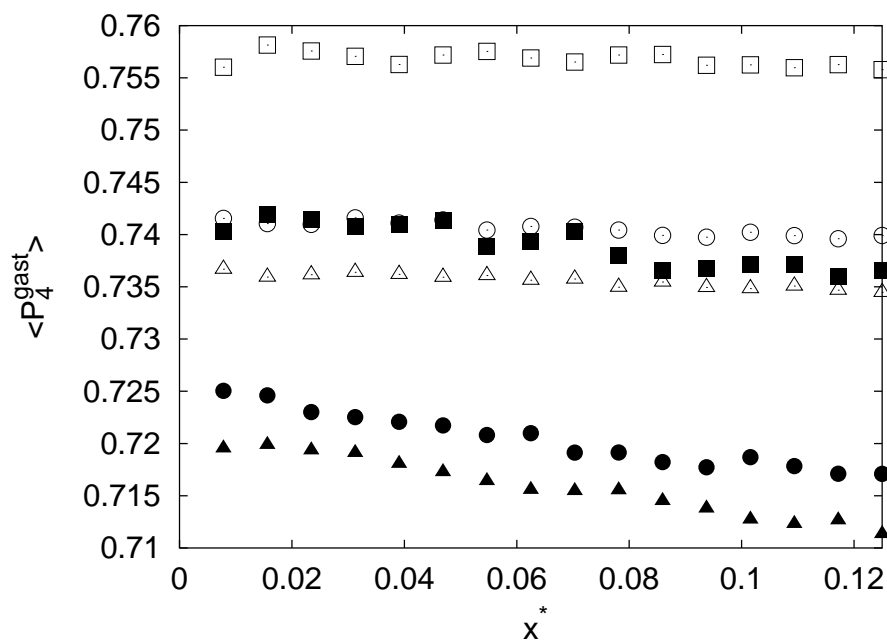


Abbildung 50: Die mittleren lokalen Ordnungsparameter $\langle P_2^{gast} \rangle$ (a) und $\langle P_4^{gast} \rangle$ (b) des chiralen Dotierstoffes ($J = 1, K = +0.5$ mit offenen Symbolen, $J = 1, K = -0.5$ mit gefüllten Symbolen) als Funktion des Molenbruches der chiralen Gastmoleküle für Gittersysteme der Größe $8 \times 8 \times 8$ (\square/\blacksquare), $16 \times 16 \times 16$ (\circ/\bullet) und $24 \times 24 \times 24$ (\triangle/\blacktriangle).

3.4 Systeme mit uneingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Einfluß der Temperatur auf reine Systeme chiraler Teilchen und binäre Mischungen chiraler und achiraler Teilchen mit Hilfe von Gittersimulationen untersucht. Dabei war die Orientierung der Teilchen der Modellsysteme auf Ausrichtungen parallel zur xy -Ebene des laborfesten Koordinatensystems beschränkt. Dies ermöglichte zwar die Ausbildung nematischer und cholesterischer Phasen, verhinderte aber die Ausbildung von Phasen, die sich nicht aus Schichten planar orientierter Teilchen aufbauen lassen, wie zum Beispiel blaue Phasen. Weiterhin konnten wichtige Aspekte, wie zum Beispiel die lokale Phasenbiaxialität cholesterischer Phasen (vergl. Abschnitt 3.2), nicht untersucht werden.

In diesem Abschnitt sollen Gittersimulationen vorgestellt werden, bei denen die Orientierungen der Teilchen keiner Beschränkung unterliegen. Primäres Ziel ist dabei die Untersuchung der Temperatur-Chiralitätsparameter-Ebene des Phasendiagrammes chiraler Moleküle. Weiterhin soll untersucht werden, ob sich die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 vorgestellten Randbedingungen auch zur Simulation cholesterischer Phasen bei uneingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten der Moleküle eignen.

3.4.1 Modellsystem und Simulationsaufbau

Die flüssigkristallinen Phasen wurden mittels Gittersimulationen untersucht, wobei die Moleküle fest auf den Gitterplätzen eines primitiv kubischen Gitters fixiert waren und die Orientierungen der Teilchen keiner Beschränkung unterlagen. Für die Wechselwirkungen wurde das über Gl. (22) beschriebene Potential verwendet, wobei für alle Simulationen keine höheren Wechselwirkungsterme berücksichtigt wurden, d.h. es galt $L = M = 0$. Die Rechnungen wurden analog zu den in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Simulationen aufgebaut.

In Abschnitt 3.1 wurde gezeigt, daß mittels selbstbestimmter Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) die Ausbildung helikaler Über-

strukturen, wie z.B. der cholesterischen Phase, auch bei Systemgrößen untersucht werden kann, die verdrillte Randbedingungen (*twisted boundary conditions*) erfordern, um die Gleichgewichtsstruktur zu erreichen. Dabei wurde die Ausbildung von Strukturen nicht gestört, die sich bereits unter periodischen Randbedingungen ausbilden können.

Die Verwendung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen selbstbestimmten Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) ist nicht an Systeme mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden gebunden und wird im folgenden, neben periodischen Randbedingungen, bei Systemen mit uneingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden angewandt.

Weil die Teilchen einer Schicht des Gittersystems jetzt nicht mehr zwangsläufig komplanar orientiert sind, ist die zu erwartende Ordnung bei Systemen mit uneingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten kleiner als in den analogen Systemen mit planar eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten. Deshalb können die Phasenumwandlungen von geordneten Systemen zu isotropen Systemen erst bei niedrigeren Temperaturen erwartet werden.

Zur Bestimmung des Phasendiagrammes in der Temperatur-Chiralitätsparameter-Ebene wurde ein Gittersystem der Größe $16 \times 16 \times 16$ unter periodischen Randbedingungen in Abhängigkeit vom Potentialparameter K entlang einer Isotherme und in Abhängigkeit von der Temperatur entlang einer Isochiralen, d.h. bei konstantem K untersucht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Randbedingungen wurde das gleiche System unter selbstbestimmten Randbedingungen simuliert, wobei die isotherme Variation des Potentialparameters K und die isochirale Temperaturvariation ansonsten analog zu den oben beschriebenen Simulationen durchgeführt wurden.

Zur Bestimmung des Einflusses der Systemgröße wurden unter selbstbestimmten Randbedingungen Gittersysteme der Größe $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$ untersucht. Zusätzlich wurde die Systemgröße in einer gesonderten Simulationsreihe bei konstanter Temperatur und konstantem Potentialparameter K explizit variiert.

Neben den reduzierten Energien $\langle U_i^* \rangle = \frac{\langle U_i \rangle}{NJ}$ ($i = J, K$) wurden wie in den vorherigen Abschnitten die Wärmekapazität mit konstantem Volumen $C_v^* = \frac{C_v}{k_B}$ und die Schichtordnungsparameter $\langle P_m^{sch} \rangle$ als arithmetische Mittel der Ordnungsparameter $\langle P_m^{sch} \rangle_l$ der Moleküle der Schicht l berechnet. Die Schichtdirektoren \underline{n}_l sind dabei als der Eigenvektor zum größten Eigenwert des Tensors $\underline{Q}_{\alpha\beta}^{(l)} = \frac{1}{N_l} \sum_i \underline{a}_{i\alpha} \cdot \underline{a}_{i\beta}$ definiert. Bei der Simulation unter periodischen Randbedingungen wurden zusätzlich die Ordnungsparameter $\langle P_2^{ges} \rangle$ und $\langle P_4^{ges} \rangle$ für das gesamte Modellsystem berechnet, wobei der Direktor als Eigenvektor zum größten Eigenwert des Tensors $\underline{Q}_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_i \underline{a}_{i\alpha} \cdot \underline{a}_{i\beta}$ definiert ist. Die Summation erstreckt sich hierbei über alle N Teilchen des Modellsystems. Bezeichnen λ_1 , λ_2 und λ_3 die Eigenwerte des Tensors und gilt zusätzlich

$$|\lambda_1 - \lambda_3| < |\lambda_1 - \lambda_2| \quad (64)$$

und

$$|\lambda_1 - \lambda_3| < |\lambda_3 - \lambda_2|, \quad (65)$$

dann entspricht bei Vorliegen einer nematischen Phase der zu λ_3 gehörende Eigenvektor dem Direktor, bei Vorliegen einer cholesterischen Phase aber der Helixachse. Dies gilt nach [62] nur dann, wenn innerhalb der Simulationsbox ein Helixsegment vorliegt, innerhalb dessen der lokale Direktor eine Richtungsänderung von ganzzahligen Vielfachen von $\frac{\pi}{2}$ erfährt.

Als Maß für die Verdrillung der einzelnen Schichten gegeneinander wurde nicht mehr, wie in den vorangegangenen Abschnitten, der mittlere Winkel zwischen den lokalen Direktoren benachbarter Schichten $\langle \Delta\alpha \rangle$, sondern der mittlere Winkel zwischen den Projektionen der lokalen Direktoren benachbarter Schichten auf die xy -Ebene $\langle \Delta\alpha^{(xy)} \rangle$ bestimmt. Diese Größe wurde dann zur Berechnung der inversen Helixganghöhe $p^{-1} = \frac{2\pi}{\langle \Delta\alpha^{(xy)} \rangle}$ herangezogen.

3.4.2 Simulationen unter periodischen Randbedingungen

3.4.2.1 Isotherme Variation des Potentialparameters K

Zur Untersuchung des Einflusses des Chiralitätsparameters wurde eine Variation des Potentialparameters K im Intervall $[0; 1]$ bei einer konstanten Temperatur ($T^* = 0.5$) unter Verwendung eines $16 \times 16 \times 16$ Gittersystems durchgeführt. Dabei wurde in einer Kaskade von Simulationen der Potentialparameter von 0 ausgehend in Schrittweiten von 0.05 erhöht. Es wurde eine Equilibrierungslauflänge von 60.000 Cycles und ein Produktionslauflänge von 20.000 Cycles verwendet. Als Startkonfiguration wurde eine isotrope Konfiguration eingesetzt.

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und deren Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ und $\langle U_K^* \rangle$ sind im Intervall $K \in [0; 0.4]$ unabhängig von K (Abb. 51), insbesondere ist dort die

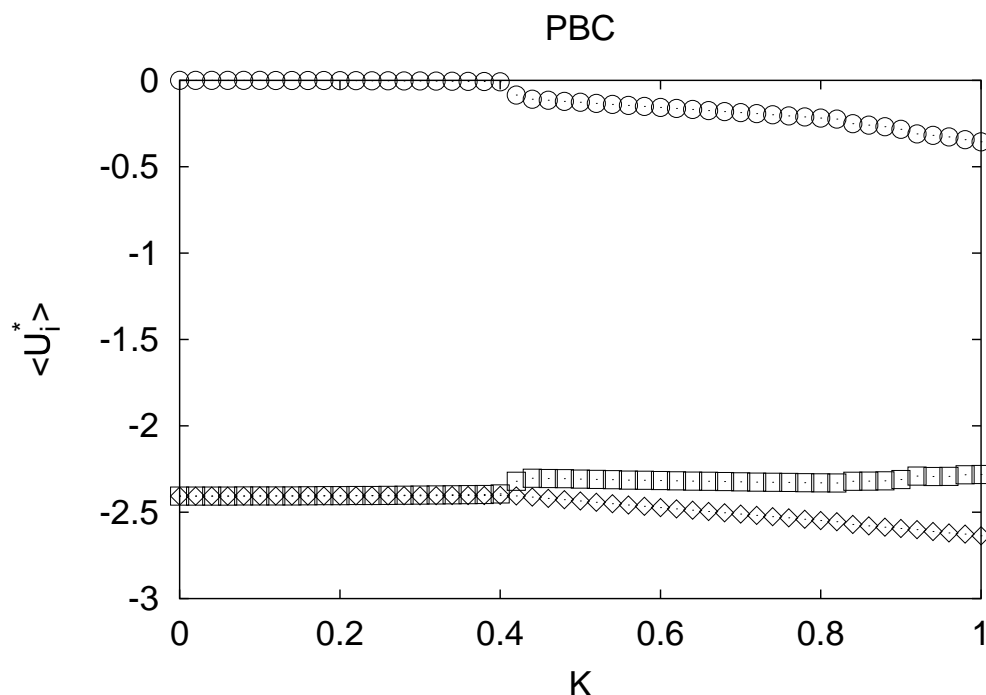


Abbildung 51: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), der achirale Energiebeitrag $\langle U_J^* \rangle$ (\square) und der chirale Energiebeitrag $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

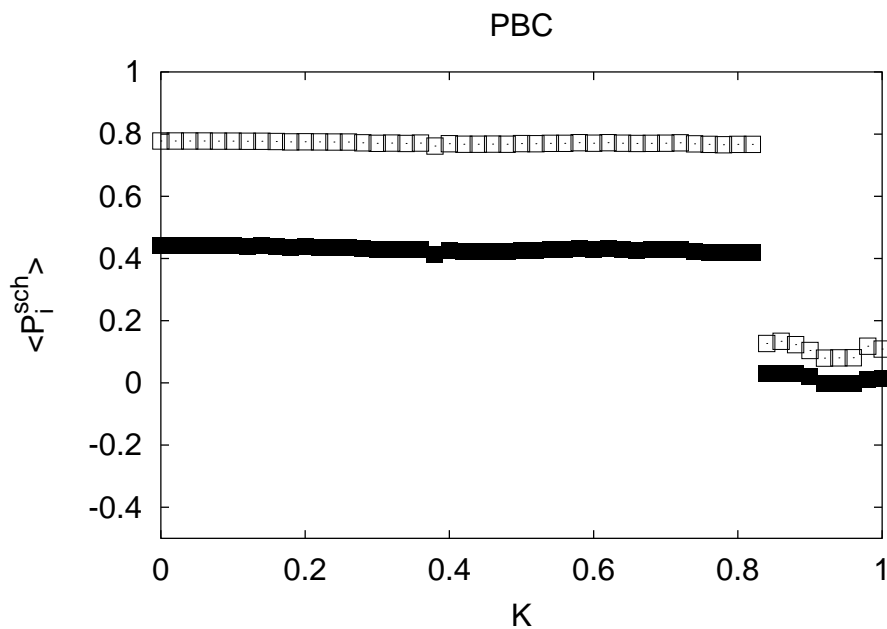
chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle \approx 0$. Bei $K = 0.42$ tritt eine sprunghafte Änderung dieser Werte auf, die sich mit weiter steigendem Potentialparameter K kontinuierlich verändern. Dabei nimmt die chirale Teilenergie ab, während die achirale Teilenergie ansteigt.

Die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Abb. 52a) bleiben im Intervall $K \in [0; 0.82]$ konstant. Die stark positiven Werte zeigen Phasen an, bei denen in den einzelnen Schichten die Moleküle bevorzugt parallel zueinander angeordnet sind. Bei $K = 0.82$ ändern sich beide Schichtordnungsparameter sprunghaft und fallen auf einen Werte nahe Null ab. Mit steigendem K treten keine weiteren Änderungen auf. Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{ges} \rangle$ und $\langle P_4^{ges} \rangle$ (Abb. 52b) haben bei $K = 0$ ihr Maximum. Sie zeigen eine hoch geordnete, nematische Phase an. Sie fallen im Intervall $K \in [0; 0.4]$ leicht mit steigendem Parameter K ab. Bei $K = 0.42$ ändern sich beide Werte stark und $\langle P_2^{ges} \rangle$ fällt auf negative Werte ($\langle P_2^{ges} \rangle \approx -0.4$) ab, d.h. die Moleküle sind bevorzugt senkrecht zur Bezugsachse orientiert. Die punktwisen Unstetigkeiten bei $K = 0.42$ und $K = 0.9$ sind durch eine ungenügende Equilibrierung des Systems zu erklären. Visualisierungen der Endkonfigurationen bei $K = 0$ (Abb. 53a) und $K = 0.8$ (Abb. 53a) zeigen, daß sich eine nematische bzw. eine cholesterische Phase gebildet haben. Im Intervall $K \in [0.44; 0.82]$ sind beide Ordnungsparameter dann konstant, bei $K = 0.84$ ändern sich beide sprunghaft auf Werte nahe Null. Dies ist durch eine Phasenumwandlung in eine makroskopisch ungeordnete Phase zu erklären.

Im Intervall $K \in [0; 0.4]$ ist die inverse Ganghöhe $p^{-1} \approx 0$, was einer nematischen Phase entspricht (Abb. 54). Bei $K = 0.42$ steigt p^{-1} sprunghaft auf einen Wert um 0.06 an. Im Existenzbereich der cholesterischen Phase ($K \in [0; 0.4]$) wird eine Änderung der Ganghöhe durch die periodischen Randbedingungen verhindert.

Unter periodischen Randbedingungen ($\Phi = 0^\circ$) ist prinzipiell die Ausbildung der blauen Phasen I und II möglich. Eine Darstellung der Endkonfiguration bei $K = 1$ zeigt, daß sich zwar lokale *double twist*-Zylinder ausgebildet haben, daß aber für die untersuchte Systemgröße jedoch nur, im Vergleich mit den theoretischen Strukturmodellen für die blauen Phasen I und II, verzerrte

a)



b)

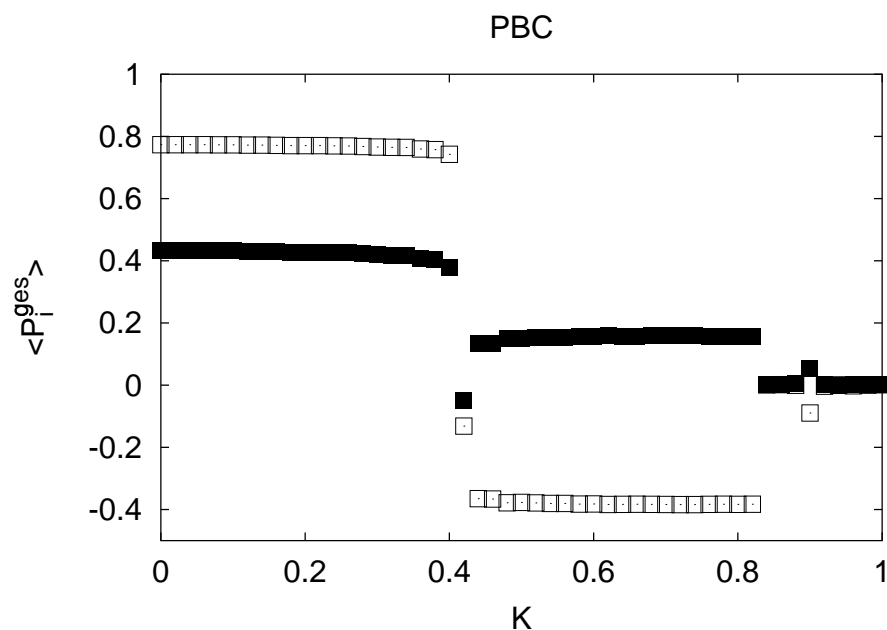
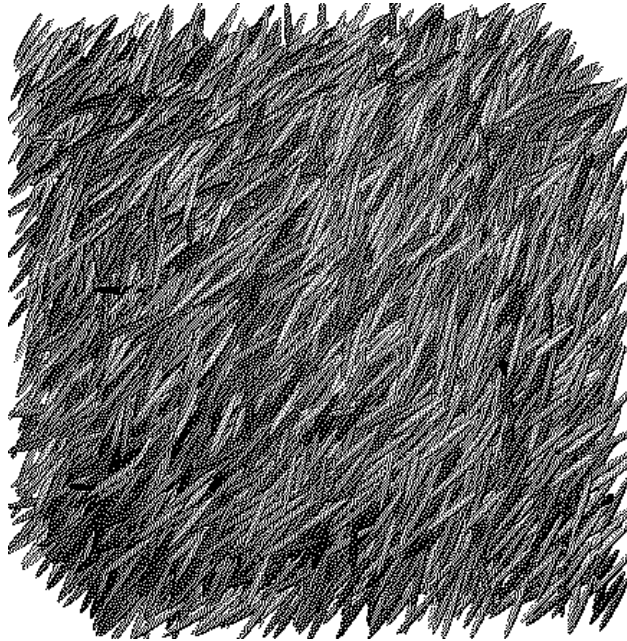


Abbildung 52: (a) Die mittleren Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) und (b) die mittleren Ordnungsparameter $\langle P_2^{ges} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{ges} \rangle$ (■) als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

(a)



(b)

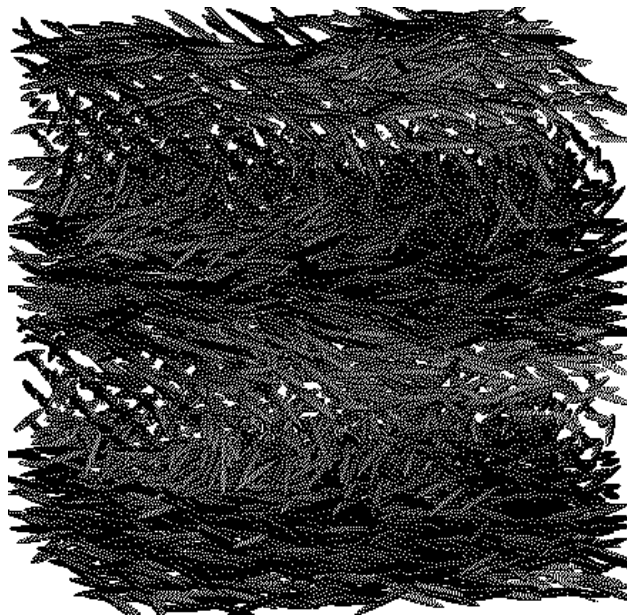


Abbildung 53: Endkonfigurationen der Simulation eines $16 \times 16 \times 16$ Gittersystems bei $K = 0$ (a) und $K = 0.8$ (b).

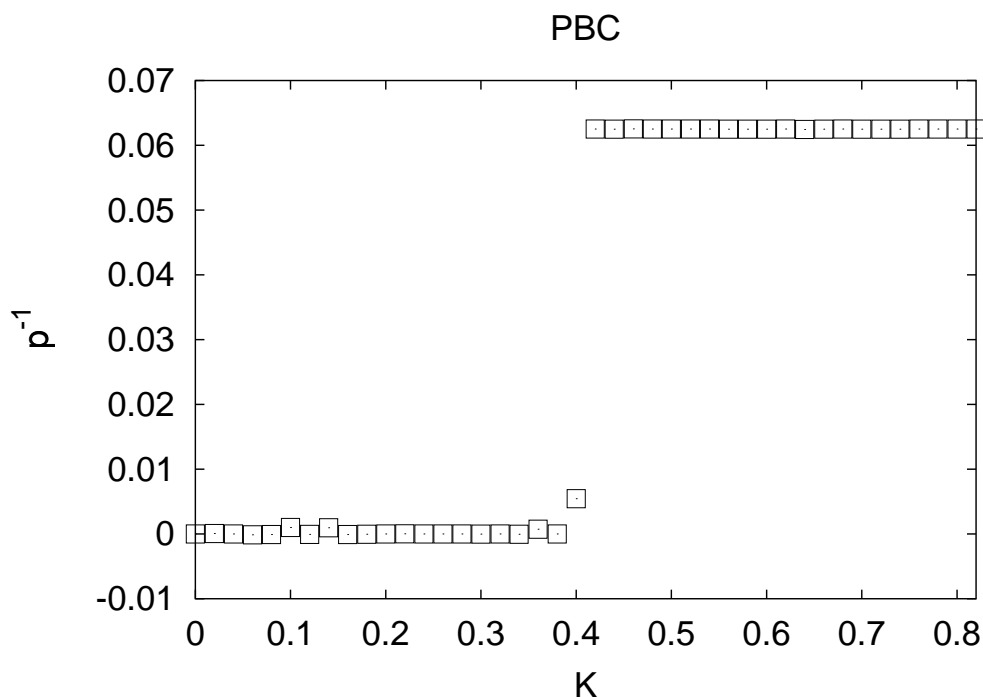


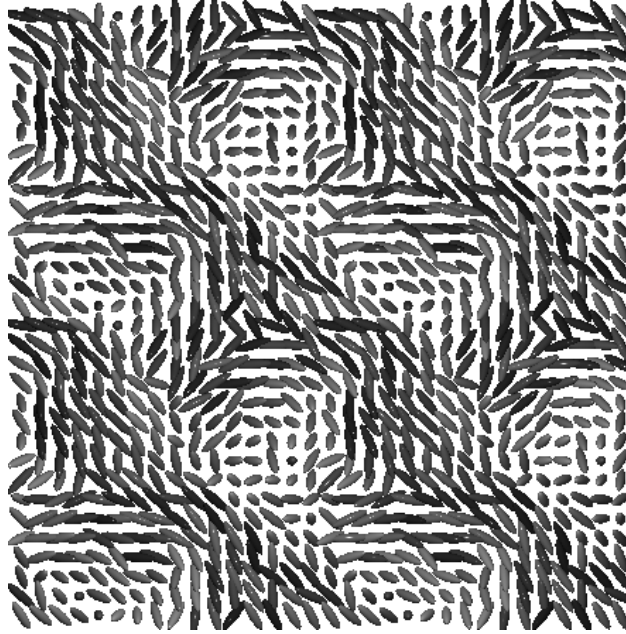
Abbildung 54: Die inverse Ganghöhe p^{-1} als Funktion des Potentialparameters K im Existenzbereich der nematischen und cholesterischen Phase für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

Strukturen möglich waren. Die *double twist*-Zylinder bildeten sich lokal z.B. parallel zum Vektor $(1, -1, 0)$ (Abb. 55a und 56) bzw. parallel zum Vektor $(1, 1, 0)$ (Abb. 55b) aus. Man findet jedoch keine *double twist*-Zylinder parallel zum Vektor $(0, 0, 1)$, also der z-Achse des laborfesten Koordinatensystems, wie sie sowohl in der blauen Phase I als auch in der blauen Phase II erforderlich wären.

3.4.2.2 Isochirale Variation der Temperatur

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde entlang einer Isochiralen eine Temperaturvariation im Intervall $[0.1; 1.5]$ unter schrittweiser Abkühlung ($\Delta T^* = 0.05$) durchgeführt. Bei der isothermen Variation des Potentialparameters K im vorangegangenen Abschnitt bildete sich mit $J = 1$ im

a)



b)

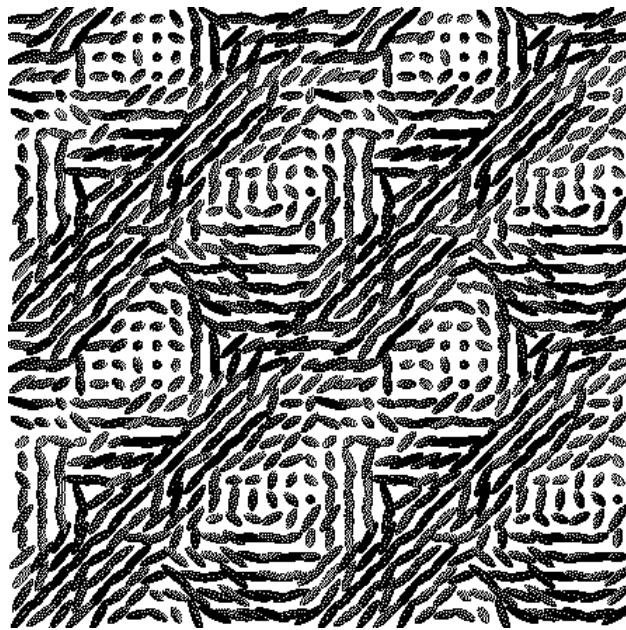


Abbildung 55: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $K = 1$: (a) Schicht $l_z = 4$ und (b) Schicht $l_z = 8$ mit Blickrichtung entlang der z-Achse des laborfesten Koordinatensystems.

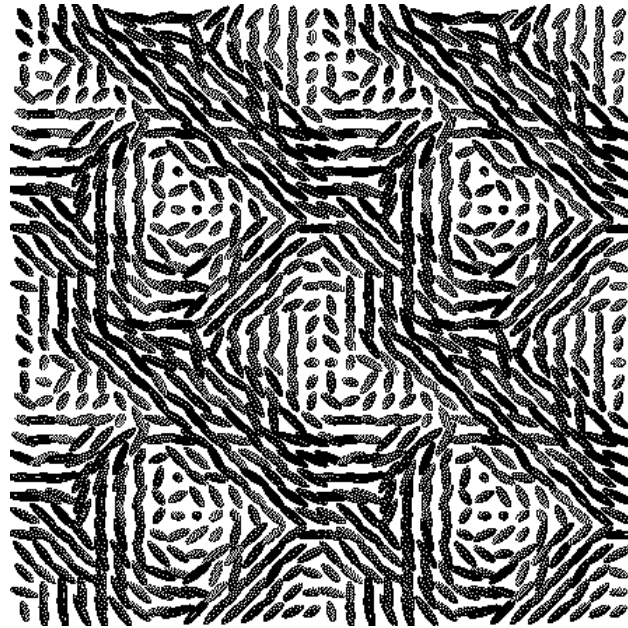


Abbildung 56: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $K = 1$: Schicht $l_z = 13$ mit Blickrichtung entlang der z -Achse des laborfesten Koordinatensystems.

Intervall $K \in [0.44; 0.82]$ eine cholesterische Phase. Zur Untersuchung der cholesterischen Phase bei der Temperaturvariation wurden deshalb $J = 1$ und $K = 0.6$ als Potentialparameter gewählt.

Wie im vorangegangenen Abschnitt wurde ein $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem verwendet und als Startkonfiguration der ersten Simulation eine isotrope Konfiguration eingesetzt. Dabei wurde wiederum eine Equilibrierungslänge von 60.000 Cycles und ein Produktionslänge von 20.000 Cycles verwendet.

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ des Systems und deren Teilenergien $\langle U_j^* \rangle$ und $\langle U_K^* \rangle$ steigen kontinuierlich mit der Temperatur T^* (Abb. 57) im gesamten Intervall $T^* \in [0.1; 1.5]$. Das Krümmungsverhalten der reduzierten Energie ändert sich bei $T^* \approx 0.75$.

Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Temperatur T^* (Abb. 58) weist ein scharfes, ausgezeichnetes Maximum bei $T^* = 0.75$ auf, was auf eine Phasenumwandlung hinweist.

Alle Ordnungsparameter haben bei der tiefsten berechneten Temperatur ihr

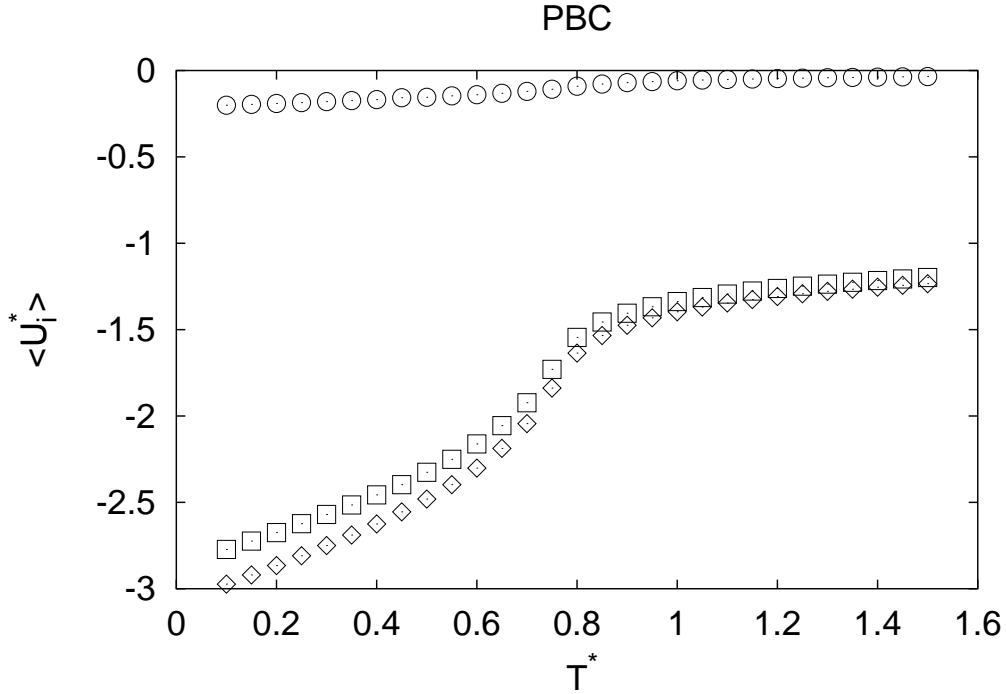


Abbildung 57: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), der achirale Energiebeitrag $\langle U_J^* \rangle$ (\square) und der chirale Energiebeitrag $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

Maximum und fallen mit steigender Temperatur. Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{ges} \rangle$ und $\langle P_4^{ges} \rangle$ (Abb. 59b) weisen im Intervall $T^* \in [0.; 0.70]$ kleine positive Werte < 0.2 auf und fallen bei $T^* = 0.75$ auf Werte nahe Null ab. Die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ zeigen ein ähnliches Verhalten, weisen aber im Intervall $T^* \in [0.; 0.70]$ eine signifikante lokale Restordnung nach. Eine Visualisierung der Endkonfiguration bei $T^* = 0.1$ zeigt, daß es sich bei der Phase im Temperaturintervall $[0.; 0.70]$ um eine blaue Phase II handelt. Um die Visualisierung zu vereinfachen, wurde dazu aus einem System von vier Simulationsboxen ein um 45° verdrehtes System herausgeschnitten (Abb 60a). Die *double twist*-Zylinder erscheinen in der Darstellung wegen der entlang der Zylinderachse bevorzugt parallelen Ausrichtung des Moleküllängsachsen zur Blickrichtung als weniger dichte Regionen. Es haben sich im Einklang mit dem theoretischen Modell (Abb. 9a) *double twist*-Zylinder

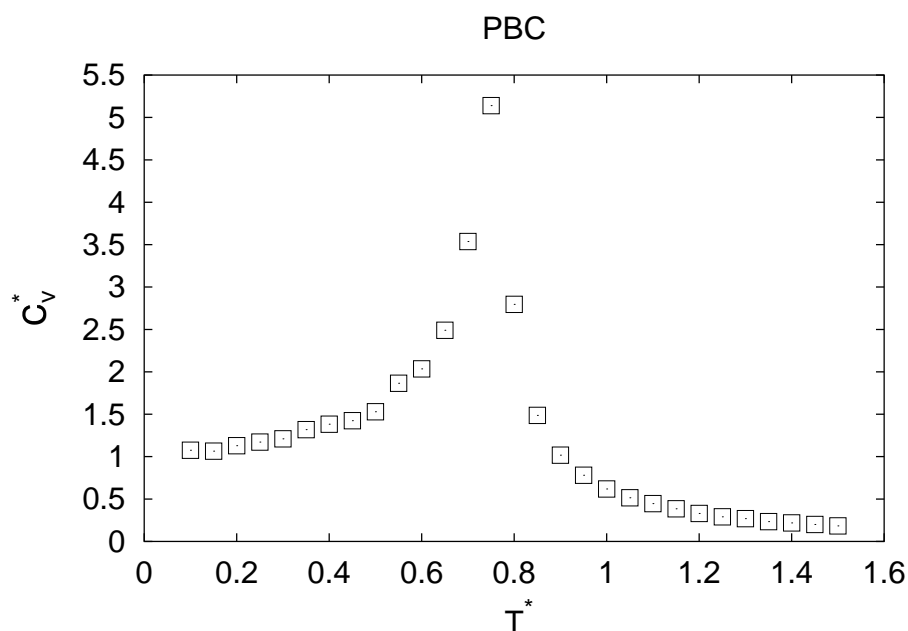
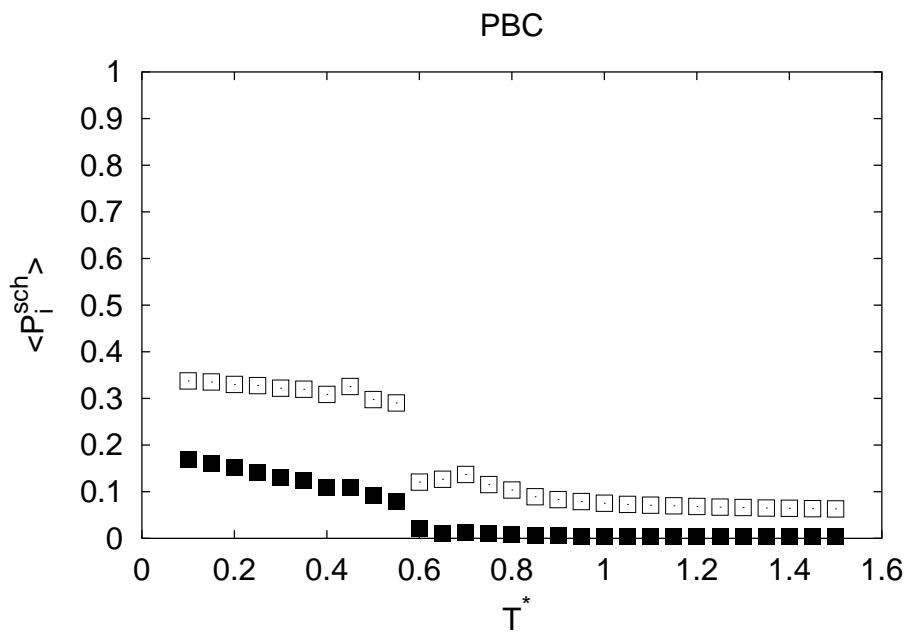


Abbildung 58: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

entlang dreier senkrecht zueinander orientierten Richtungen (parallel zum Vektor $(1, -1, 0)$, zum Vektor $(1, 1, 0)$ und zum Vektor $(0, 0, 1)$) ausgebildet (Abb. 60b und 61). Die Struktur ist jedoch wegen der unterschiedlichen Durchmesser der *double twist*-Zylinder nicht verzerrungsfrei.

Aufgrund der Ergebnisse der Potentialparametervariation unter periodischen Randbedingungen ist bei $T^* = 0.5$ mit $K = 0.6$ die Ausbildung einer cholesterischen Phase zu erwarten. Ausgehend von der isotropen Phase bei der höchsten berechneten Temperatur kommt es bei der Abkühlung zuerst zu einem Phasenübergang zu einer blauen Phase II, auch bei weiter fallender Temperatur unterbleibt ein Phasenübergang zu einer cholesterischen Phase. Im Schnittpunkt der Potentialparameter- und der Temperaturvariation bei $T^* = 0.5$ und $K = 0.6$ liegen somit unterschiedliche Phasen vor.

a)



b)

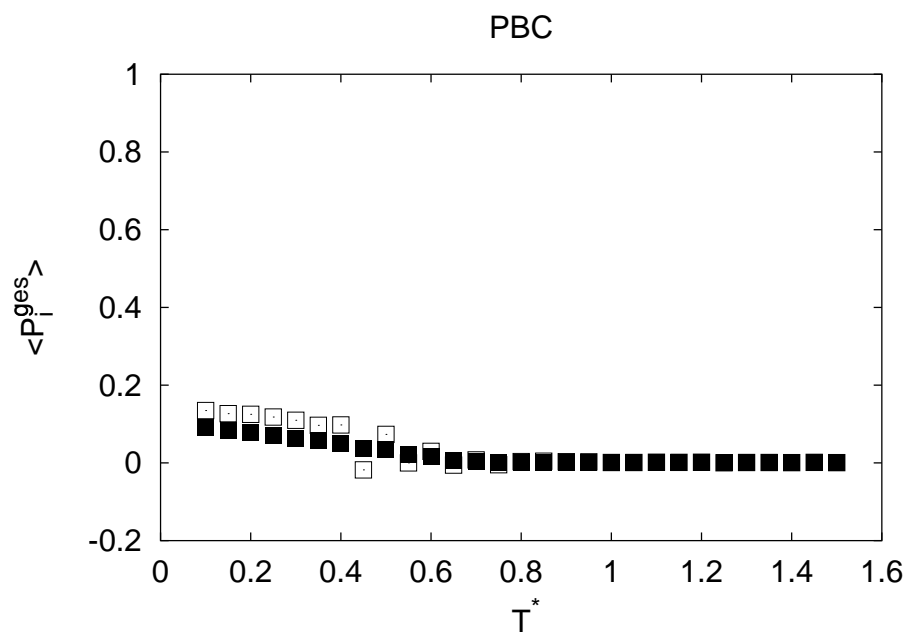
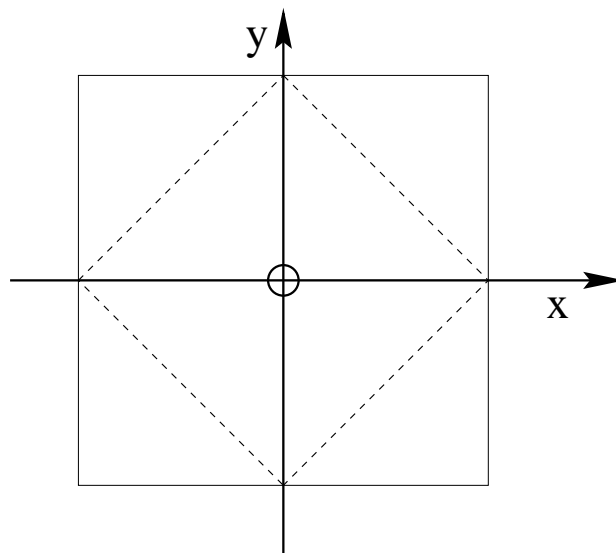


Abbildung 59: (a) Die mittleren Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) und (b) die mittleren Ordnungsparameter $\langle P_2^{ges} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{ges} \rangle$ (■) als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

a)



b)

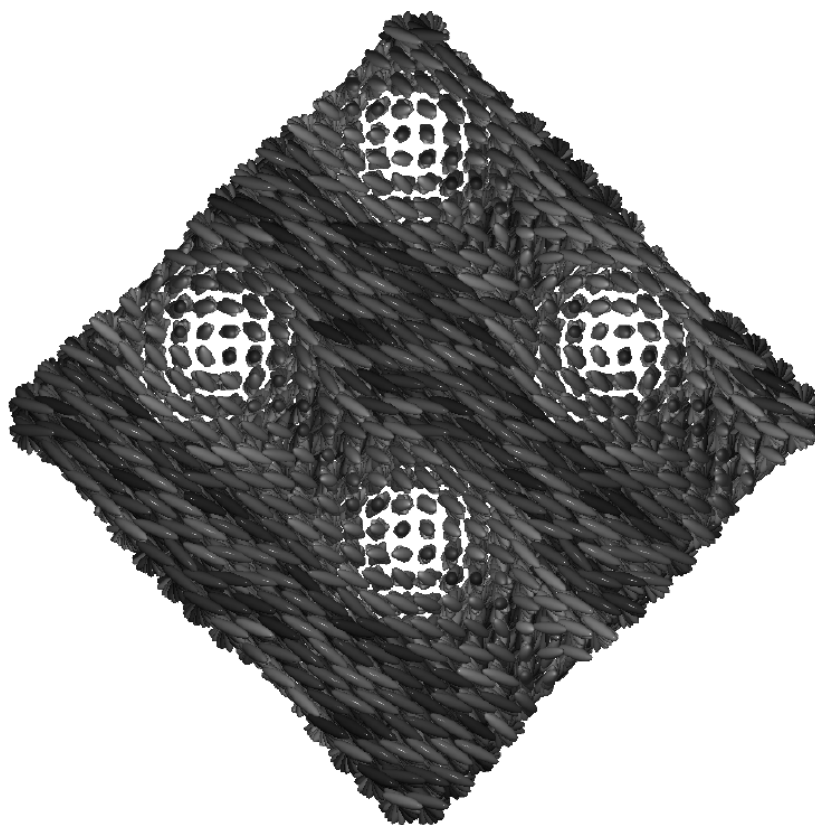
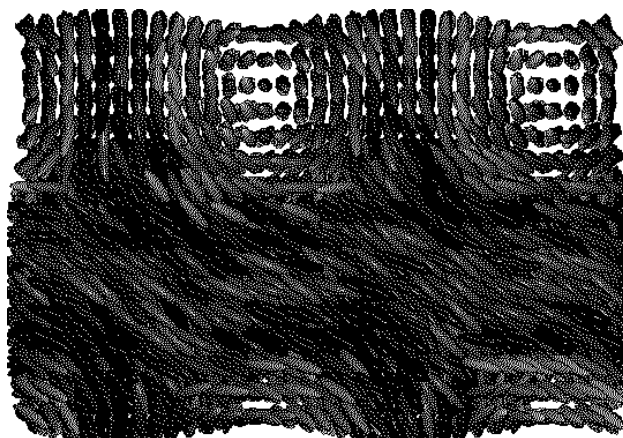


Abbildung 60: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $T^* = 0.1$:
(a) Visualisierter Ausschnitt aus einem System von vier Simulationsboxen, (b)
Darstellung des Ausschnittes aus (a) mit Blickrichtung entlang des Vektors $(0,0,1)$.

a)



b)

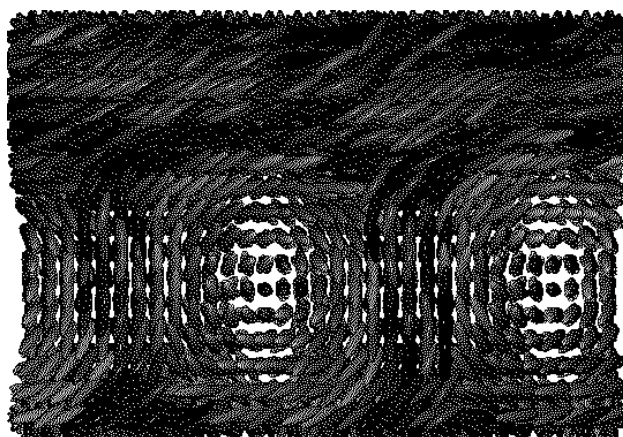


Abbildung 61: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $T^* = 0.1$ mit Blickrichtung entlang des Vektors $(1, 1, 0)$ und (b) entlang des Vektors $(1, -1, 0)$.

3.4.3 Simulationen unter selbstbestimmten Randbedingungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Potentialparameter- und die Temperaturvariation unter periodischen Randbedingungen durchgeführt. Memmer *et al.* berichten, daß die gewählten Randbedingungen einen entscheidenden Einfluß auf die Art der ausgebildeten Phase haben [59]. Um den Einfluß der Randbedingungen zu bestimmen, wurden beide Simulationsreihen zusätzlich unter Verwendung von selbstbestimmten Randbedingungen durchgeführt.

Bei der Verwendung von periodischen Randbedingungen konnten sich nur

Helixsegmente ausbilden, in denen sich der lokale Direktor um ganzzahlige Vielfache von π dreht. Nur unter dieser Voraussetzung, deren Erfüllung bei selbstbestimmten Randbedingungen nicht garantiert werden kann, kann die Helixachse mit dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Algorithmus bestimmt und die Ordnungsparameter $\langle P_2^{ges} \rangle$ und $\langle P_4^{ges} \rangle$ diskutiert werden. Unter selbstbestimmten Randbedingungen wurden deshalb zur Bestimmung der Ordnungscharakteristika lediglich die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ bestimmt. Zusätzlich wurde der lokale Biaxialitätsordnungsparameter

$$Q_{(2,0)}^2 = \frac{1}{l_z} \sum_{i=1}^{l_z} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} (\lambda_2^i - \lambda_1^i) \right] \quad (66)$$

berechnet, wobei λ_i^l ($i=1,2,3$) die Eigenwerte des in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Tensors $\underline{\underline{Q}}_{\alpha\beta}^{(l)}$ für eine Schicht l bezeichnen, die den Bedingungen in Glgn. (64) und (65) genügen.

3.4.3.1 Isotherme Variation des Potentialparameters K

Die Rechnungen wurden analog zu Abschnitt 3.4.2 durchgeführt. Dabei wurde der modifizierte Algorithmus für den zusätzlichen, kollektiven Monte-Carlo-Schritt zur Anpassung des Verdrillungswinkels Φ verwendet. Bei der Simulationsreihe unter selbstbestimmten Randbedingungen wurden ein Equilibrierungslauf von 120.000 Cycles und ein Produktionslauf von 40.000 Cycles durchgeführt. Als Startkonfiguration für die erste Simulation wurde eine isotrope Konfiguration unter periodischen Randbedingungen ($\Phi = 0^\circ$) eingesetzt.

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ des Systems und die chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ fallen kontinuierlich mit steigendem Potentialparameter K im Intervall $K \in [0; 0.84]$. Dabei ändert sich das Krümmungsverhalten der Energie $\langle U^* \rangle$ nicht. Die achirale Teilenergie $\langle U_j^* \rangle$ hingegen steigt in diesem Intervall kontinuierlich mit steigendem Potentialparameter K (Abb. 62). Bei $K = 0.86$ ändern sich die Werte aller Energien diskontinuierlich. Im Intervall $K \in [0.84; 1.0]$ zeigen alle Energien wieder das ursprüngliche Verhalten.

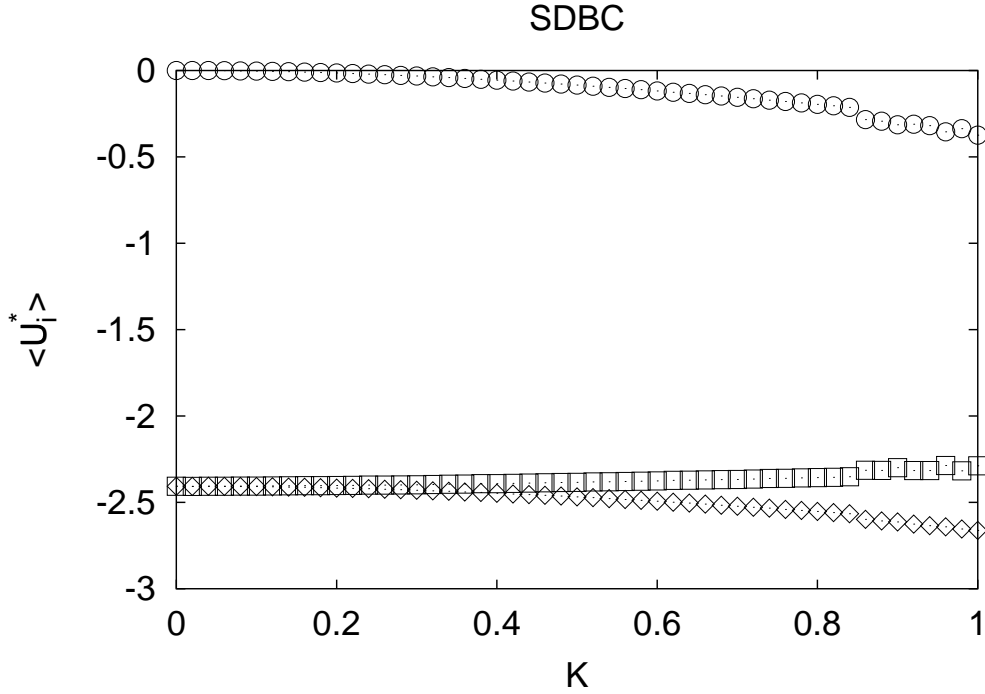


Abbildung 62: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), der achirale Energiebeitrag $\langle U_J^* \rangle$ (\square) und der chirale Energiebeitrag $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

Die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Abb. 63) bleiben im Intervall $K \in [0; 0.84]$ konstant und zeigen Phasen an, bei denen in den einzelnen Schichten die Moleküle bevorzugt parallel zueinander angeordnet sind. Bei $K = 0.86$ ändern sich beide Schichtordnungsparameter sprunghaft und fallen auf einen Wert ab, der für höhere Werte von K konstant nahe Null bleibt.

Im Intervall $K \in [0; 0.86]$ steigt die inverse Ganghöhe kontinuierlich (Abb. 64). Ausgehend von der nematischen Phase mit $p^{-1} = 0$ bei $K = 0$ wird die Phase mit steigendem Parameter K mehr und mehr verdrillt. Es entsteht eine cholesterische Phase mit immer kleiner werdender Ganghöhe p , die erst bei $K = 0.86$ zusammenbricht. Eine Darstellung der Endkonfigurationen bei $K = 0$ (Abb. 65a) und $K = 0.8$ (Abb. 65b) bestätigen dies.

Eine Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $K = 1$ (Abb. 66 und 67) läßt erkennen, daß es sich im Intervall $K \in]0.86; 1.0]$ nicht um ei-

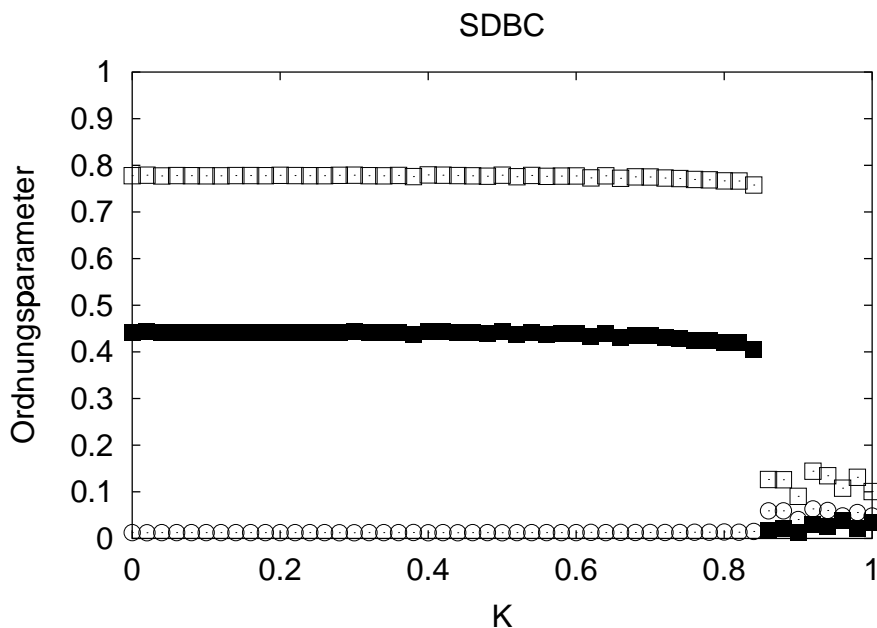


Abbildung 63: Die mittleren Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (\square), $\langle P_4^{sch} \rangle$ (\blacksquare) und der lokale Biaxialitätsordnungsparameter $\langle Q_{(2,0)}^2 \rangle$ (\circ) als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

ne isotrope Phase handelt. Blaue Phasen haben wie die isotrope Phase die Eigenschaft, makroskopisch als ungeordnete Phasen zu erscheinen, was im Einklang mit den Ordnungsparametern in diesem Intervall steht, haben aber eine ausgezeichnete lokale Ordnung, die *double twist*-Zylinder als Strukturelemente enthält. Im Bereich großer Werte für K stellt sich ein Verdrehungswinkel Φ von ca. 90° ein, der weder mit der Struktur der blauen Phase I noch der blauen Phase II vereinbar ist. Die Darstellung der Endkonfiguration zeigt, daß sich *double twist*-Zylinder parallel zum Vektor $(1, -1, 0)$ ausgerichtet haben (Abb 66). Um die Visualisierung zu vereinfachen, wurde wiederum aus einem System von vier Simulationsboxen ein um 45° verdrehtes System herausgeschnitten (Abb 60a).

Bei Blickrichtung entlang des Vektors $(1, 1, 0)$ (Abb. 67a) bzw. $(0, 0, 1)$ (Abb. 67b), also jeweils senkrecht dazu, erkennt man keine durchgängig ausgebildeten *double twist*-Zylinder. Man findet eine Struktur, die sich als Segmente

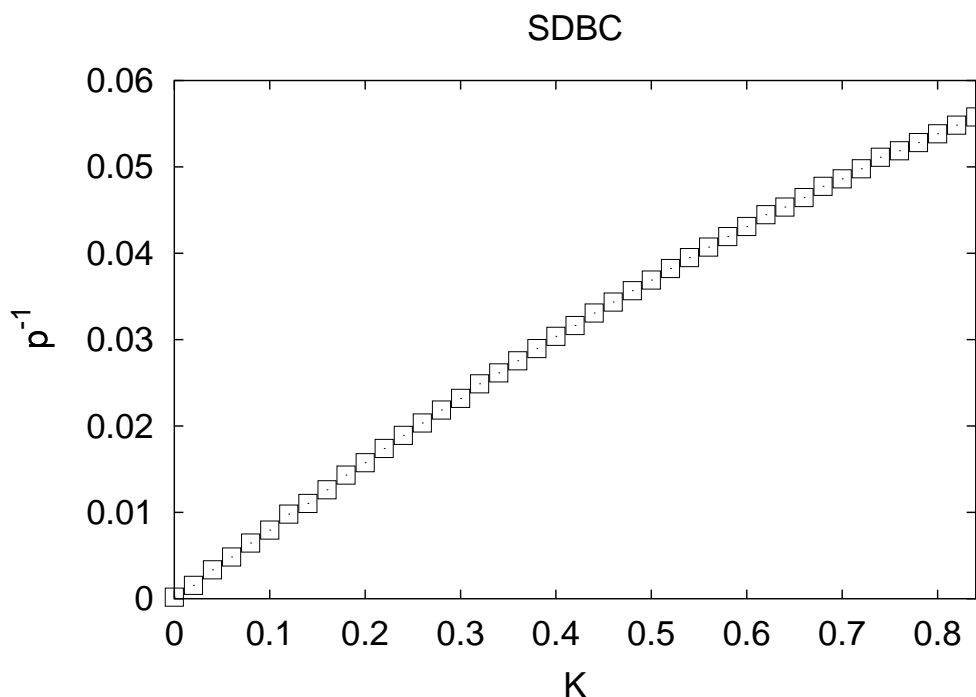


Abbildung 64: Die inverse Ganghöhe p^{-1} als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem im Stabilitätsbereich der cholesterischen Phase.

einer blauen Phase II beschrieben läßt, die gegeneinander um die z-Achse um 90° verdreht sind (Abb. 68).

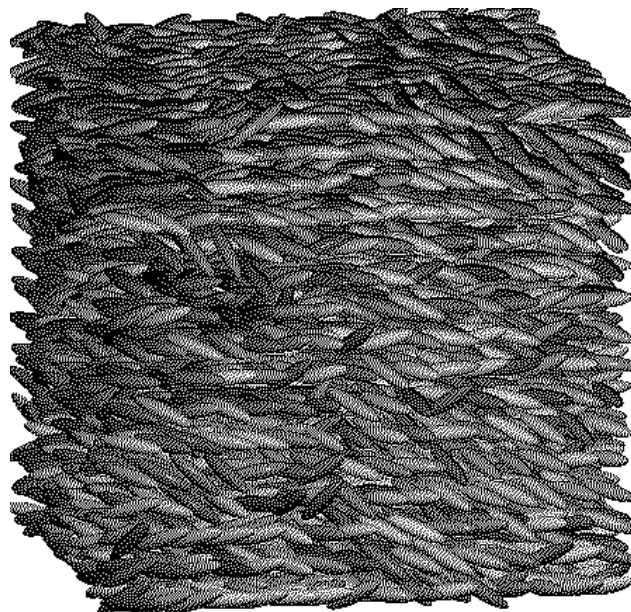
3.4.3.2 Isochirale Variation der Temperatur

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ des $16 \times 16 \times 16$ Systems und deren Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ und $\langle U_K^* \rangle$ nehmen kontinuierlich mit steigender Temperatur T^* zu (Abb. 69). Bei der chiralen Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ sind zwei kleine, aber dennoch signifikante, sprunghafte Änderungen bei $T^* = 0.65$ und $T^* = 0.8$ auffällig. Das Krümmungsverhalten der reduzierten Energie ändert sich bei $T^* \approx 0.75$.

Ein scharfes, ausgezeichnetes Maximum der Wärmekapazität C_v^* (Abb. 70) bei $T^* = 0.75$ weist auf eine Phasenumwandlung hin.

Die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Abb. 71a) haben bei der kleinsten berechneten Temperatur ihren größten Wert, der fast dem theo-

(a)



(b)

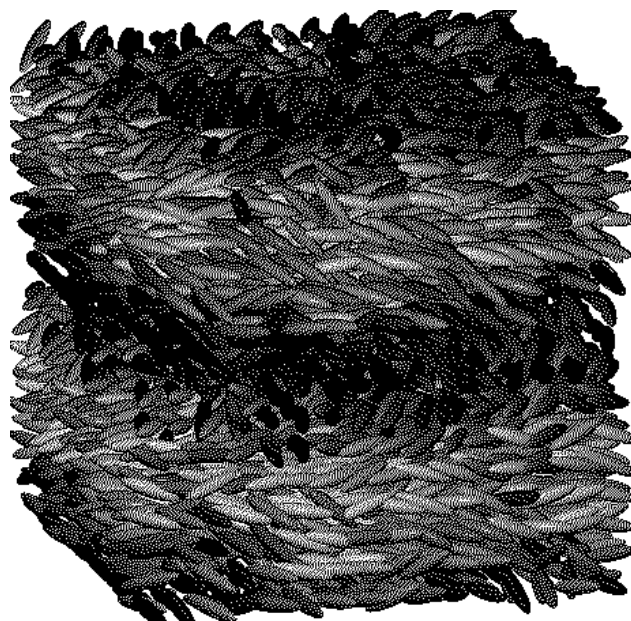


Abbildung 65: Endkonfigurationen der Simulation eines $16 \times 16 \times 16$ Gittersystems bei $K = 0$ (a) und $K = 0.8$ (b).

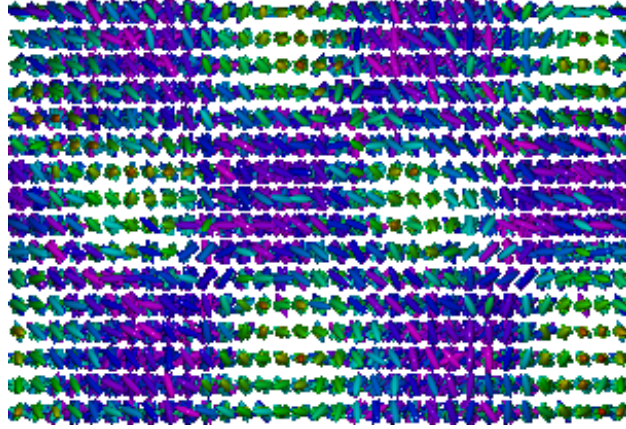
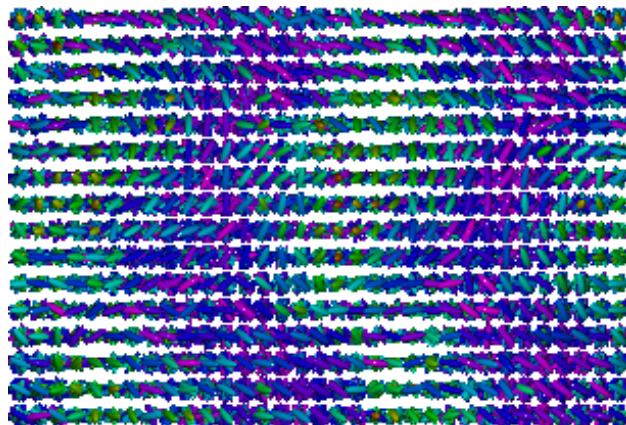


Abbildung 66: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $K = 1$: Darstellung des Ausschnittes mit Blickrichtung entlang des Vektors $(1, -1, 0)$.

retische Maximalwert $\langle P_2 \rangle_{max} = 1$ entspricht. Mit steigender Temperatur nehmen die Ordnungsparameter kontinuierlich ab. An der Stelle $T^* = 0.65$, an der ebenfalls die chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ eine unstetige Änderung aufweist, findet ein sprunghafter Abfall auf einen Wert von $\langle P_2^{sch} \rangle \approx 0.2$ statt, der im Intervall $T^* \in [0.65; 0.75]$ konstant bleibt. Eine weitere sprunghafte Änderung auf noch kleinere Werte findet bei $T^* = 0.75$ statt, d.h. bei der Temperatur, bei der ein Maximum in C_v^* beobachtet wird.

Für Temperaturen $T^* \leq 0.6$ existiert eine Phase, in der die Moleküle innerhalb von Schichten parallel zur xy -Ebene bevorzugt parallel zueinander angeordnet sind. Im Bereich hoher Temperaturen $T^* > 0.75$ liegt eine isotrope Phase vor, wie die geringen Werte der Schichtordnungsparameter und der verschwindende chirale Energieanteil $\langle U_K^* \rangle$ anzeigen. Mit Hilfe der Darstellungen der Endkonfigurationen der Simulationen bei $T^* = 0.05$ und bei $T^* = 1.5$ (Abb. 72) lassen sich die Phasen in diesen Intervallen als cholesterische bzw. isotrope Phase identifizieren. Im Temperaturbereich $T^* \in [0.65; 0.75]$ hat die Phase ebenfalls eine geringe Ordnung, muß aber von der isotropen Phase verschieden sein, was insbesondere durch den erhöhten chiralen Energieanteil $\langle U_K^* \rangle$ angezeigt wird. Eine Darstellung der Endkonfiguration bei $T^* = 0.65$ (Abb. 73 und 74) zeigt, daß sich *double twist*-Zylinder entlang aller Achsen des laborfesten Koordinatensystems ausgebildet haben. Es liegt jedoch keine

a)



b)

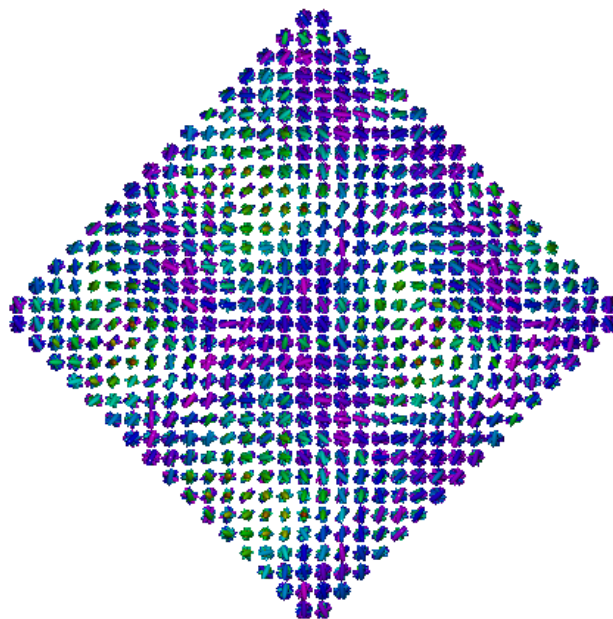
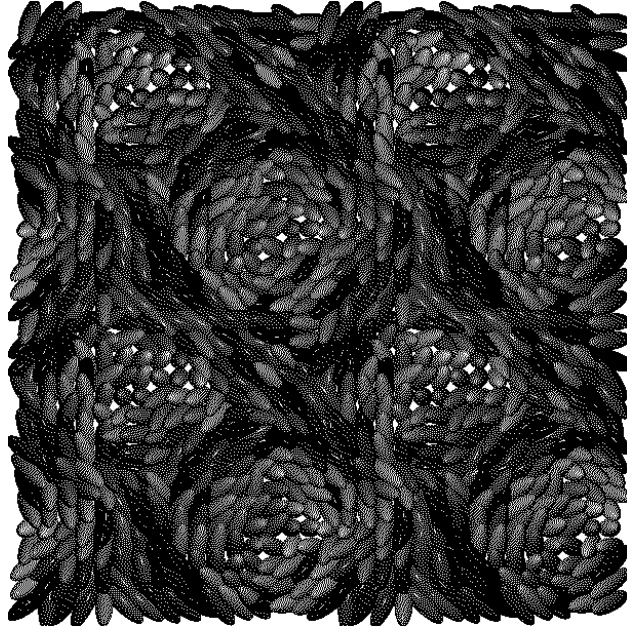


Abbildung 67: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $K = 1$: Darstellung des Ausschnittes mit Blickrichtung (a) entlang des Vektors $(1, 1, 0)$ und (b) entlang der z -Achse des laborfesten Koordinatensystems.

a)



b)

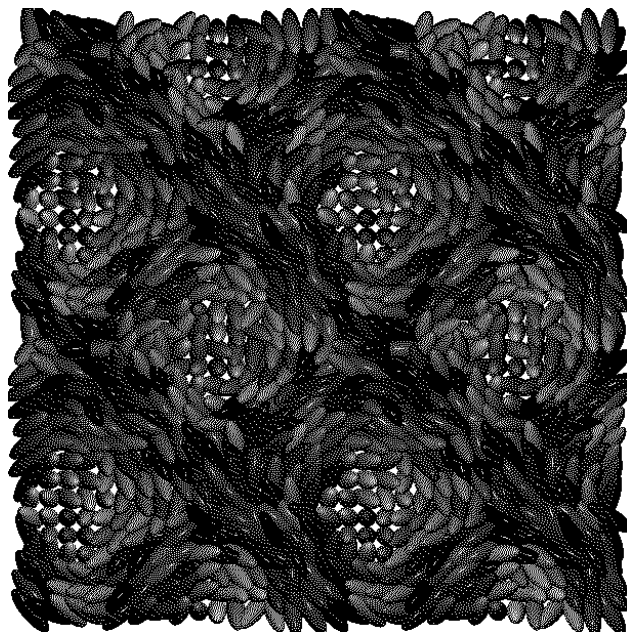


Abbildung 68: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $K = 1$: (a) Schnitt bei $l = 7$ und (b) bei $l = 13$ durch die vier Simulationsboxen mit Blickrichtung entlang der z-Achse des laborfesten Koordinatensystems.

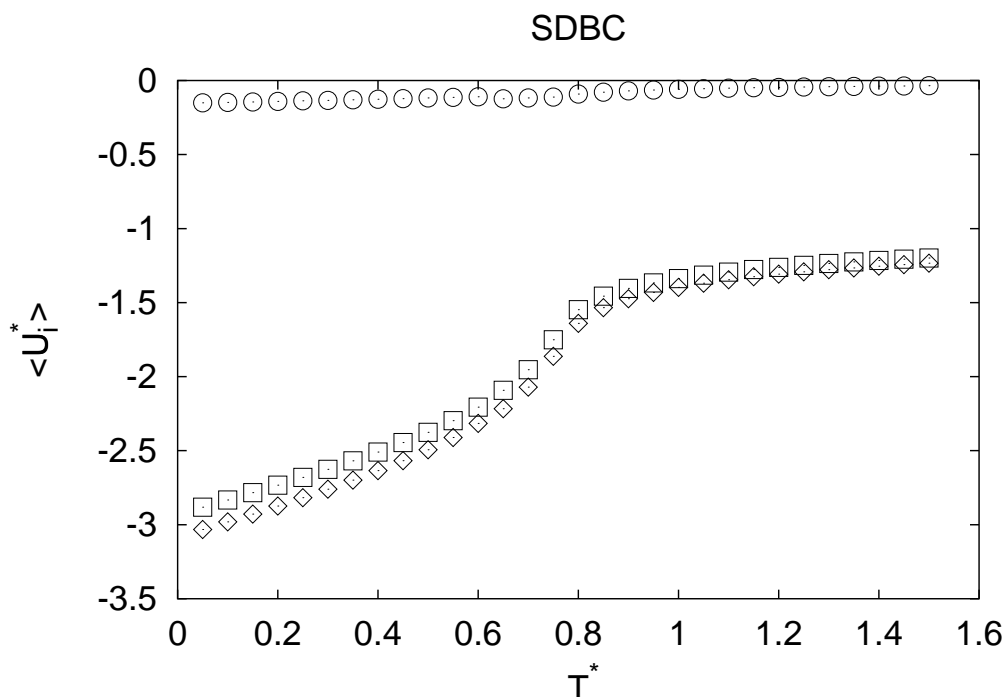


Abbildung 69: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), der achirale Energiebeitrag $\langle U_J^* \rangle$ (\square) und der chirale Energiebeitrag $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

ungestörte blaue Phase vor, was ein Verdrillungswinkel $\Phi \neq 0^\circ$ anzeigt (Abb. 75).

Während beim Phasenübergang von der blauen zur isotropen Phase ein signifikantes Maximum in der Wärmekapazität auftritt, ist beim Phasenübergang von der cholesterischen zur blauen Phase (Abb. 70) mittels der untersuchten Temperaturen kein Wärmekapazitätsspek nachweisbar. Das prinzipielle Verhalten mit größeren Änderungen der Wärmekapazität beim Übergang von isotropen zu blauen Phase steht im Einklang mit experimentellen Befunden bei vielen mesogenen Verbindungen, die zwischen cholesterischer und isotroper Phase auch blaue Phasen aufweisen (siehe z.B. die Wärmekapazität C_p als Funktion der Temperatur in Abb. 7).

Im Existenzbereich der cholesterischen Phase ist die inverse Ganghöhe konstant (Abb. 76). Da nur die harmonischen Terme des intermolekularen Po-

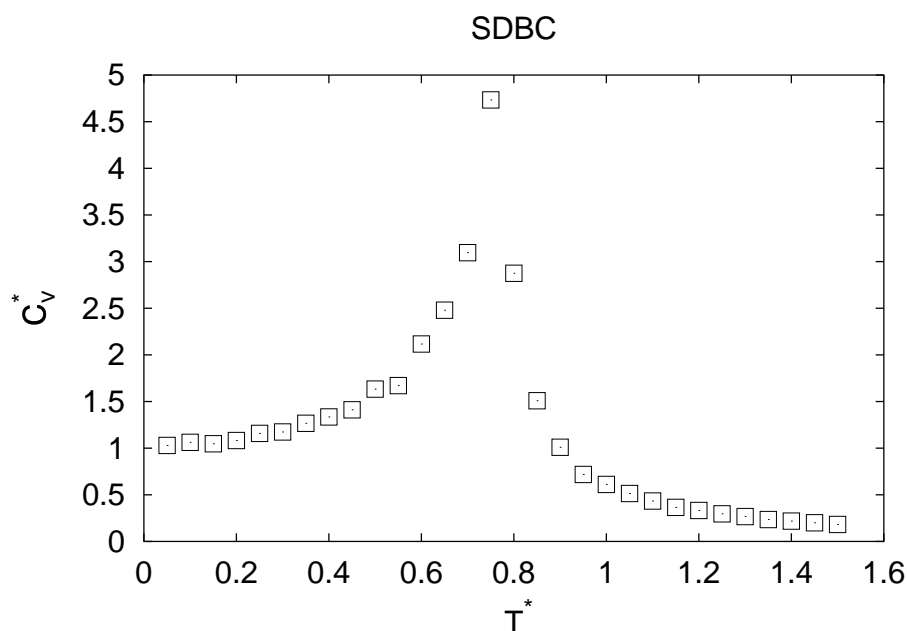


Abbildung 70: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

tentials verwendet wurden, ist dies in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.

Im Gegensatz zu den im Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Rechnungen mit periodischen Randbedingungen kommt es unter selbstbestimmten Randbedingungen im Schnittpunkt der Temperatur- und Potentialparametervariation zur Ausbildung der gleichen Phase. In Tab. 5 sind die Mittelwerte charakteristischer Größen aus beiden Simulationen gegenübergestellt.

3.4.4 Simulationen zur Bestimmung des Systemgrößeneinflusses

Der Systemgrößeneinfluß wurde durch analoge Simulationen unter selbstbestimmten Randbedingungen für ein Gittersystem der Größe $24 \times 24 \times 24$ untersucht. Aufgrund des großen Systems und dem damit verbundenen Anstieg der benötigten Rechenzeit wurde lediglich eine Equilibrierungslänge von 60.000 Cycles und ein Produktionslänge von 20.000 Cycles verwen-

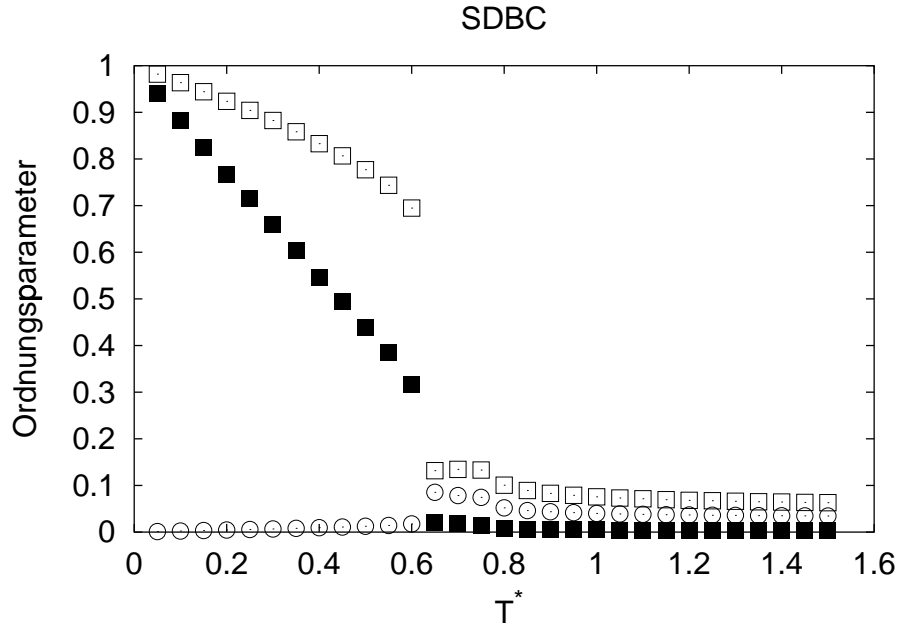
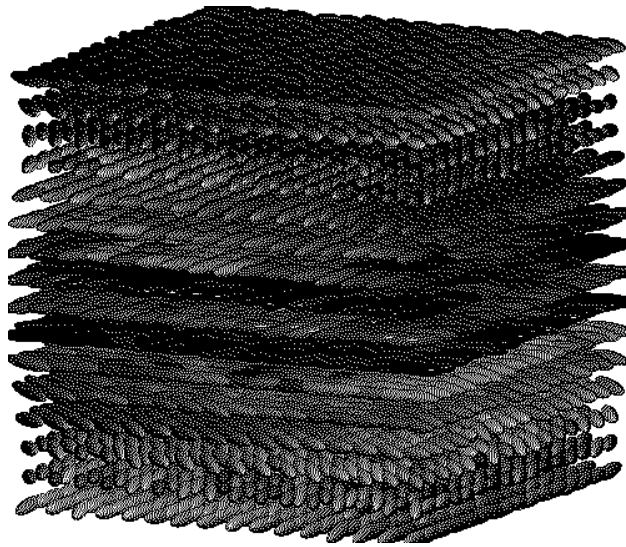


Abbildung 71: Die mittleren Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□), $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) und der lokale Biaxialitätsordnungsparameter $Q_{(2,0)}^2$ (○) als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

Tabelle 5: Vergleich der Mittelwerte charakteristischer Größen und deren Standardabweichung im Schnittpunkt der isochiralen Temperaturvariation und der isothermen Potentialparametervariation bei $T^* = 0.5$ und $K = 0.6$ unter selbstbestimmten Randbedingungen.

Größe X	K-Variation		T-Variation	
	$\langle X \rangle$	σ	$\langle X \rangle$	σ
U_{ges}	-2.493697	0.000172	-2.4937400	0.000411
U_J	-2.375574	0.000196	-2.375633	0.000489
U_K	-0.118123	0.000158	-0.118107	0.000098
P_2^{sch}	0.777284	0.001228	0.776913	0.000914
P_4^{sch}	0.439710	0.002297	0.439048	0.001664
Φ	-248.377329	0.391165	-248.179018	0.478289
$\Delta\alpha$	15.517028	0.019277	15.503732	0.031936

(a)



(b)

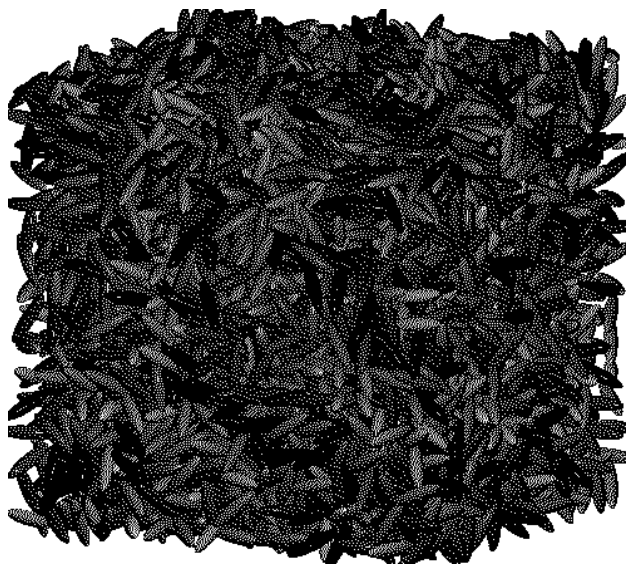
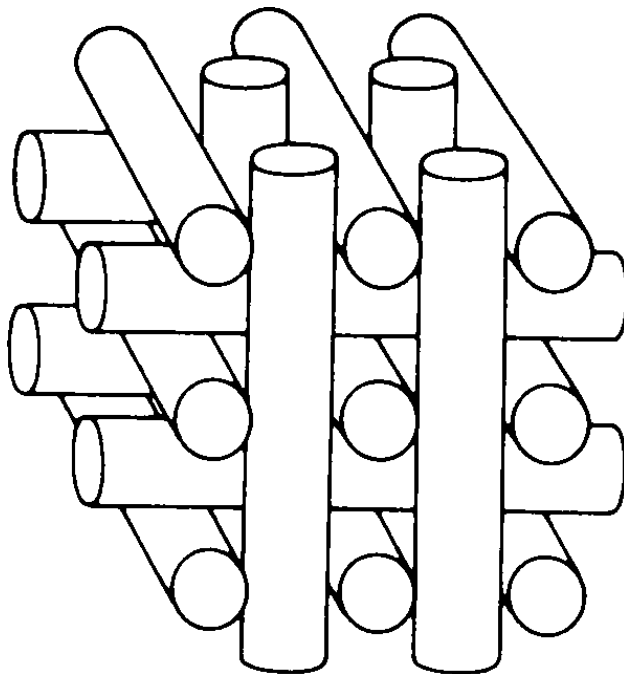


Abbildung 72: Endkonfigurationen der Simulation eines $16 \times 16 \times 16$ Gittersystems bei $T^* = 0.05$ (a) und $T^* = 1.5$ (b).

(a)



(b)

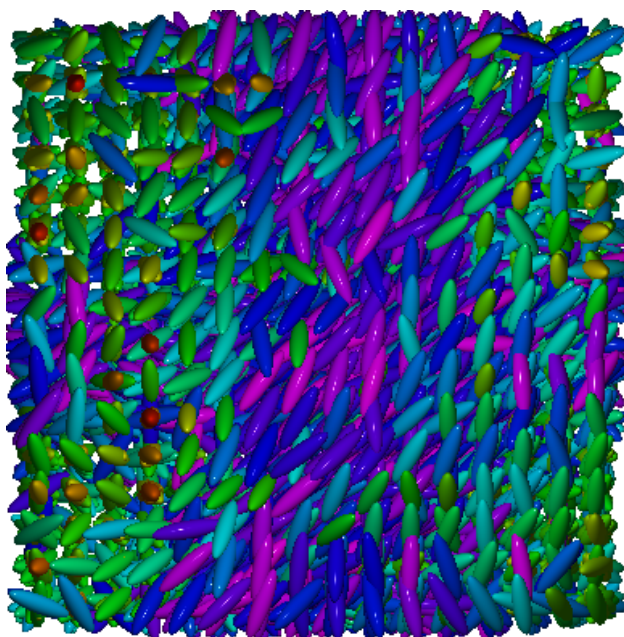
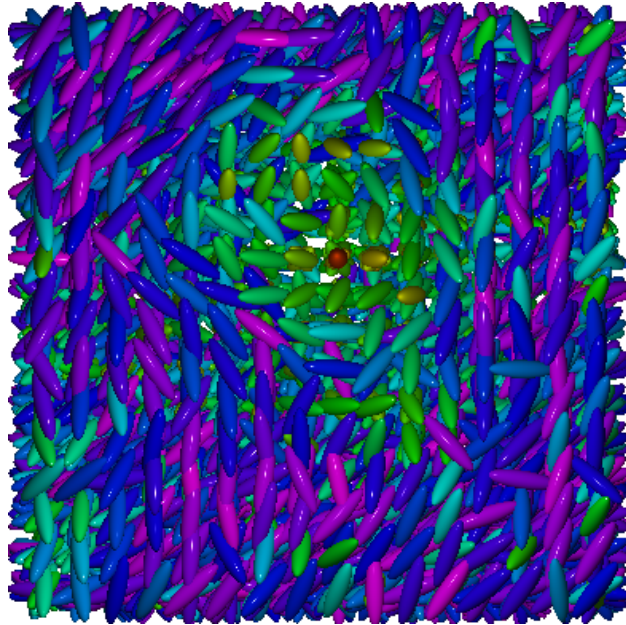


Abbildung 73: Schematische Darstellung einer blauen Phase des Typs II (a) und Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $T^* = 0.65$ mit Blickrichtung entlang der x-Achse (b).

(a)



(b)

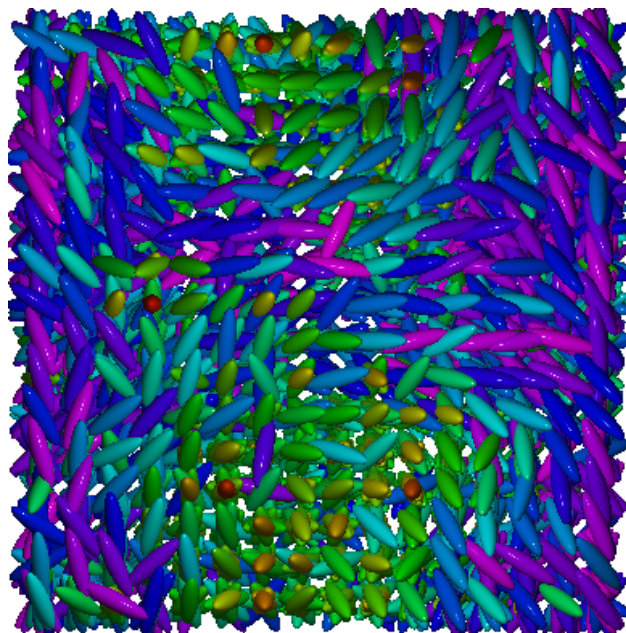


Abbildung 74: Darstellung der Endkonfiguration der Simulation bei $T^* = 0.65$ mit Blickrichtung entlang der y-Achse (a) und der z-Achse (b).

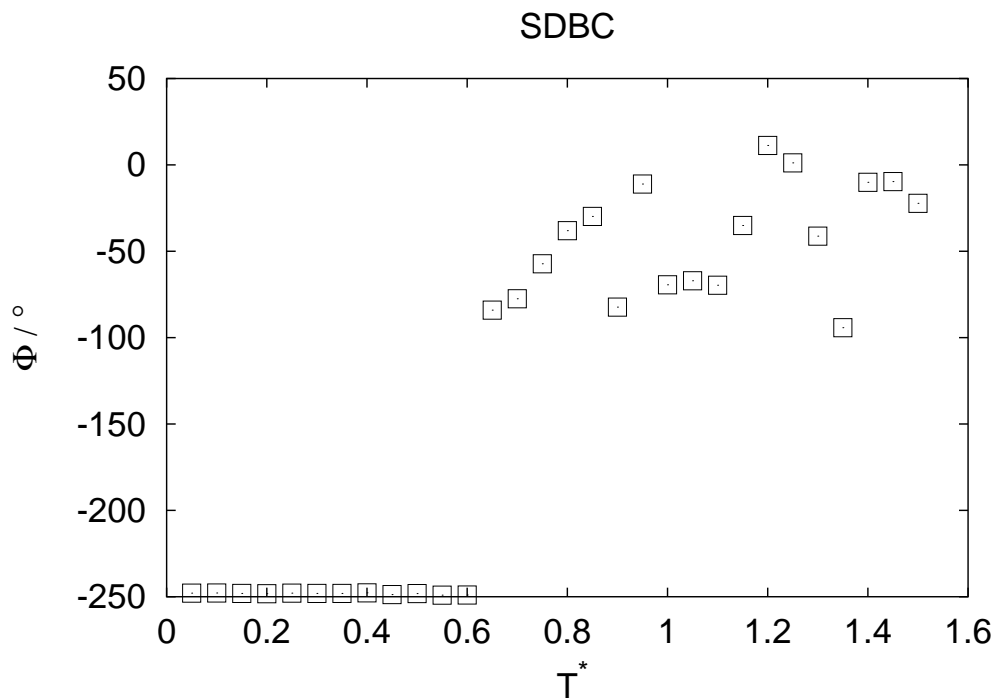


Abbildung 75: Der Verdrillungswinkel Φ als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

det. Dabei wurde die Temperatur entlang der Isochiralen bei $K = 0.6$ im Intervall $T^* \in [0.1; 1.5]$ mit einer Schrittweite von $\Delta T^* = 0.2$ und der Potentialparameter K entlang der Isothermen bei $T^* = 0.5$ im Intervall $K \in [0.; 1.]$ mit einer Schrittweite von $\Delta K = 0.1$ variiert. Zusätzlich wurde eine weitere Simulationsreihe durchgeführt, bei der mit $T^* = 0.5$ und $K = 0.6$ die Systemgröße im Intervall $n \in [17; 23]$ unter periodischen Randbedingungen systematisch vergrößert wurde. Dabei ist n die Kantenlänge eines kubischen Gittersystems aus $N = n \times n \times n$ Teilchen.

3.4.4.1 Variation des Potentialparameters K bei größeren Modellsystemen

Bei Variation des Potentialparameters K bei konstanter Temperatur $T^* = 0.6$ weisen die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und deren Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ und $\langle U_K^* \rangle$ im

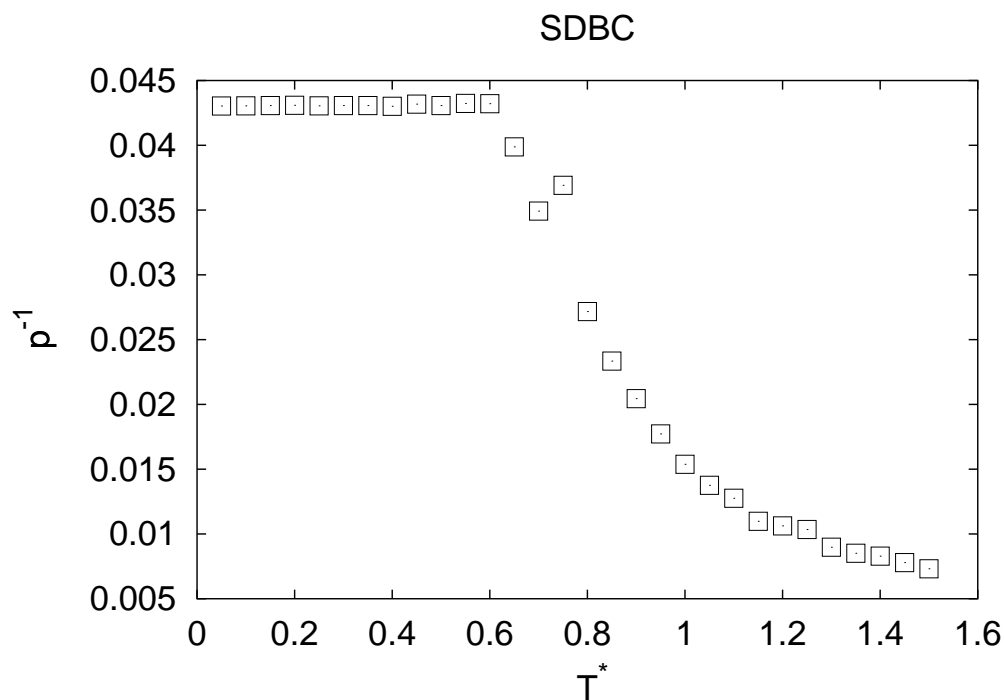


Abbildung 76: Die inverse Ganghöhe p^{-1} als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ Gittersystem.

Intervall $K \in [0; 0.6]$ keinen erkennbaren Systemgrößeneinfluß auf (Abb. 77). Bei größeren Werten für den Potentialparameter K weichen die Ergebnisse der beiden Simulationsreihen für die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und die Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ und $\langle U_K^* \rangle$ geringfügig voneinander ab.

Bei den Schichtordnungsparametern $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Abb. 78) wird der Systemgrößeneinfluß deutlicher. Im Intervall $K \in [0; 0.6]$ findet man im größeren Modellsystem geringfügig kleinere Werte. In diesem Intervall handelt es sich bei beiden Systemgrößen um eine cholesterische Phase, deren inverse Helixganghöhe p^{-1} mit steigendem Potentialparameter K zunimmt, wobei kein Systemgrößeneinfluß erkennbar ist (Abb. 79).

Der Übergang zu einer blauen Phase ist stark von der Größe des Modellsystems abhängig. Der Phasenübergang von der cholesterischen zu blauen Phase ist stark von der Größe des Modellsystems abhängig. Während bei

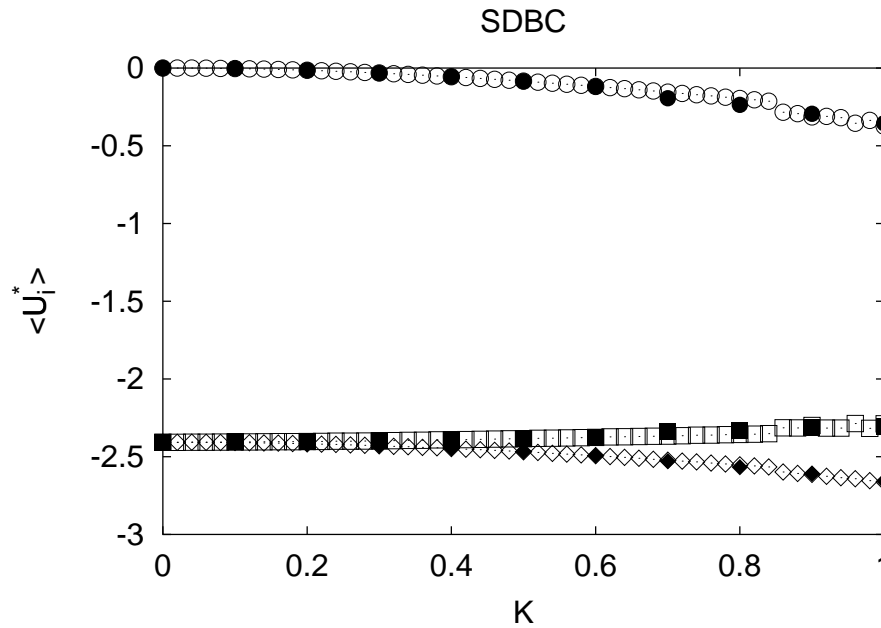


Abbildung 77: Vergleich der reduzierten Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), des achiralen Energiebeitrages $\langle U_J^* \rangle$ (\square) und des chiralen Energiebeitrages $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ (hohle Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

$K=0.8$ bei einer Systemgröße von $16 \times 16 \times 16$ noch eine cholesterische Phase vorlag, findet man bei einer Systemgröße von $24 \times 24 \times 24$ bereits eine blaue Phase.

Wie bei der Variation des Potentialparameters K unter periodischen Randbedingungen (Abschnitt 3.4.2.1) findet man bei großen Werten für K lokal ausgebildete *double twist*-Zylinder, deren räumliche Anordnung jedoch weder dem Modell der blauen Phase I noch der blauen Phase II entspricht.

3.4.4.2 Variation der Temperatur bei größeren Modellsystemen

Bei der Variation der Temperatur T^* bei konstantem Potentialparameter $K = 0.6$ weisen die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und deren Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ und $\langle U_K^* \rangle$ im Intervall $T^* \in [0.1; 0.7]$ einen geringfügigen Systemgrößeneinfluß auf (Abb. 80). Bei Temperaturen $T^* \geq 0.8$, im Existenzbereich der isotro-

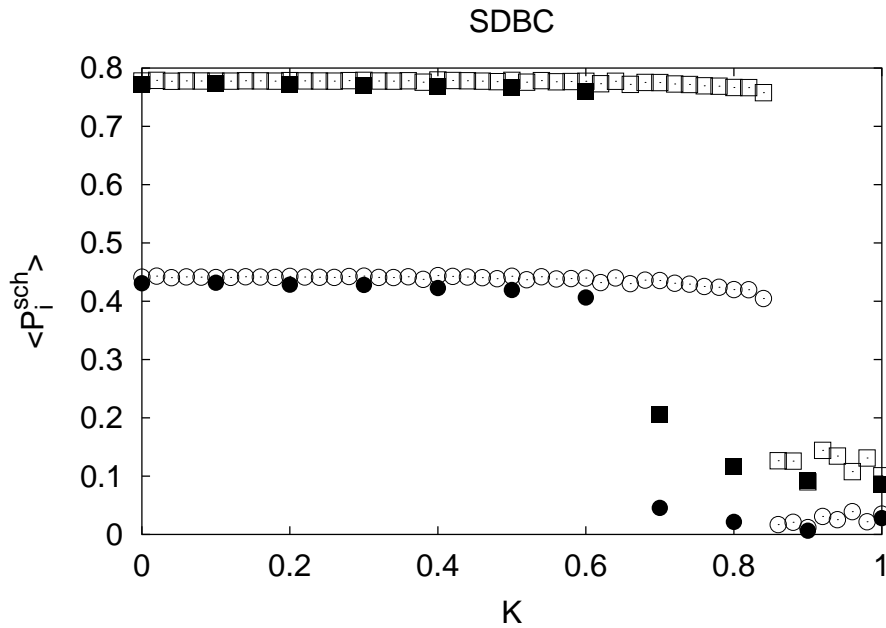


Abbildung 78: Vergleich der mittleren Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (○) als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ (hohle Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

pen Phase, ist dieser nicht mehr zu erkennen. Die Größe des Modellsystems bleibt ohne erkennbaren Einfluß auf die Wärmekapazität C_v^* (Abb. 81). Ein Systemgrößeneinfluß auf die Wärmekapazität an der Stelle des Phasenüberganges selbst kann aufgrund der großen Schrittweite bei der Simulation des größeren Systems nicht bestimmt werden.

Die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (Abb. 82) zeigen einen deutlichen Systemgrößeneinfluß im Existenzbereich der geordneten Phase. Die Schichtordnungsparameter des größeren Systems steigen zwar nach dem Übergang von der isotropen zur geordneten Phase geringfügig an, die Moleküle sind aber lokal nicht bevorzugt parallel zueinander orientiert und es kommt auch bei tiefen Temperaturen zu keiner Ausbildung einer cholesterischen Phase, das System wird im Zustand einer wiederum verzerrten blauen Phase eingefroren.

Dies steht im Einklang mit der bei der Variation des Potentialparameters K

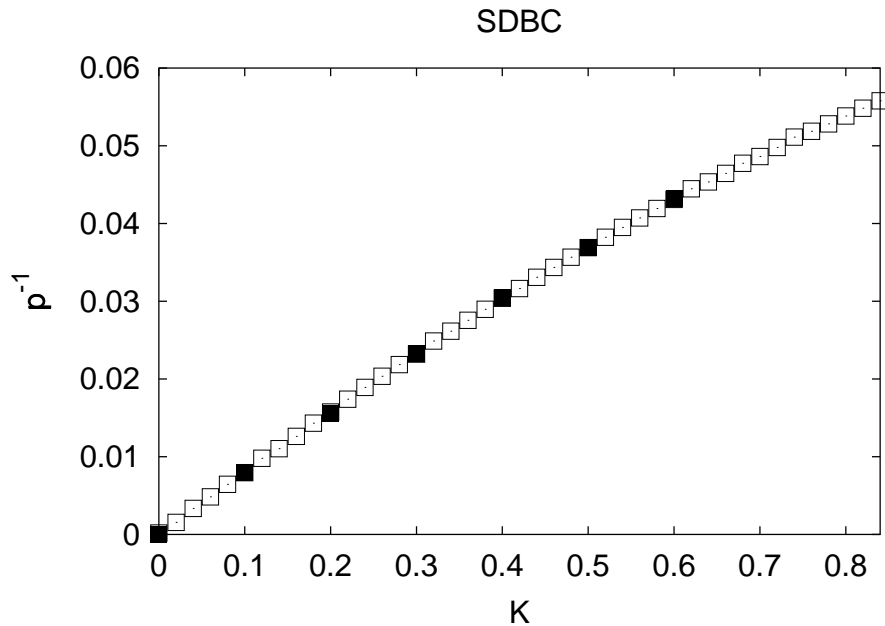


Abbildung 79: Vergleich der inversen Helixganhöhe als Funktion des Potentialparameters K für das $16 \times 16 \times 16$ (hohle Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem im Stabilitätsbereich der cholesterischen Phase.

in größeren Modellsystemen gefundenen Verschiebung des Existenzbereiches der blauen Phase hin zu kleineren Werten des Chiralitätsparameters.

3.4.4.3 Simulationen unter Variation der Systemgröße

Die Ergebnisse der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Simulationen zeigen, daß die Systemgröße auf den Existenzbereich der blauen Phase und insbesondere auf deren Struktur erheblichen Einfluß hat. Bei den Simulationen mit Gittersystemen der Größe $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$ sowohl unter periodischen als auch unter selbstbestimmten Randbedingungen wurden makroskopisch ungeordnete Phasen gefunden, die lokal *double twist*-Strukturen aufwiesen, die sich jedoch nicht mit theoretischen Modellen der blauen Phase I oder II in Einklang bringen ließen.

Deshalb wurden die Größe des Modellsystem unter periodischen Randbedingungen zwischen $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$ bei $T^* = 0.5$ mit $J = 1$

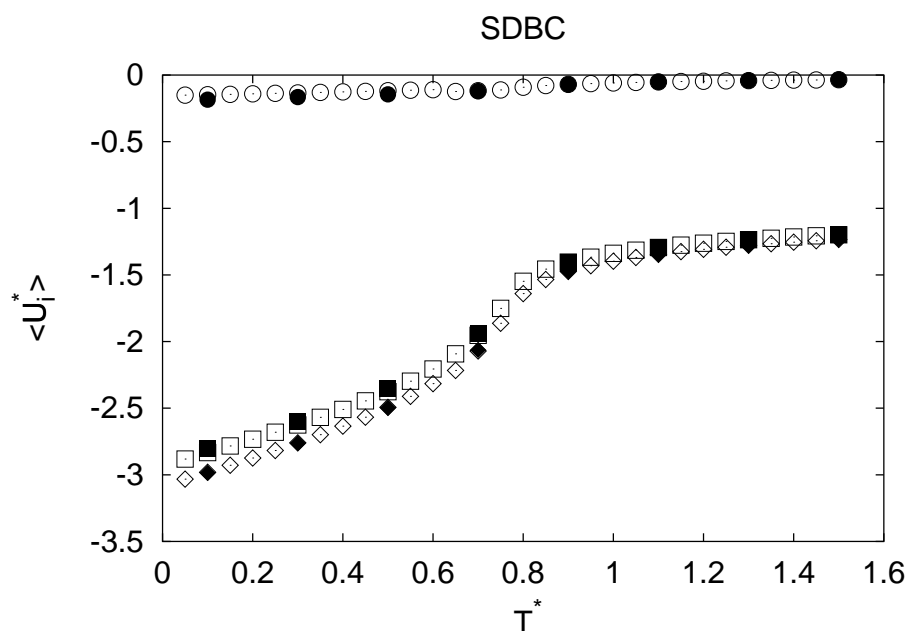


Abbildung 80: Vergleich der reduzierten Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), des achiralen Energiebeitrages $\langle U_j^* \rangle$ (\square) und des chiralen Energiebeitrages $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ (hohle Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

und $K = 0.6$ explizit variiert. Dabei war bei steigender Systemgröße ein kontinuierlicher Übergang von den zuvor gefundenen verzerrten blauen Phasen zu einer blauen Phase I zu beobachten, die sich bei einer Systemgröße von $22 \times 22 \times 22$ verzerrungsfrei ausbildete. In größeren Modellsystemen konnte wiederum lediglich eine verzerrte blaue Phase beobachtet werden. In Abb. 83 und 84 ist die Endkonfiguration des $22 \times 22 \times 22$ Systems in Richtung der x-, y- und z-Achse des laborfesten Koordinatensystems dargestellt, entlang derer sich die *double twist*-Zylinder ausgebildet haben.

3.4.5 Helixinversion bei unbeschränkten Freiheiten der Orientierung

Für das chirale Lebwohl-Lasher-Modell konnte mit einer speziellen Parametrisierung unter Einschränkung der Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle

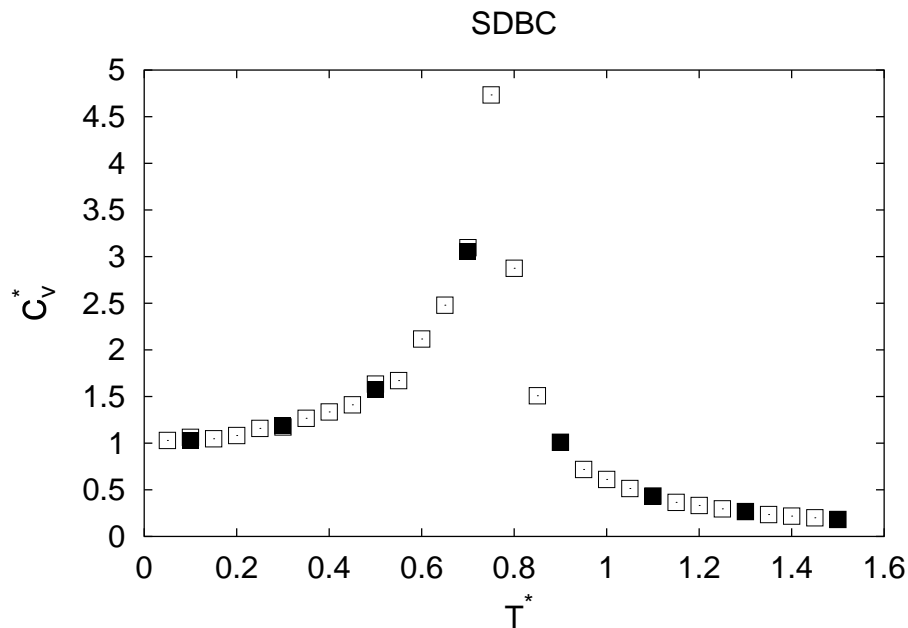


Abbildung 81: Vergleich der Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ (hohle Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

auf Orientierungen senkrecht zur Helixachse eine temperaturinduzierte Inversion der Händigkeit einer cholesterischen Phase beobachtet werden (vergl. Abschnitt 3.2). In analogen Computersimulationen ohne Beschränkung der Orientierungsfreiheitsgrade der einzelnen Moleküle soll jetzt insbesondere der Einfluß der lokalen Phasenbiaxialität bestimmt werden, dem z.B. in der molekularstatistischen Theorie von Zakhlevnykh *et al.* [87] eine entscheidende Rolle bei der Helixinversion zukommt.

Unter Verwendung des in Abschnitt 3.4.1 eingeführten Modellsystems mit den Potentialparametern $J = 1$, $K = 2$, $L = 1$ und $M = -2.5$ wurde im Intervall $[0.05; 3.0]$ bei Gittersystemen der Größe $8 \times 8 \times 8$, $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$ analog zu den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Rechnungen eine Temperaturvariation durchgeführt. Beim $8 \times 8 \times 8$ und $16 \times 16 \times 16$ System wurde eine Schrittweite von $\Delta T^* = 0.05$, beim $24 \times 24 \times 24$ System eine Schrittweite von $\Delta T^* = 0.25$ verwendet. Bei allen Systemen wurde eine

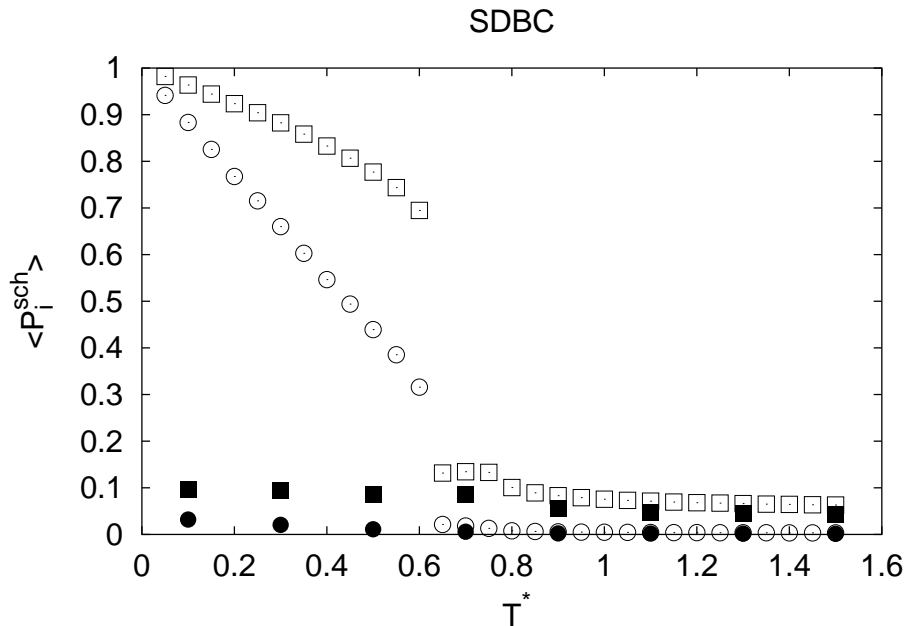


Abbildung 82: Vergleich der mittleren Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (○) als Funktion der reduzierten Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ (hohle Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

Equilibrierungslauflänge von 60.000 Cycles und ein Produktionslauflänge von 20.000 Cycles verwendet.

Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Temperatur T^* (Abb. 85) weist ein scharfes Maximum auf, was einen Phasenübergang anzeigt. Die Umwandlungstemperatur kann anhand der Lage des Maximums annähernd zu $T^* \approx 1.45$ bestimmt werden, d.h. die Phasenumwandlungstemperatur ist im Vergleich zu Systemen mit planar eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden (siehe Abschnitt 3.2) zu kleineren Temperaturen verschoben. Im Phasenübergang zeigt sich, wie auch bei den Systemen mit eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden, eine geringe Systemgrößenabhängigkeit des Wärmekapazitätswertes, insbesondere in Form höherer C_v^* -Werte in größeren Modellsystemen. Beim Phasenübergang kommt es mit abnehmender Temperatur zur Bildung einer cholesterischen Phase.

Darstellungen der Endkonfigurationen bei $T^* = 0.5$ und $T^* = 1.0$ zeigen beim

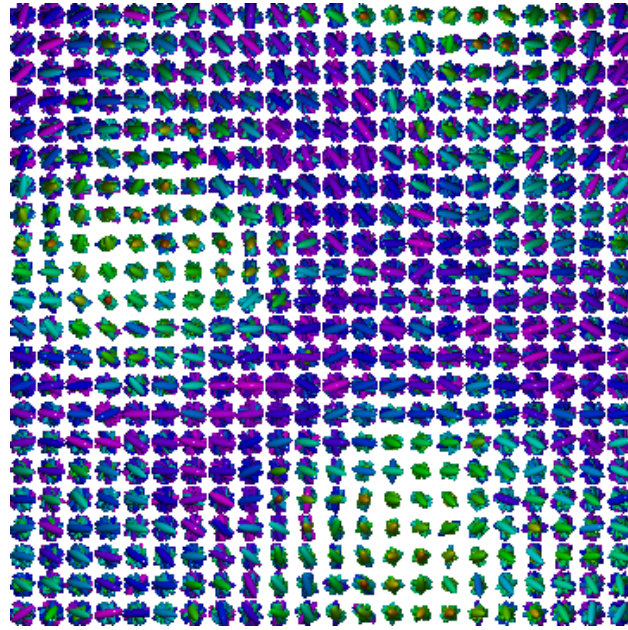


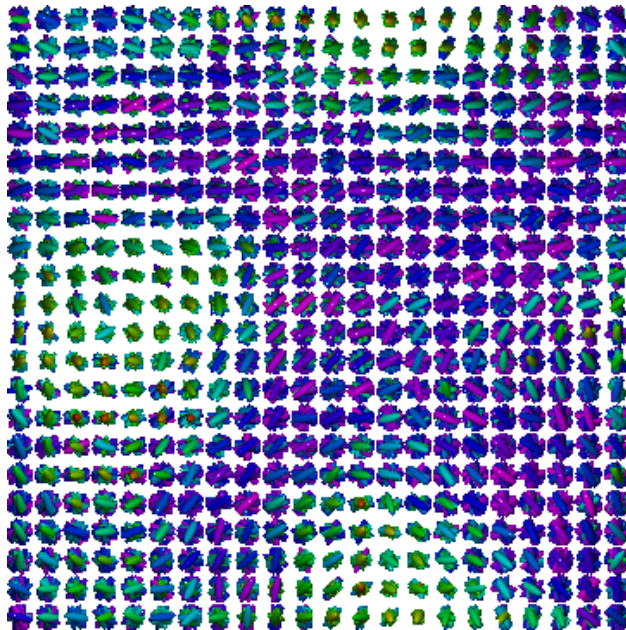
Abbildung 83: Darstellung der Endkonfiguration eines Systems der Größe $22 \times 22 \times 22$ bei $T^* = 0.5$, $J = 1$, $K = 0.6$ mit Blickrichtung entlang der x -Achse des laborfesten Koordinatensystems.

System der Größe $8 \times 8 \times 8$ cholesterische Phasen mit der Helixachse parallel zur z -Achse des laborfesten Koordinatensystems (Abb. 86), die jeweils unterschiedliche Händigkeit aufweisen, d.h. im Verlauf der Temperaturvariation kommt es zu einer temperaturinduzierten Helixinversion. Die Charakteristika cholesterischer Phasen findet man auch bei den in Abb. 87 und 88 dargestellten Momentaufnahmen von Gittersystemen der Größen $16 \times 16 \times 16$ und $24 \times 24 \times 24$.

Beim $8 \times 8 \times 8$ System ändern sich die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und deren Teilenergien kontinuierlich mit der Temperatur (Abb. 89). Wie bei der Untersuchung unter eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden tritt dabei im Existenzbereich der cholesterischen Phase ein Vorzeichenwechsel bei den chiralen Teilenergien $\langle U_K^* \rangle$ und $\langle U_M^* \rangle$ auf, was wiederum die erfolgte Helixinversion anzeigt.

Die reduzierten Energien für die größeren Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten, allerdings nähern sich die Teilenergien $\langle U_K^* \rangle$ und $\langle U_M^* \rangle$ im Intervall

a)



b)

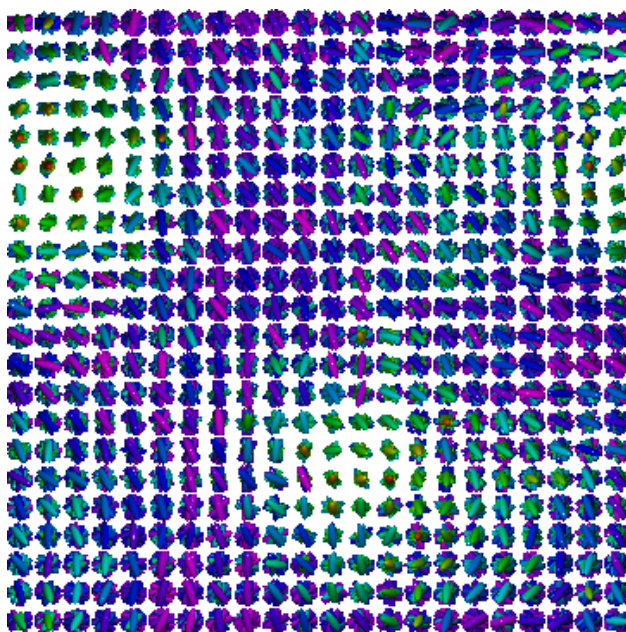


Abbildung 84: Darstellung der Endkonfiguration eines Systems der Größe $22 \times 22 \times 22$ bei $T^* = 0.5$, $J = 1$, $K = 0.6$ mit Blickrichtung (a) entlang der y-Achse und (b) entlang der z-Achse des laborfesten Koordinatensystems.

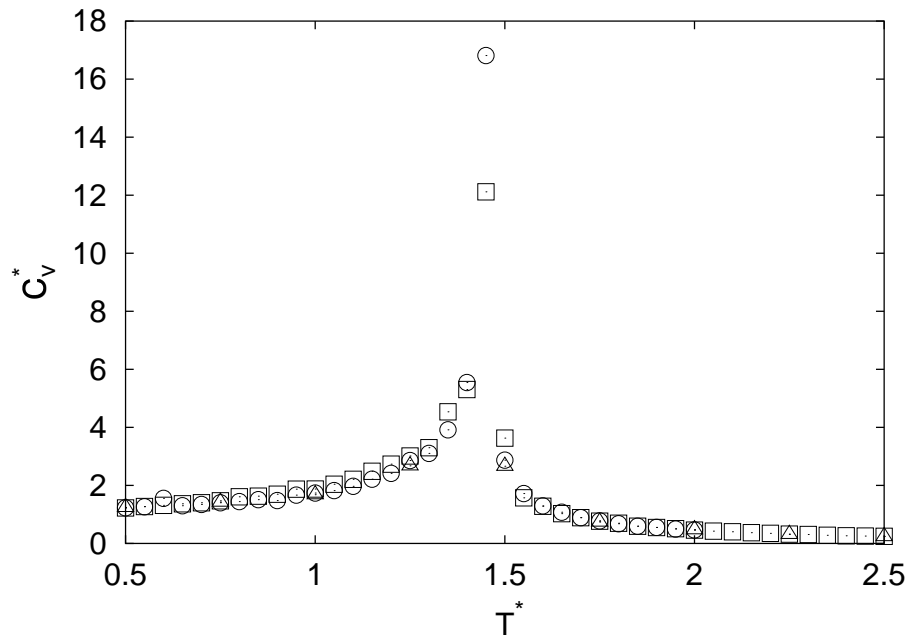


Abbildung 85: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der Temperatur T^* für Gittersysteme der Größe $8 \times 8 \times 8$ (\square), $16 \times 16 \times 16$ (\circ) und $24 \times 24 \times 24$ (\triangle).

$T^* \in [0.5; 0.75]$ nicht Null an, sondern ändern ihr Vorzeichen sprunghaft (Abb. 90).

Da sich bei diesen Systemgrößen die Helixachse der cholesterischen Phase nicht parallel zur z-Achse des laborfesten Koordinatensystems ausgebildet hat (siehe Abb. 87 und 88), konnte sich nicht die Gleichgewichtshelixganghöhe einstellen, denn nur unter dieser Bedingung können selbstbestimmte Randbedingungen mittels des angewandten Algorithmus' die Einstellung beliebiger Helixganghöhen ermöglichen. Deshalb geht im Falle des $16 \times 16 \times 16$ und des $24 \times 24 \times 24$ Systems eine rechtshändige cholesterische Phase in eine linkshändige cholesterische Phase über, ohne daß eine Phase mit unendlicher Ganghöhe durchlaufen wird.

Im Unterschied dazu ändert sich die inverse Helixganghöhe p^{-1} des $8 \times 8 \times 8$ Systems als Funktion der Temperatur (Abb. 91) im gesamten Stabilitätsbereich der cholesterischen Phase kontinuierlich. Die cholesterische Phase än-

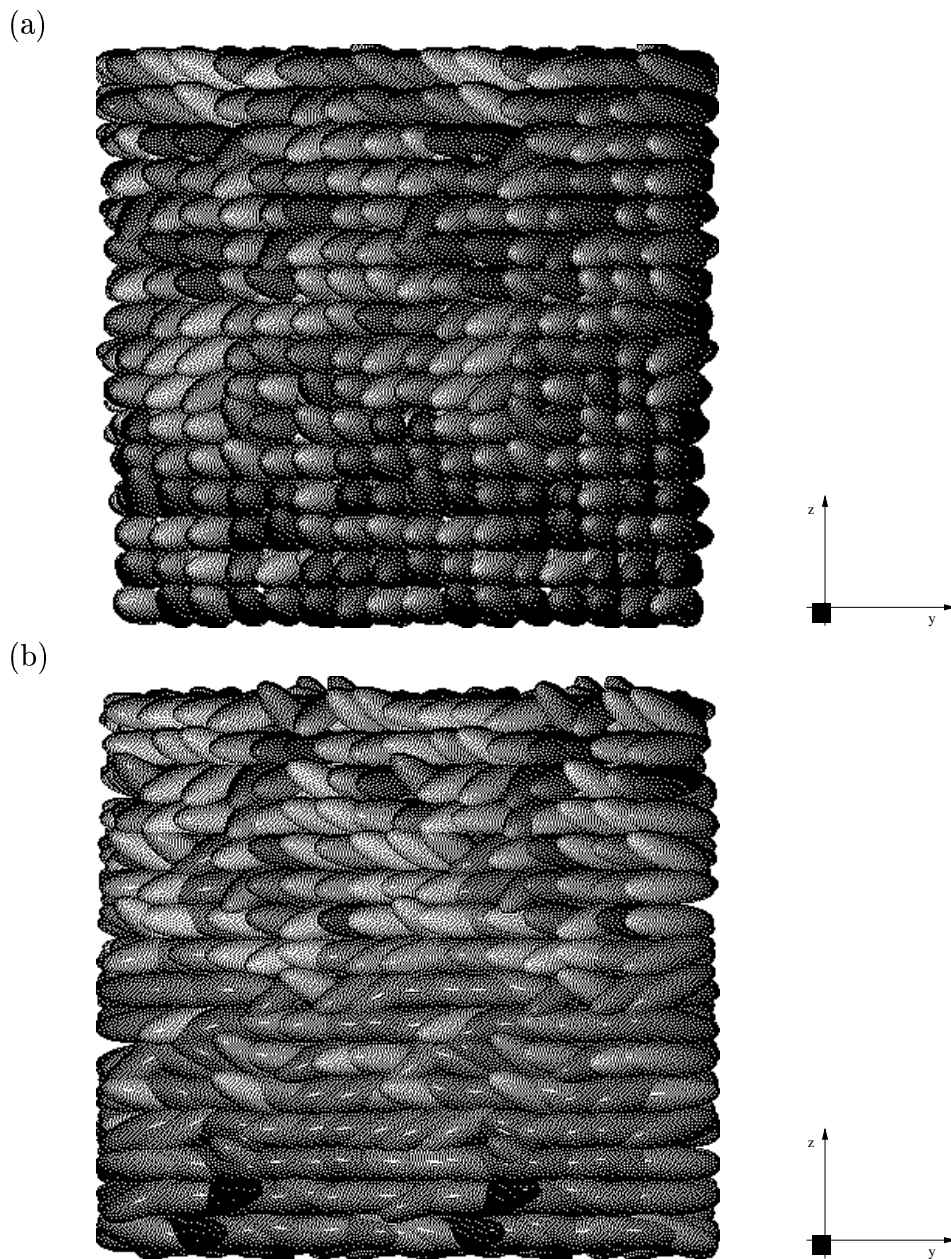


Abbildung 86: Darstellung der Endkonfiguration des $8 \times 8 \times 8$ Systems für (a) $T^* = 0.5$ und (b) $T^* = 1.0$ mit Blickrichtung entlang der x -Achse des laborfesten Koordinatensystems. Zur Verdeutlichung der Ordnungscharakteristika wurde die Simulationsbox innerhalb der über die angewandten selbstbestimmten Randbedingungen gegebenen Umgebung dargestellt.

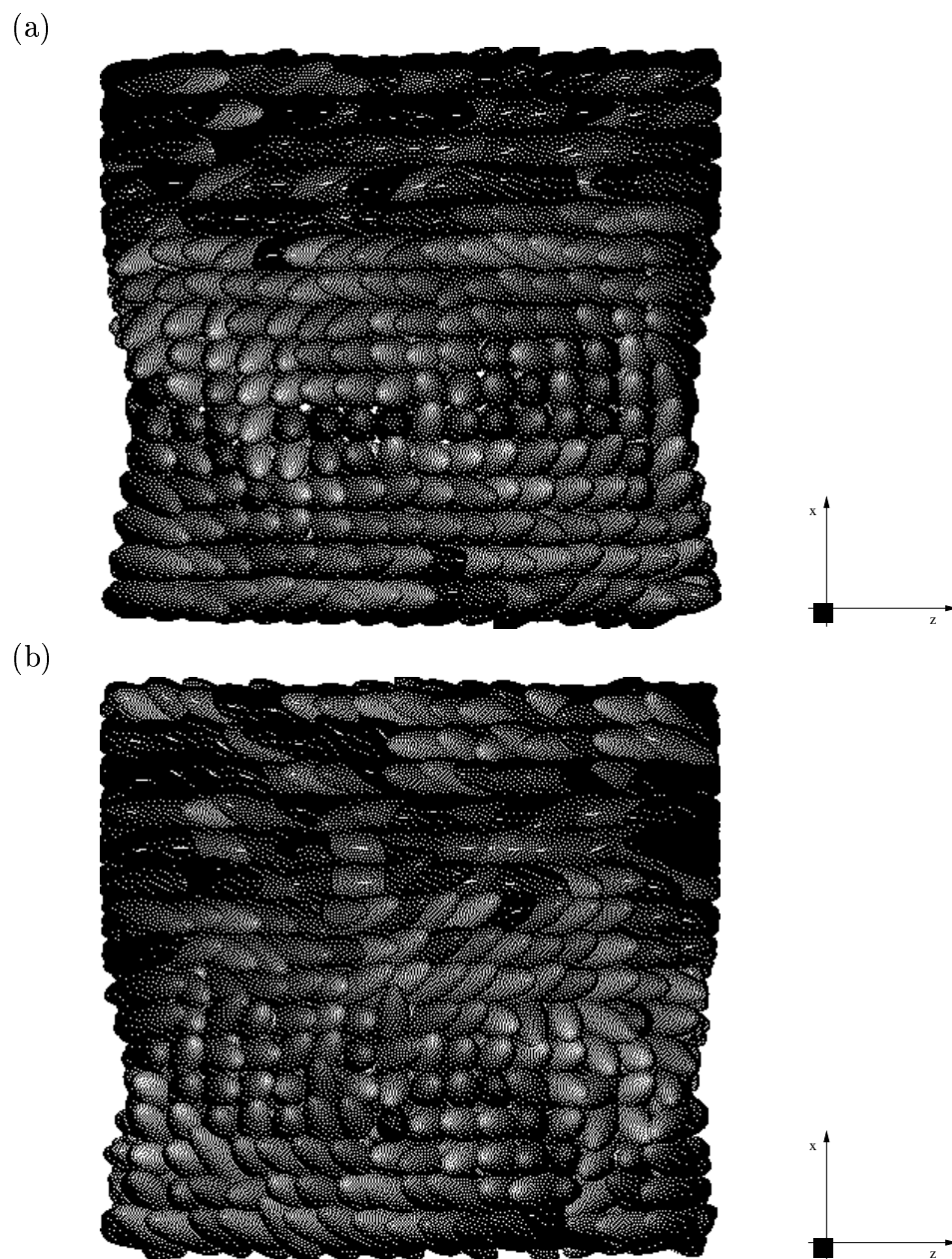


Abbildung 87: Darstellung der Endkonfiguration des $16 \times 16 \times 16$ Systems für (a) $T^* = 0.5$ und (b) $T^* = 0.75$ mit Blickrichtung entlang der y-Achse des laborfesten Koordinatensystems.

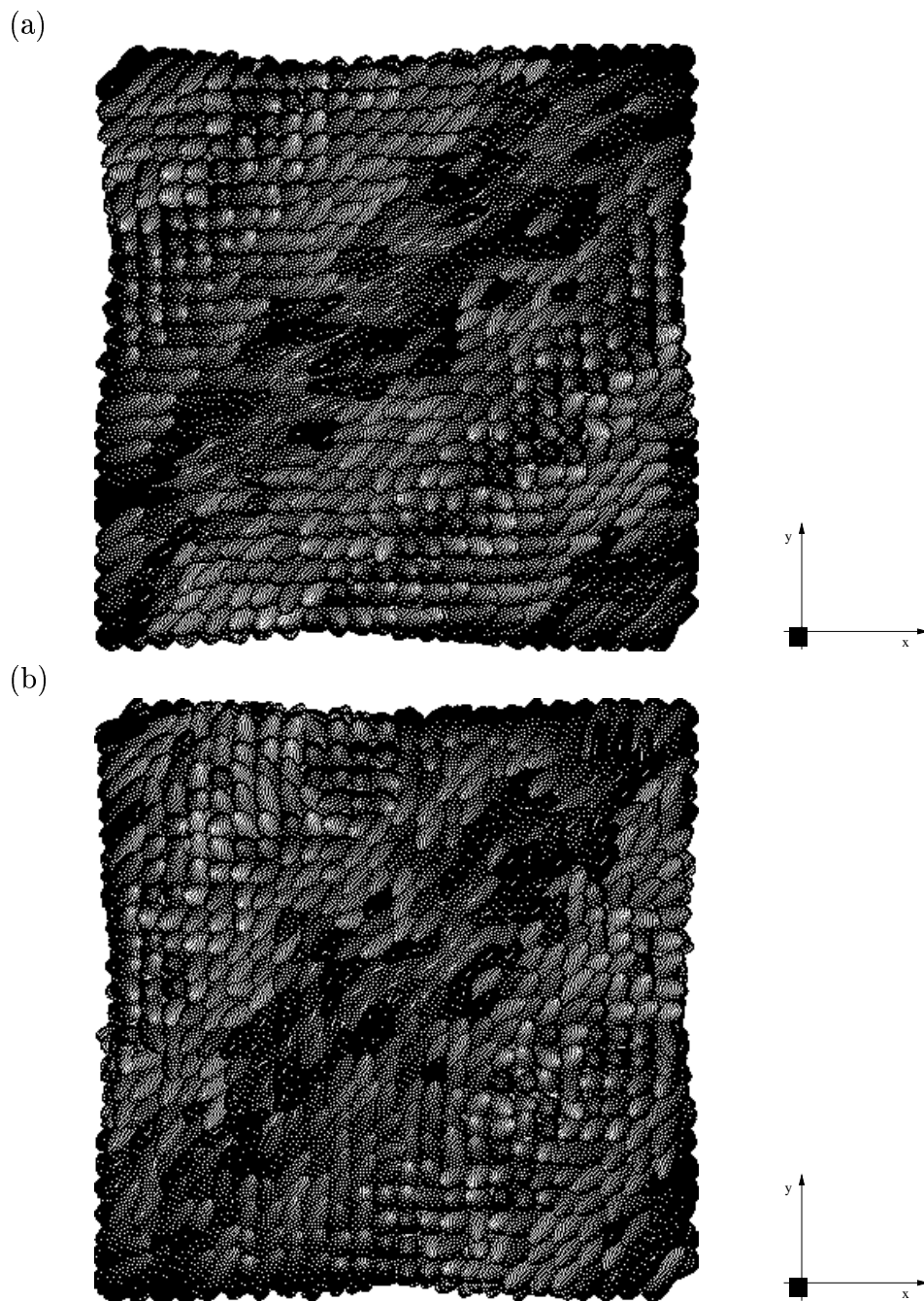


Abbildung 88: Darstellung der Endkonfiguration des $24 \times 24 \times 24$ Systems für (a) $T^* = 0.5$ und (b) $T^* = 0.75$ mit Blickrichtung entlang der z-Achse des laborfesten Koordinatensystems.

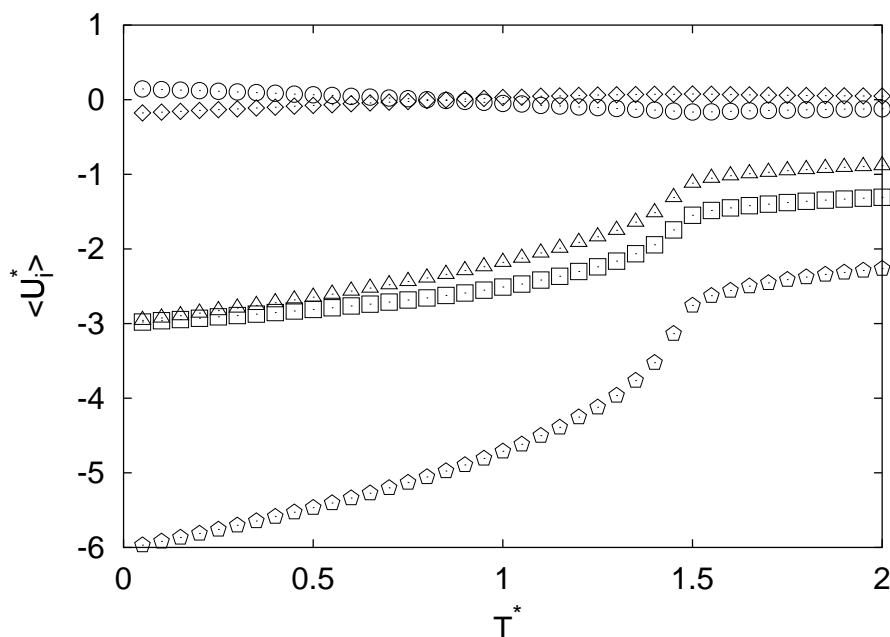


Abbildung 89: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond) und die Beiträge der verschiedenen Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ (\square), $\langle U_K^* \rangle$ (\circ), $\langle U_L^* \rangle$ (\triangle) und $\langle U_M^* \rangle$ (\diamond) als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

dert unter Durchlaufen eines Zustandes mit unendlicher Helixganghöhe bei $T^* \approx 0.75$ die Händigkeit. Auch dieser Wert der Inversionstemperatur ist, wie die Umwandlungstemperatur, im Vergleich zu der Simulation von Systemen mit eingeschränkten Orientierungsmöglichkeiten zu tieferen Temperaturen verschoben.

Da sich nur bei der Systemgröße $8 \times 8 \times 8$ die Gleichgewichtsstruktur ausbilden konnte, werden im folgenden nur für dieses System die Ordnungsparameter diskutiert.

Bei der höchsten berechneten Temperatur sind die Schichtordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ nahe dem Minimalwert von Null (Abb. 92) einer isotropen Phase unter unbeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden der Moleküle. Bei Abkühlung des Systems steigen die Werte im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur stark an, zeigen aber im gesamten Stabilitätsbereich der cholesterischen Phase einen kontinuierlichen Verlauf.

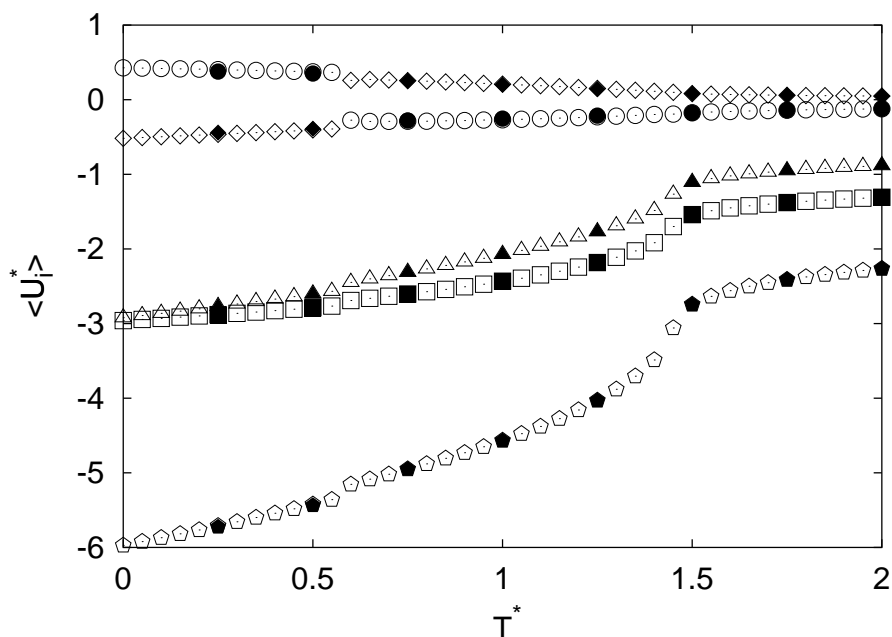


Abbildung 90: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond) und die Beiträge der verschiedenen Teilenergien $\langle U_J^* \rangle$ (\square), $\langle U_K^* \rangle$ (\circ), $\langle U_L^* \rangle$ (\triangle) und $\langle U_M^* \rangle$ (\diamond) als Funktion der Temperatur T^* für das $16 \times 16 \times 16$ (offenen Symbole) und das $24 \times 24 \times 24$ (gefüllte Symbole) Gittersystem.

Für einen Phasenübergang erster Ordnung, wie es Zakhlevnykh *et al.* [87] bei der Helixinversion für den Übergang zwischen cholesterischen Phasen unterschiedlicher Händigkeit voraussagten, konnte weder beim Verlauf der Wärmekapazität C_v^* noch im Verhalten der Ordnungsparameter ein Hinweis gefunden werden. Auch der lokale Biaxialitätsordnungsparameter, der im gesamten Existenzbereich der cholesterischen Phase nahe Null ist und nur im Bereich der Phasenumwandlung wenig ansteigt, weist bei der Helixinversion keine Diskontinuität auf (Abb. 92).

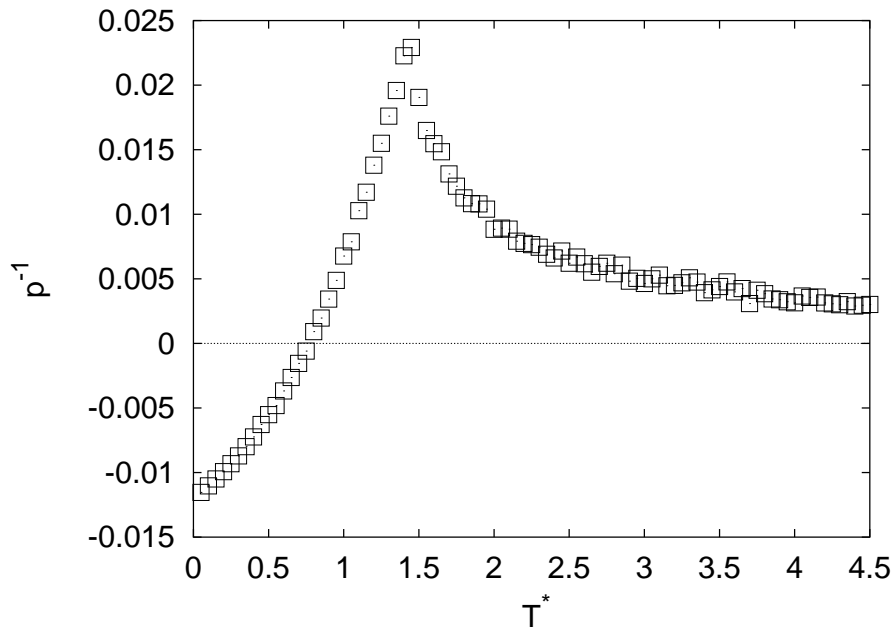


Abbildung 91: Die inverse Ganghöhe p^{-1} der cholesterischen Phase als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

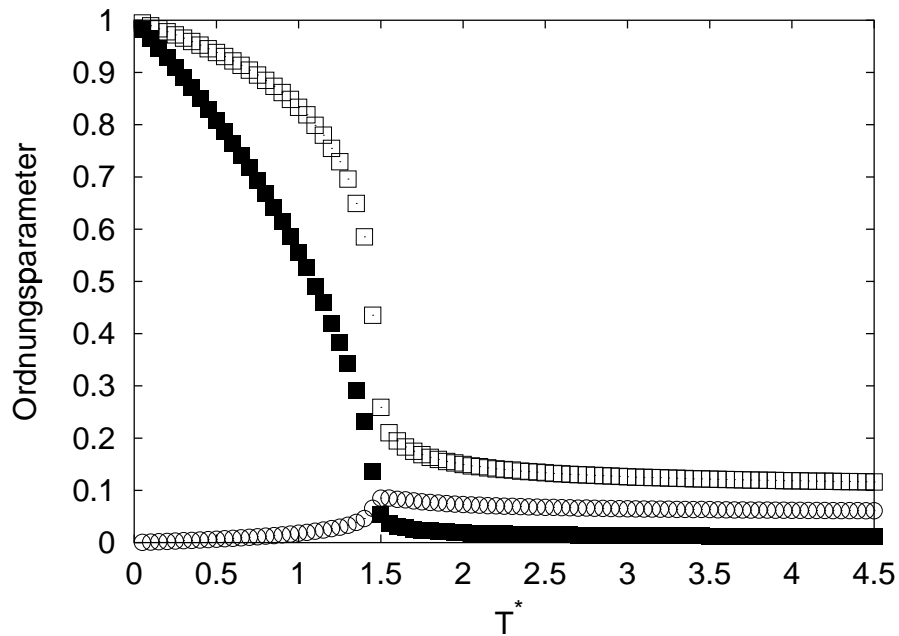


Abbildung 92: Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (\square), $\langle P_4^{sch} \rangle$ (\blacksquare) und der lokale Biaxialitätsordnungsparameter $Q_{(2,0)}^2$ (\circ) als Funktion der Temperatur T^* für das $8 \times 8 \times 8$ Gittersystem.

3.5 Feldinduzierte Überführung einer cholesterischen in eine nematische Phase

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Gleichgewichtsganghöhe cholesterischer Phasen mit Hilfe von Gittersimulationen untersucht. Die in Abschnitt 3.2 untersuchte temperaturinduzierte Helixinversion stellt sich als eine unter kontinuierlicher Änderung der Helixganghöhe stattfindende Überführung einer cholesterischen Phase in eine nematischen Phase dar, die bei weiterer Erhöhung der Temperatur in eine cholesterischen Phase entgegengesetzter Händigkeit übergeht.

In diesem Abschnitt soll die experimentell am häufigsten angewandte Methode zur Überführung cholesterischer in nematische Phasen, das Anlegen externer Felder, mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen untersucht werden.

3.5.1 Strukturelle Änderungen der cholesterischen Phase unter Feldeinfluß

Das Anlegen eines äußeren magnetischen oder elektrischen Feldes beeinflusst eine flüssigkristalline Phase in vielfältiger Art und Weise. Blinov unterscheidet drei Gruppen von Effekten [6, 11]:

- Direkter Einfluß des Feldes auf die Struktur der flüssigkristallinen Phase, wobei keine Direktororientierung stattfindet.
- Direktororientierung durch direkte Wechselwirkung des dielektrisch anisotropen oder ferroelektrischen Mediums mit dem Feld.
- Indirekte Direktororientierung durch einen Materialfluß, der durch Wechselwirkungen zwischen Ladungen im Flüssigkristall und dem Feld hervorgerufen wird.

Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise die Beeinflussung der Umwandlungstemperaturen [27] und Ordnungsparameter [16] durch das Feld. Der

Frederiks-Effekt [22], der Twist-Effekt [53, 75] und die feldinduzierte Überführung einer cholesterischen Phase in eine nematische Phase [26, 65] gehören in die zweite Gruppe. Die elektrohydrodynamische Destabilisierung cholesterischer Phasen [6] ist ein Beispiel für die dritte Gruppe.

Häufig können Einflüsse auf flüssigkristalline Phasen für elektrische und magnetische Felder [11] vergleichbar diskutiert werden, insbesondere findet man experimentell die feldinduzierte Überführung einer cholesterischen Phase in eine nematische Phase sowohl im Falle magnetischer [71] als auch elektrischer [2, 32, 84] Felder. Im folgenden werden stellvertretend nur die Auswirkungen eines elektrischen Feldes behandelt.

Die Freie-Energie-Dichte einer deformierten nematischen Phase lässt sich nach de Gennes [27] im Rahmen einer Kontinuums-Theorie beschreiben, wenn die Moleküldimension a klein ist gegen die Weglänge l , über die eine signifikante Änderung der optischen Eigenschaften beobachtbar ist, die Phase also nur schwach deformiert ist. Konkret wird ein Vektorfeld lokaler Direktoren $\underline{n}_l(\underline{r})$ als Funktion des Ortes \underline{r} betrachtet, für das

$$a \nabla \underline{n}_l \ll l \quad (67)$$

gilt, wobei $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ der Gradientenoperator ist. Durch eine Reihenentwicklung der Freien-Energie-Dichte in Potenzen von $\nabla \underline{n}_l$, bei der nur Terme bis zur zweiten Potenz berücksichtigt werden, kann ein Ausdruck für die Freie-Energie-Dichte F_d abgeleitet werden, der Energieänderungen beschreibt, die durch die Deformation der nematischen Phase hervorgerufen werden:

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\mathbf{div} \underline{n}_l)^2 + \frac{1}{2} K_2 (\underline{n}_l \cdot \mathbf{rot} \underline{n}_l)^2 + \frac{1}{2} K_3 (\underline{n}_l \times \mathbf{rot} \underline{n}_l)^2 . \quad (68)$$

Die drei Terme in Gl. (68) entsprechen den drei grundlegenden Deformationen einer nematischen Phase:

1. *splay*-Konformationen mit $\mathbf{div} \underline{n}_l \neq 0$.
2. *twist*-Konformationen mit $\underline{n}_l \cdot \mathbf{rot} \underline{n}_l \neq 0$.

3. *bend*-Konformationen mit $\underline{n}_l \times \mathbf{rot} \underline{n}_l \neq 0$.

Nach heutigem Kenntnisstand können alle Deformationen einer nematischen Phase auf eine Kombination dieser drei Grundtypen zurückgeführt werden [27].

Eine cholesterische Phase hat eine andere Gleichgewichtsstruktur als die nematische Phase. Damit die Freie-Energie-Dichte für eine cholesterische Phase beim Vorliegen der Gleichgewichtshelix minimal ist, muß Gl. (68) um einen additiven Term

$$K_2 q_0 \underline{n}_l \times \mathbf{rot} \underline{n}_l + \frac{1}{2} K_2 q_0^2 \quad (69)$$

ergänzt werden [27], so daß sich insgesamt

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\mathbf{div} \underline{n}_l)^2 + \frac{1}{2} K_2 (\underline{n}_l \cdot \mathbf{rot} \underline{n}_l + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_3 (\underline{n}_l \times \mathbf{rot} \underline{n}_l)^2 \quad (70)$$

für die Freie-Energie-Dichte einer cholesterischen Phase ergibt. q_0 ist dabei der Betrag des Wellenvektors \underline{q}_0 der Gleichgewichtshelix. Dabei beschreibt Gl. (70) die Freie-Energie-Dichte nur bei hinreichend kleinem $\nabla \underline{n}_l$ und q_0 korrekt.

Bei angelegtem magnetischen oder elektrischen Feld muß noch ein zusätzlicher additiver Term berücksichtigt werden,

$$F_{mag} = -\frac{1}{2} \Delta \chi (\underline{H} \cdot \underline{n}_l)^2 \quad (71)$$

bzw.

$$F_{el} = -\frac{1}{8\pi} \Delta \epsilon (\underline{E} \cdot \underline{n}_l)^2 . \quad (72)$$

Dabei bezeichnet $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ die dielektrische Anisotropie und $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ die magnetische Anisotropie, sowie \underline{E} und \underline{H} das elektrische bzw. magnetische Feld.

Die Auswirkung eines elektrischen Feldes auf eine cholesterische Phase unterscheidet sich je nach Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie $\Delta \epsilon$. Bei

einer cholesterischen Phase mit $\Delta\epsilon < 0$ richtet sich die Helixachse im Inneren einer cholesterischen Phase, d.h. bei vernachlässigbaren Randeffekten, parallel zum elektrischen Feld \underline{E} aus und minimiert so den feldabhängigen Anteil der Freien-Energie-Dichte F_{el} (Gl. 72). Der lokale Direktor \underline{n}_l ist dann immer senkrecht zum elektrischen Feld \underline{E} . Damit tritt keine feldinduzierte Deformation der Gleichgewichtshelix auf und die Ganghöhe ist unabhängig von der Stärke des angelegten Feldes [30].

Wesentliche Unterschiede dazu findet man bei einer cholesterischen Phase mit $\Delta\epsilon > 0$. Ab einer kritischen Feldstärke E_c liegt eine nematische Phase vor, deren Direktor parallel zum Feld \underline{E} ausgerichtet ist. Bei Feldstärken $0 < E < E_c$ beobachtet man deformierte helikale Strukturen, die schrittweise in eine nematische Phase überführt werden.

Bei einer ausreichend dimensionierten cholesterischen Phase können Randeffekte vernachlässigt werden. Parallel zur Helixachse mißt man ϵ_{\perp} , senkrecht dazu eine mittlere Dielektrizitätszahl $\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{2}$, die bei $\epsilon_{\perp} < \epsilon_{\parallel}$ größer ist als ϵ_{\perp} . In einem solchen Falle wird die Helixachse der cholesterischen Phase dazu tendieren, sich senkrecht zum elektrischen Feld \underline{E} einzustellen. Dies wird auch experimentell beobachtet [27]. Aufbauend auf die Fixierung der Helixachse durch das Feld entwickelte de Gennes ein Modell zur Erklärung der experimentell beobachteten feldinduzierten Vergrößerung der Helixganghöhe [26]. Danach ist die cholesterische Phase bei schwachen Feldern noch undeformiert (Abb. 93a). Bei steigender Feldstärke wird sie so deformiert, daß eine größere Anzahl von Molekülen parallel zum Feld orientiert ist. Dies führt zu einem Abweichen vom entlang der Helixachse sinusförmigen Verlauf der Komponenten der lokalen Direktoren \underline{n}_l durch die Ausbildung von größeren Bereichen mit bevorzugt paralleler Orientierung der Moleküle zum Feld (Abb. 93b). Bei weiter steigendem Feld dehnen sich die Bereiche paralleler Orientierung zum Feld (mit A gekennzeichnete Bereiche in Abb. 93) aus, die verdrillten Bereiche (mit B gekennzeichnete Bereiche in Abb. 93) können aber nicht beliebig klein werden, da sonst der *twist*-Energieterm in Gl. (70) zu groß wird. Als Gesamteffekt beobachtet man eine kontinuierliche Vergrößerung der Helixganghöhe bei steigender Feldstärke E , die bis zur

Ausbildung einer nematischen Phase führt (Abb. 93c).

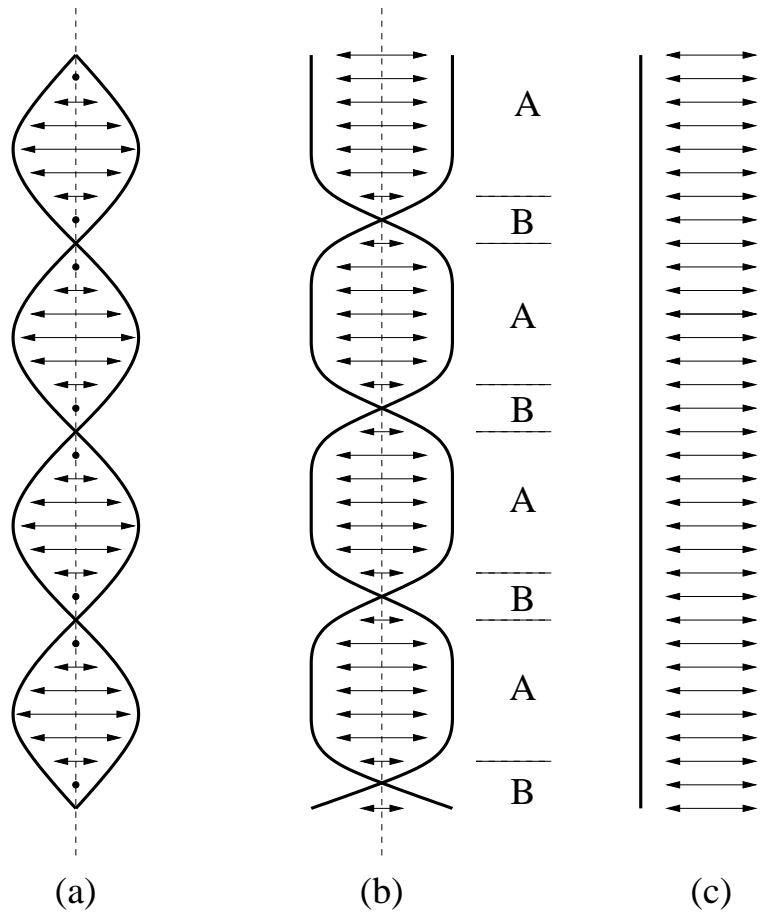


Abbildung 93: Deformation einer cholesterischen Phase mit $\Delta\epsilon > 0$ bei Einwirken eines elektrischen Feldes senkrecht zur Helixachse [27]: (a) Undeforimierte Phase bei schwachem Feld, (b) Deformation einzelner Bereiche unter Vergrößerung der Anzahl bevorzugt parallel zum Feld orientierter Moleküle und (c) feldinduzierte nematische Phase.

Beschreibt man eine cholesterische Phase, die nur *twist*-Deformationen unterworfen ist, in einem Koordinatensystem, bei dem die *z*-Achse parallel zur

Helixachse orientiert ist, so ist der lokale Direktor durch

$$\underline{n}_l(z) = \begin{pmatrix} \cos \phi(z) \\ \sin \phi(z) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (73)$$

gegeben. Für das Gleichgewicht muß wegen Gln. (70) und (72) die Freie-Energie-Dichte

$$F_{ges} = \frac{1}{2}K_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} - q_0 \right)^2 - \frac{\Delta \epsilon E^2}{8\pi} \sin^2 \phi \quad (74)$$

minimal sein, d.h.

$$K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{\Delta \epsilon E^2}{4\pi} \sin \phi \cos \phi = 0 \quad (75)$$

erfüllen. Die Lösung dieser Differentialgleichung läßt sich mit Hilfe des *sinus amplitudinis* ausdrücken:

$$\sin \phi(z) = \operatorname{sn} \left[\frac{z}{\xi k}; k \right] \quad (76)$$

mit

$$\xi^2 = \frac{4\pi K_2}{\Delta \epsilon E^2}, \quad (77)$$

wobei ξ die elektrische Kohärenzlänge ist und k der von der Gleichgewichtshelixganghöhe abhängige Modulus der elliptischen Funktion. Für das Minimum der freien Energie gilt:

$$q_0 \xi = \frac{2E(k)}{\pi k}, \quad (78)$$

wobei $E(k)$ das elliptische Integral erster Gattung ist. Die Ganghöhe läßt sich als Funktion der Feldstärke des angelegten elektrischen Feldes ausdrücken

$$p(E) = p_0 \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 F(k) E(k) = 4\xi k F(k), \quad (79)$$

wobei $F(k)$ das elliptische Integral zweiter Gattung ist. Bei $E \rightarrow E_c$ gilt $k \rightarrow 1$ und $F(k) \rightarrow \infty$, die Gleichgewichtsganghöhe divergiert also, es bildet sich eine nematische Phase aus. Dieses Ergebnis konnte sowohl unter Verwendung magnetischer [17, 66] als auch elektrischer [35] Felder experimentell bestätigt werden.

In cholesterischen Phasen, die einen dünnen Film bilden, sind die Randeffekte nicht mehr vernachlässigbar. Zum Beispiel können beschichtete Platten den Direktor an den Benetzungsflächen ($z = 0$ und $z = d$) festlegen (Abb. 94). Von Dreher *et al.* [15] wurde theoretisch ein System untersucht, bei dem die lokalen Direktoren \underline{n}_i an den Benetzungsflächen senkrecht zum angelegten Feld ausgerichtet waren. Gl. (75) ist dazu unter den Nebenbedingungen

$$\phi(z = 0) = 0 \quad (80)$$

und

$$\phi(z = d) = 0 \quad (81)$$

zu lösen. Unter diesen Randbedingungen muß ein ganzzahliges Vielfaches der halben Helixganghöhe der Schichtdicke entsprechen,

$$p(E) = \frac{2d}{n(E)}. \quad (n(E) : \mathbb{R} \mapsto \mathbb{N}) \quad (82)$$

d.h. die Ganghöhe p der cholesterischen Phase kann nur bestimmte diskrete Werte annehmen und sich damit auch nicht kontinuierlich ändern. Eine Erhöhung der Helixganghöhe in diskreten Schritten unter Feldeinwirkung findet man auch experimentell [6].

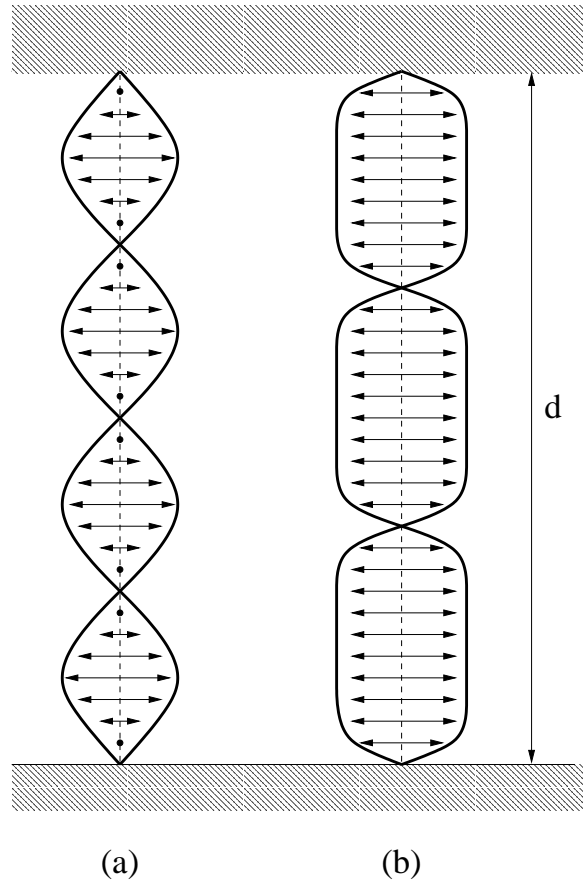


Abbildung 94: Deformation einer cholesterischen Phase durch Einwirken eines elektrischen Feldes senkrecht zur Helixachse unter Berücksichtigung der durch den Einfluß der Phasengrenzflächen vorgegebenen Randbedingungen $\underline{n}_l(z=0) \perp \underline{E}$ und $\underline{n}_l(z=d) \perp \underline{E}$. (a) Undeforimierte Phase bei schwachem Feld und (b) Deformation einzelner Bereiche unter Vergrößerung der Anzahl bevorzugt parallel zum Feld orientierter Moleküle unter Verringerung der Anzahl ausgebildeter Helixsegmente der Länge $\frac{d}{2}$.

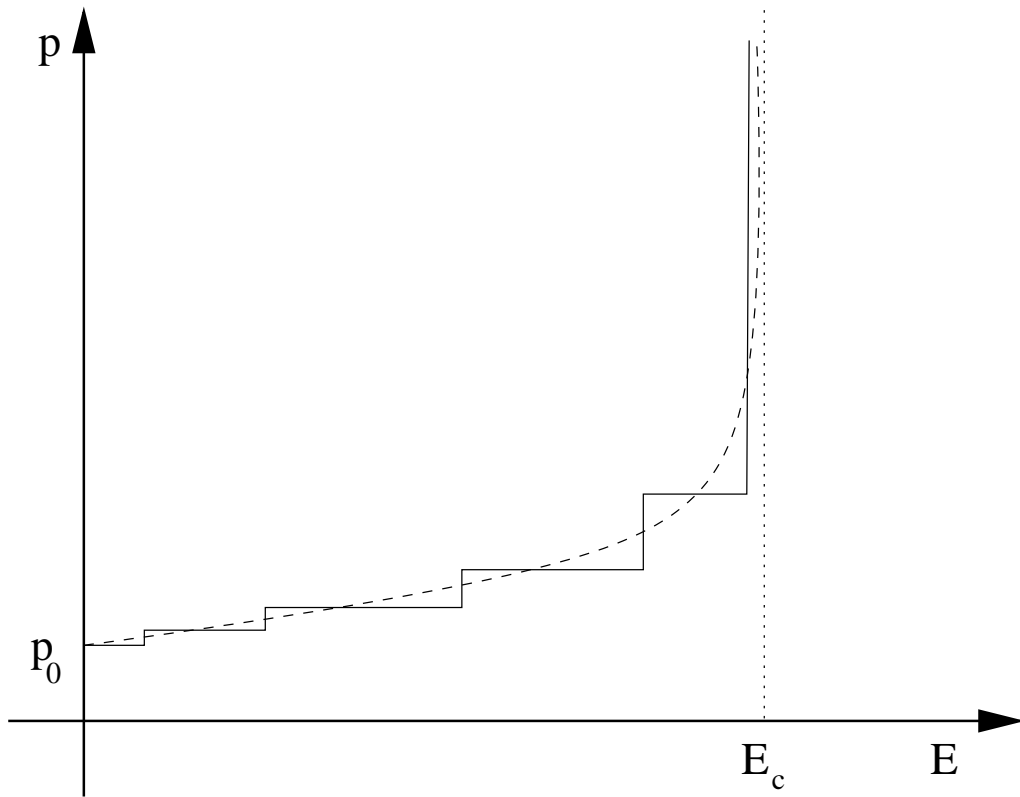


Abbildung 95: Schematische Darstellung der Helixganghöhe als Funktion der Feldstärke des äußeren Feldes nach dem Modell von de Gennes (gestrichelte Linie, ohne Einfluß von Randbedingungen) und Dreher (durchgezogene Linie, unter dem Einfluß von Randbedingungen).

3.5.2 Modellsystem und Simulationsaufbau

Die in den Abschnitten 3.1, 3.2 und 3.3 vorgestellten Ergebnisse zeigten, daß das chirale Lebwohl-Lasher-Modell in der Temperatur-Chiralitätsparameter-Ebene cholesterische Phasen aufweist. Zur Untersuchung der in cholesterischen Phasen unter dem Einfluß externer, senkrecht zur Helixachse anliegender Felder auftretenden strukturellen Änderungen wurde der zusätzliche Energieterm

$$V_{iF} = -F (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_E) \quad (83)$$

berücksichtigt. Dieser Energieterm beschreibt, wie in den Monte-Carlo-Untersuchungen zum Einfluß externer Felder auf nematische Phasen von Luckhurst *et al.* [50] bzw. auf polymer-dispergierte Flüssigkristall-Droplets von Zannoni *et al.* [4], die Wechselwirkungen des Moleküls i mit dem äußeren Feld. Dabei bezeichnet \underline{u}_E einen Einheitsvektor in Richtung des Feldes und \underline{a}_i den Moleküldirektor, der Potentialparameter F bestimmt die Feldstärke des angelegten Feldes.

Der zusätzliche Energieterm V_{iF} ist zu Glgn. (71) und (72) analog, die eine Wechselwirkung einer makroskopischen Probe mit externen Feldern beschreiben. Zannoni *et al.* [4] wiesen darauf hin, daß sich diese Beziehungen nicht ohne weiteres auf Wechselwirkungen im mikroskopischen Maßstab, d.h. auf Molekülwechselwirkungen, übertragen lassen, für unpolare Moleküle aber die feldabhängige Teilenergie einer flüssigkristallinen Phase im elektrischen Feld gemäß

$$U_F = \sum_i -F (\underline{a}_i \cdot \underline{u}_E) \quad (84)$$

als Summe der Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle mit dem Feld beschrieben werden kann. Mit positivem Potentialparameter F werden dabei insbesondere Molekülorientierungen parallel zum externen Feld begünstigt, d.h. die Situation entspricht formal einer Probe mit positiver dielektrischer Anisotropie $\Delta\varepsilon$ im Falle eines externen elektrischen Feldes, bzw. einer Probe mit positiver magnetischer Anisotropie $\Delta\chi$ im Falle eines externen magnetischen Feldes.

Wie bei der Untersuchung der cholesterischen Phase in den Abschnitten 3.1, 3.2 und 3.3 wurde ein primitiv kubisches Gitter von Molekülen mit über Gl. (19) gegebenen Wechselwirkungen gewählt, die auf die nächsten Nachbarn (*nearest neighbours interaction*) beschränkt waren. Dabei waren die Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle auf Orientierungen parallel zur xy-Ebene beschränkt. Bei allen Untersuchungen wurde $L = M = 0$ verwendet, d.h.

die Gesamtenergie ergab sich zu

$$\langle U^* \rangle = \frac{\langle U \rangle}{NJ} = \langle U_J^* \rangle + \langle U_K^* \rangle + \langle U_F^* \rangle \quad (85)$$

mit

$$\langle U_J^* \rangle = -\frac{J}{NJ} \langle \cos^2 \alpha_{ij} \rangle, \quad (86)$$

$$\langle U_K^* \rangle = -\frac{K}{NJ} \langle r_{ij}^{(z)} \cos \alpha_{ij} \sin \alpha_{ij} \rangle \quad (87)$$

und

$$\langle U_F^* \rangle = -\frac{F}{NJ} \langle \cos^2 \phi_i^E \rangle. \quad (88)$$

Dabei ist $r_{ij}^{(z)}$ die z-Koordinate des Verbindungsvektors \underline{r}_{ij} zweier Teilchen und α_{ij} der Winkel zwischen zwei Moleküldirektoren \underline{a}_i und \underline{a}_j . Weiterhin bezeichnet ϕ_i^E den zwischen dem Moleküldirektor \underline{a}_i und dem Feld \underline{E} eingeschlossenen Winkel.

Um den Effekt externer Felder auf dünne, d.h. unter dem Einfluß der Randbedingungen stehender Schichten (siehe Abb. 94) einer cholesterischen Phase zu untersuchen, wurden periodische Randbedingungen (*periodic boundary conditions*) gewählt, deren Verwendung nur die Ausbildung von $n \in \mathbb{N}$ Helixsegmenten der Länge $\frac{\ell}{2}$ zuläßt.

Zur Untersuchung des Effektes in einer hinreichend dicken Schicht einer cholesterischen Phase, d.h. ohne Einfluß von Randbedingungen (vergl. Abb. 93), wurden entlang der z-Achse freie Randbedingungen (*free boundary conditions*) verwendet, die Simulationsbox ist nur in der xy-Ebene von periodischen Bildern umgeben (Abb. 96). Wechselwirkungen mit Teilchen außerhalb dieser Ebene von Simulationsboxen werden vernachlässigt. Unter freien Randbedingungen ist die Helixganghöhe keiner Beschränkung unterworfen.

Verdrillte Randbedingungen (*twisted boundary conditions*) oder selbstbestimmte Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) eignen sich nicht zur Untersuchung einer cholesterischen Phase unter Einwirkung eines senk-

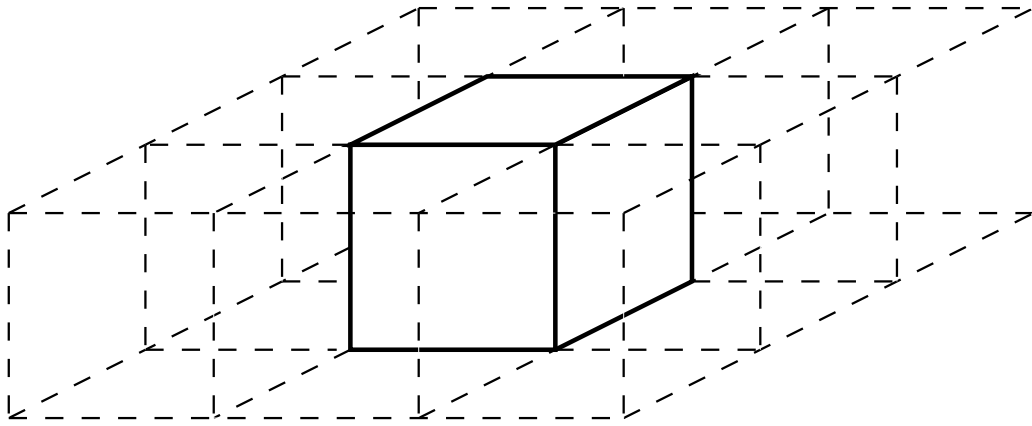


Abbildung 96: Freie Randbedingungen. Die zentrale Simulationsbox ist nur in der xy-Ebene periodisch von ihren Bildern umgeben.

recht zur Helixachse angelegten Feldes, weil durch das anliegende Feld die Rotationssymmetrie des Systems gebrochen wird.

Um die Untersuchung der Einwirkung des elektrischen Feldes auf cholesterische Phasen mit großer Helixganghöhe zu ermöglichen, wurde ein quaderförmiges Modellsystem der Größe $8 \times 8 \times 64$, d.h. mit der größten Ausdehnung entlang der z-Achse gewählt, so daß sich innerhalb der Simulationsbox eine möglichst große Anzahl von Helixsegmenten ausbilden kann. Die Verwendung einer solchen quaderförmigen Simulationsbox minimiert gleichzeitig die vernachlässigten Wechselwirkungen bei freien Randbedingungen.

Die Parameter J und K wurden so gewählt, daß sich bei dieser Systemgröße unter periodischen Randbedingungen ohne Feld eine cholesterische Phase mit einer Helixganghöhe in der Größenordnung der Gleichgewichtshelixganghöhe einstellen kann. Unabhängig von den Randbedingungen wurden daher $J = 1$ und $K = 0.41$ als Potentialparameter gewählt, d.h. gemäß Gl. (28) sollten sich im Stabilitätsbereich der cholesterischen Phase unabhängig von der zu $T^* = 0.5$ gewählten Temperatur unter periodischen Randbedingungen vier Segmente der Länge $\frac{p}{2}$ ausbilden.

Zur Bestimmung des Einflusses des Feldes auf die cholesterische Phase wurde sowohl unter periodischen als auch unter freien Randbedingungen der Potentialparameter F im Intervall $F \in [0; 0.5]$ mit einer Schrittweite $\Delta F = 0.05$

variiert. Dabei folgte einem Equilibrierungslauf von 200.000 Cycles ein Produktionslauf von 40.000 Cycles. Für die detaillierte Untersuchung des schrittweisen Überganges der cholesterischen Phase in eine nematische Phase wurde im Bereich der kritischen Feldstärke das Simulationsintervall sukzessiv verkleinert und die Schrittweite entsprechend von $\Delta F = 0.01$ über $\Delta F = 0.001$ bis $\Delta F = 0.0001$ angepaßt. Dabei wurde eine Equilibrierungslauflänge von 600.000 Cycles und eine Produktionslauflänge von 40.000 Cycles verwendet. Diese extreme Länge des Equilibrierungslaufes war wegen des Auftretens metastabiler Zustände notwendig.

Als Startkonfiguration wurde wie in den Abschnitten 3.1, 3.2 und 3.3 eine zufällige Anordnung parallel zur xy -Ebene ausgerichteter Moleküle gewählt, d.h. eine solche Konfiguration entspricht einer isotropen Phase in einem System mit planar eingeschränkten Freiheitsgraden der Orientierung.

Um die Anzahl der gebildeten Helixsegmente der Länge p zu bestimmen, wurden zunächst die lokalen Direktoren \underline{n}_l jeder der l Schichten des Modellsystems analog zu den Rechnungen in den vorherigen Abschnitten bestimmt. In einem Helixsegment der Länge p erfährt der lokale Direktor eine Richtungsänderung von insgesamt 2π . Die Zahl der gebildeten Helixsegmente kann aus der Summe der zwischen den lokalen Direktoren der i -ten und $(i+1)$ -ten Schicht eingeschlossenen Winkel $\Delta\alpha(i+1)$ gemäß

$$n_{helix} = \frac{\sum_{i=1}^{l-1} \Delta\alpha(i, i+1)}{2\pi} \quad (89)$$

berechnet werden.

3.5.3 Ergebnisse

3.5.3.1 Untersuchung des Einflusses externer Feldes auf eine cholesterische Phase

3.5.3.1.1 Periodische Randbedingungen

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ des $8 \times 8 \times 64$ Systems sinkt zunächst kontinuierlich mit wachsender Feldstärke, bis bei Erreichen eines kritischen Wertes im Intervall $0.35 \leq F \leq 0.40$ eine sprunghafte Änderung auftritt (Abb. 97). Dabei steigt die chirale Teilenergie auf Werte nahe Null an, während die achi-

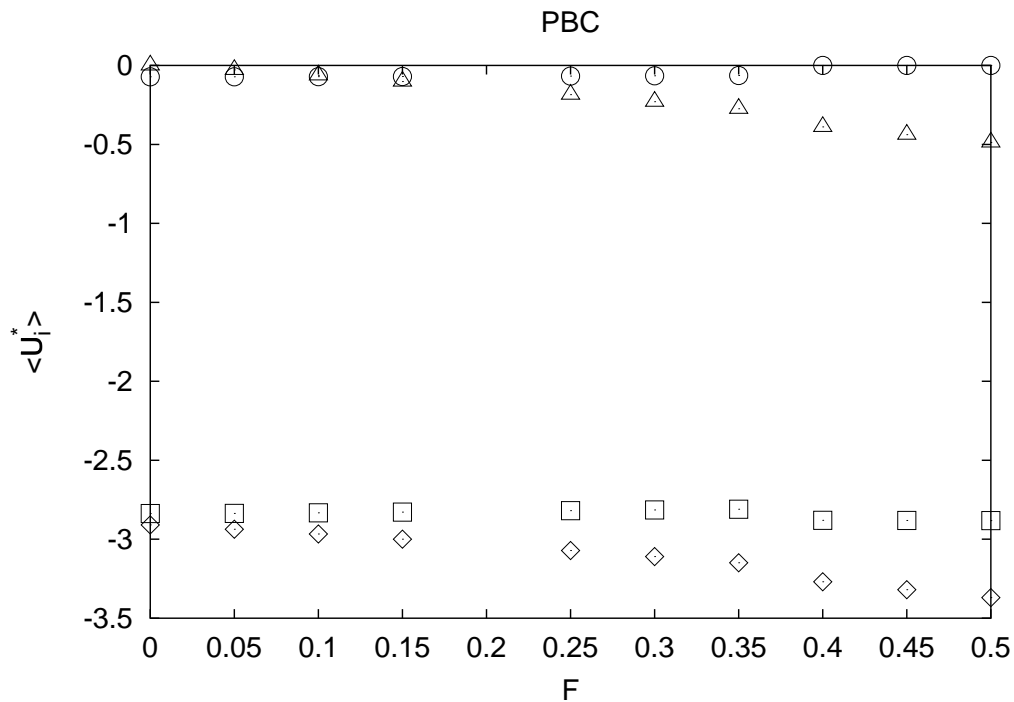


Abbildung 97: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), die achirale Teilenergie $\langle U_J^* \rangle$ (\square), die chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) und die feldabhängige Teilenergie $\langle U_F^* \rangle$ (\triangle) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

rale und feldabhängige Teilenergie stark abnehmen. Der Anstieg der chiralen Teilenergie ist durch eine Phasenumwandlung von einer cholesterischen in

eine nematische Phase zu erklären, das Absinken der achiralen und der feldabhängigen Teilenergien weist dabei auf die Zunahme von parallel zum Feld orientierten, lokal nematischen Bereichen hin. Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Feldstärke F (Abb. 98) weist kein ausgezeichnetes Maximum im untersuchten Intervall $[0; 0.5]$ auf. Dies weist auf eine Phasenumwandlung

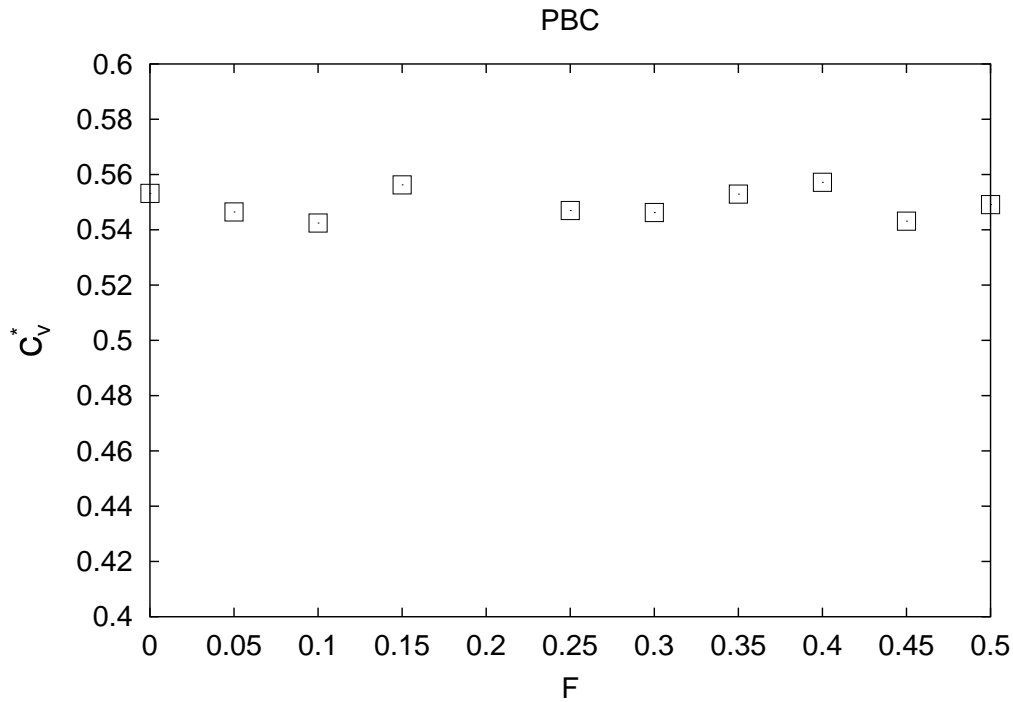


Abbildung 98: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

zweiter oder höherer Ordnung hin, was im Einklang mit experimentellen Untersuchungen steht [27].

Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ steigen mit zunehmender Feldstärke leicht an, d.h. durch das stärker werdende Feld treten vermindert Fluktuationen auf (Abb. 99). Bei der Umwandlung in eine nematische Phase kommt es dann zu einem sprunghaften Anstieg beider Ordnungsparameter.

Im Intervall $F \in [0; 0.35]$ liegt eine durch das Feld deformierte cholesterische Phase vor, deren Ganghöhe sich jedoch nicht ändert (Abb. 100a), wobei sich

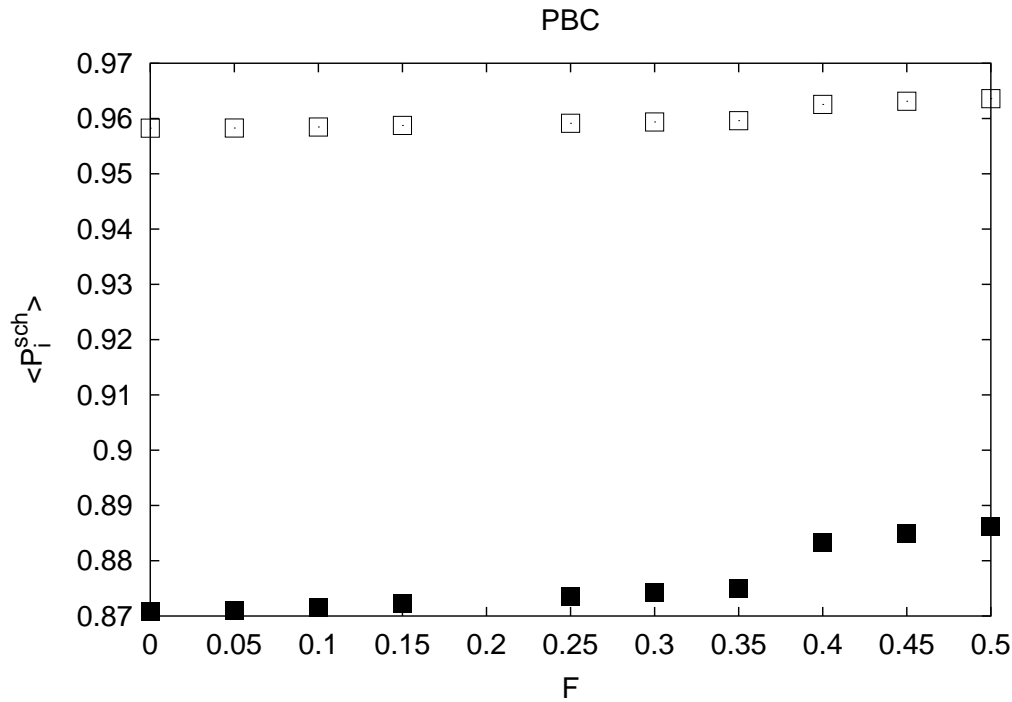


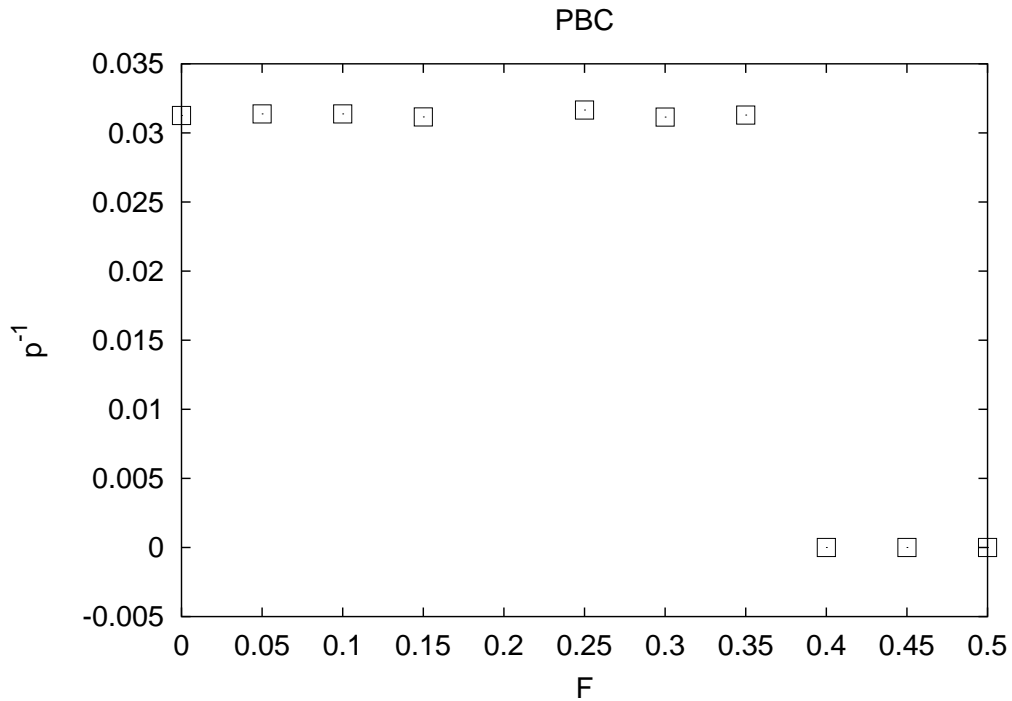
Abbildung 99: Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

innerhalb der Simulationsbox $n_{verd} = 4$ Verdrillungsbereiche (Abb. 100b) ausgebildet haben. Die Darstellungen der Endkonfigurationen bei $F = 0.35$ und $F = 0.4$ bestätigen dies (Abb. 101). Im Einklang mit experimentellen Befunden und theoretischen Untersuchungen findet die feldinduzierte Phasenumwandlung in einem kleinen Intervall des Potentialparameters F statt (Abb. 95). Die lokale Deformation der helikalen Überstruktur ist in einer Auftragung der Komponenten der Schichtdirektoren in Feldrichtung als Funktion der Schichtnummer zu erkennen (Abb. 102).

3.5.3.1.2 Freie Randbedingungen

Die Ergebnisse der Simulation unter freien Randbedingungen weisen die gleichen Charakteristika wie die analogen Untersuchungen unter periodischen Randbedingungen auf. Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ des $8 \times 8 \times 64$ Systems sinkt zunächst kontinuierlich mit wachsender Feldstärke (Abb. 103). Auch

a)



b)

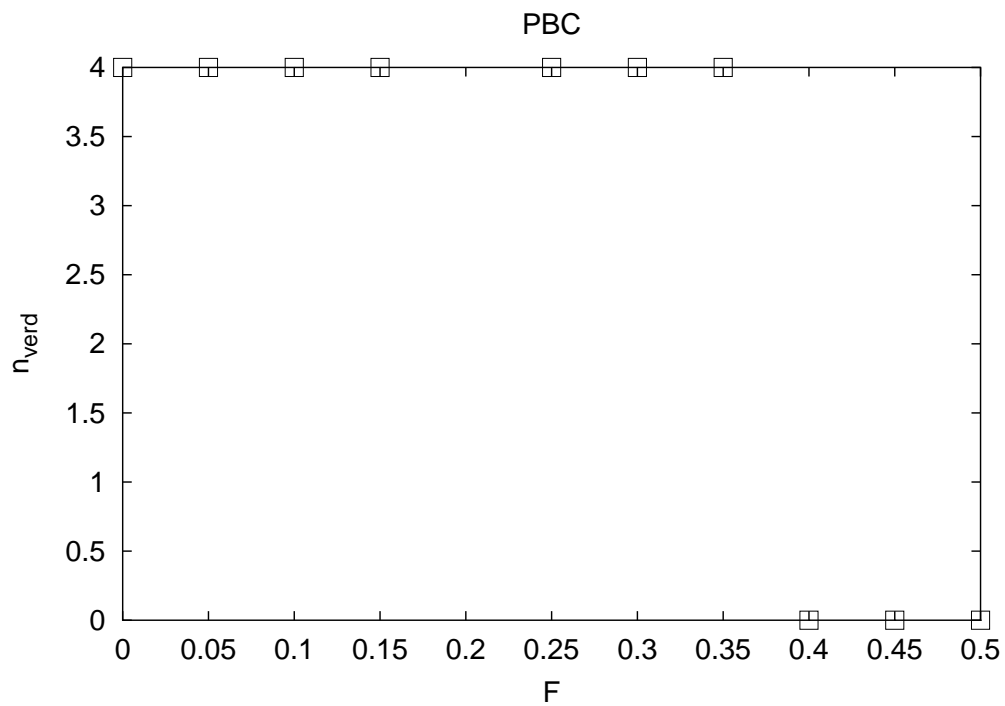


Abbildung 100: (a) Die inverse Helixganghöhe p^{-1} und (b) die Anzahl der Verdrehungsbereiche in der Simulationsbox als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

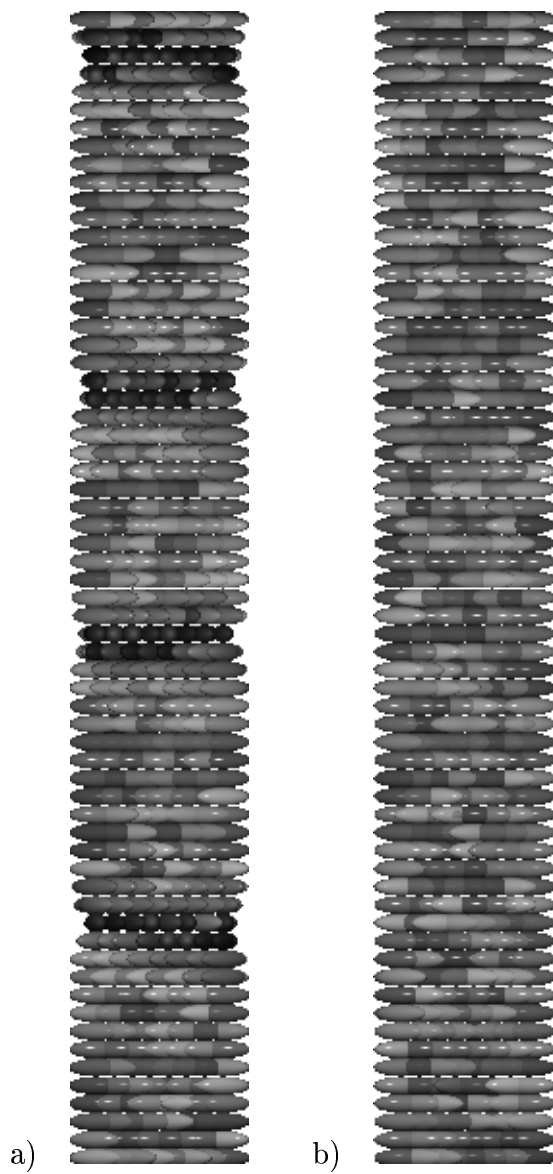


Abbildung 101: Endkonfigurationen des $8 \times 8 \times 64$ Gittersystems bei $F = 0.35$ (a) und $F = 0.4$ (b) unter periodischen Randbedingungen.

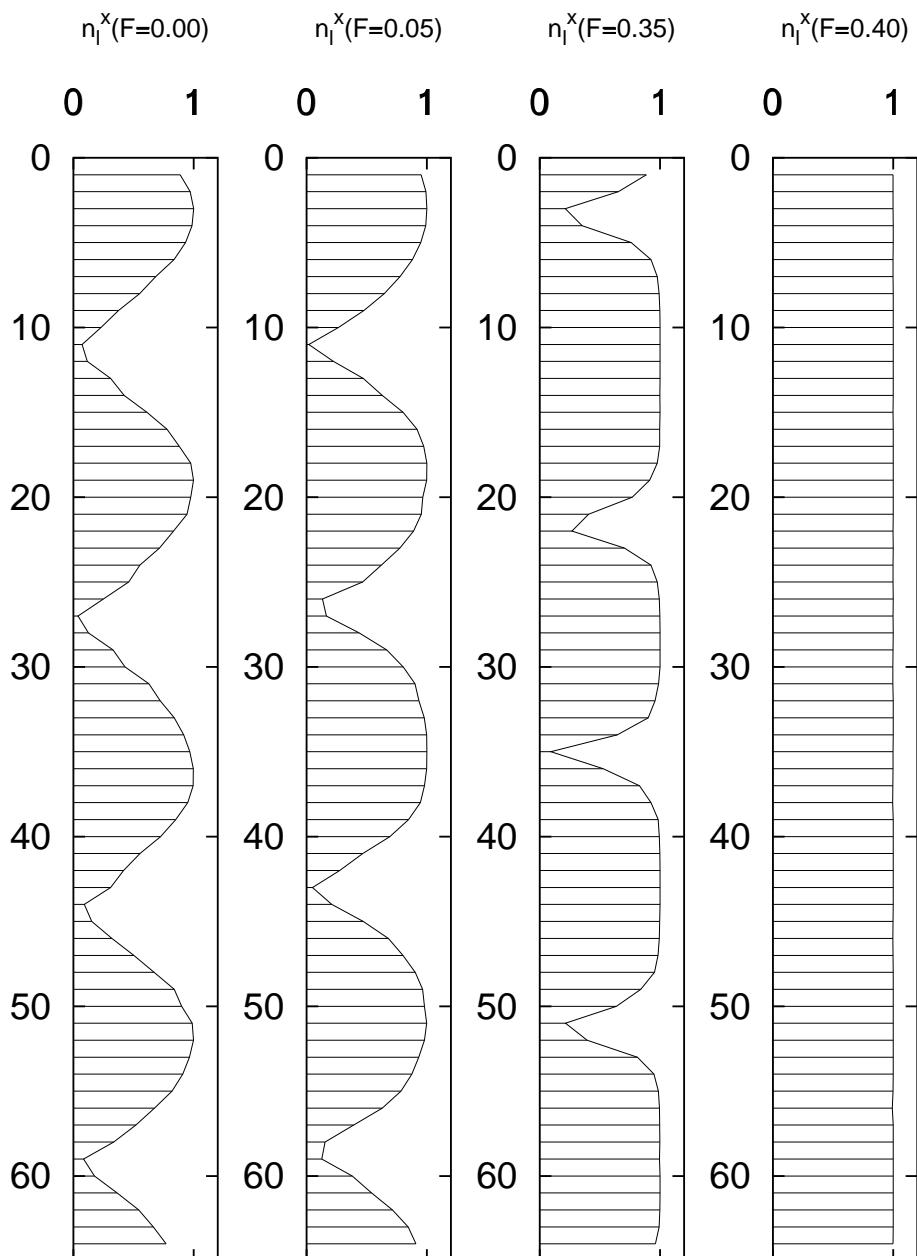


Abbildung 102: Komponenten der Schichtdirektoren der Endkonfiguration in Feldrichtung bei $F = 0.00$, $F = 0.05$, $F = 0.35$ und $F = 0.4$ für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen als Funktion der Schichtnummer.

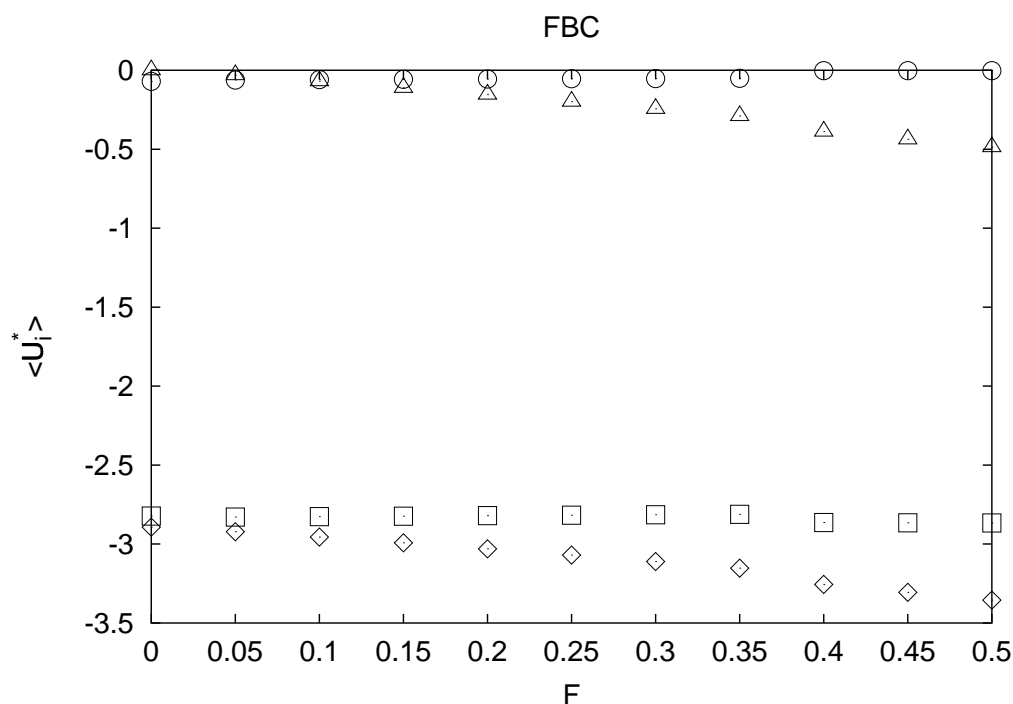


Abbildung 103: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (◇), die achirale Teilenergie $\langle U_J^* \rangle$ (□), die chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ (○) und die feldabhängige Teilenergie $\langle U_F^* \rangle$ (△) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen.

hier steigt die chirale Teilenergie mit steigender Feldstärke an, bis dann im Intervall $0.35 \leq F \leq 0.40$ eine sprunghafte Änderung auf Werte nahe Null erfolgt. Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Feldstärke F (Abb. 104) weist kein ausgezeichnetes Maximum im gesamten Intervall $[0; 0.5]$ auf.

Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ steigen mit zunehmender Feldstärke leicht an (Abb. 105). Im Intervall $[0.35; 0.40]$ kommt es wie unter periodischen Randbedingungen zu einem sprunghaften Anstieg beider Ordnungsparameter, der im Vergleich zum sprunghaften Anstieg unter periodischen Randbedingungen (Tab. 6) jedoch schwächer ausgeprägt ist. In der cholesterischen Phase bei $F = 0.35$ findet man unter freien Randbedingungen eine höhere lokale Ordnung als unter periodischen Randbedingungen.

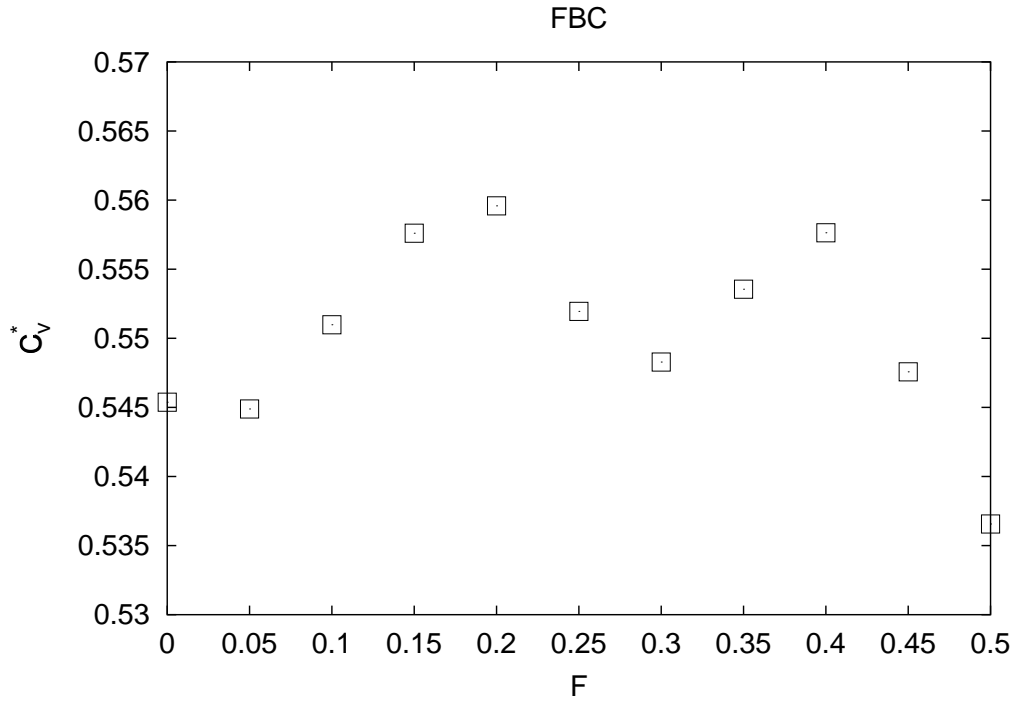


Abbildung 104: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen.

Tabelle 6: Vergleich der sprunghaften Änderungen der Ordnungsparameter bei der feldinduzierten Phasenumwandlung unter periodischen und freien Randbedingungen.

	$\Delta \langle P_2^{sch} \rangle$	$\Delta \langle P_4^{sch} \rangle$
PBC	0.002942	0.008377
FBC	0.002335	0.006654

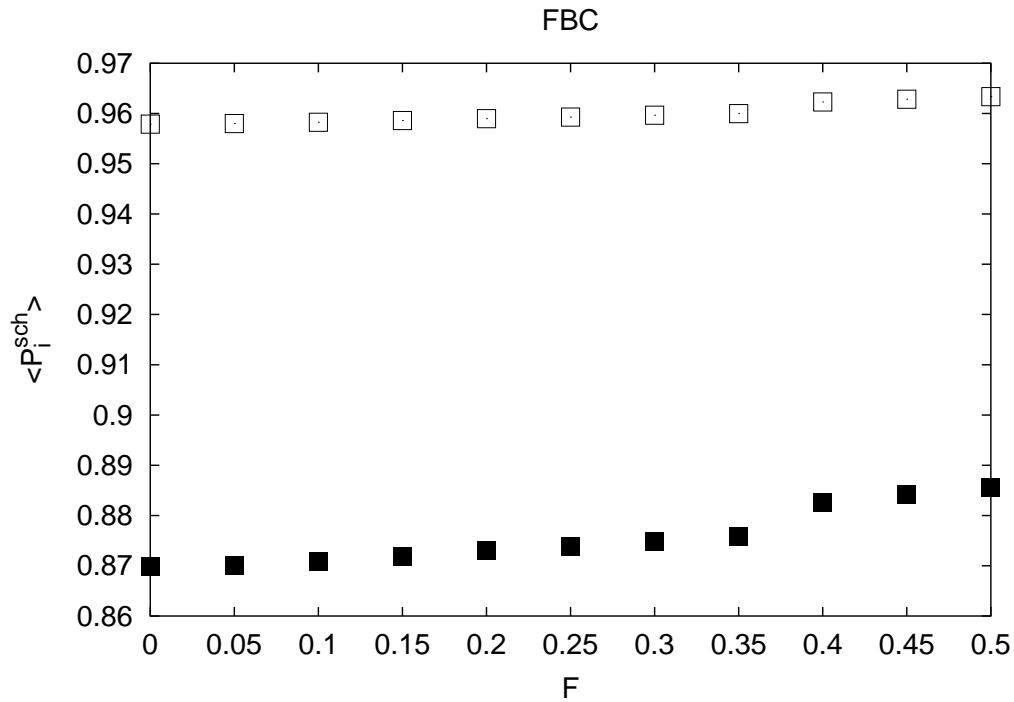
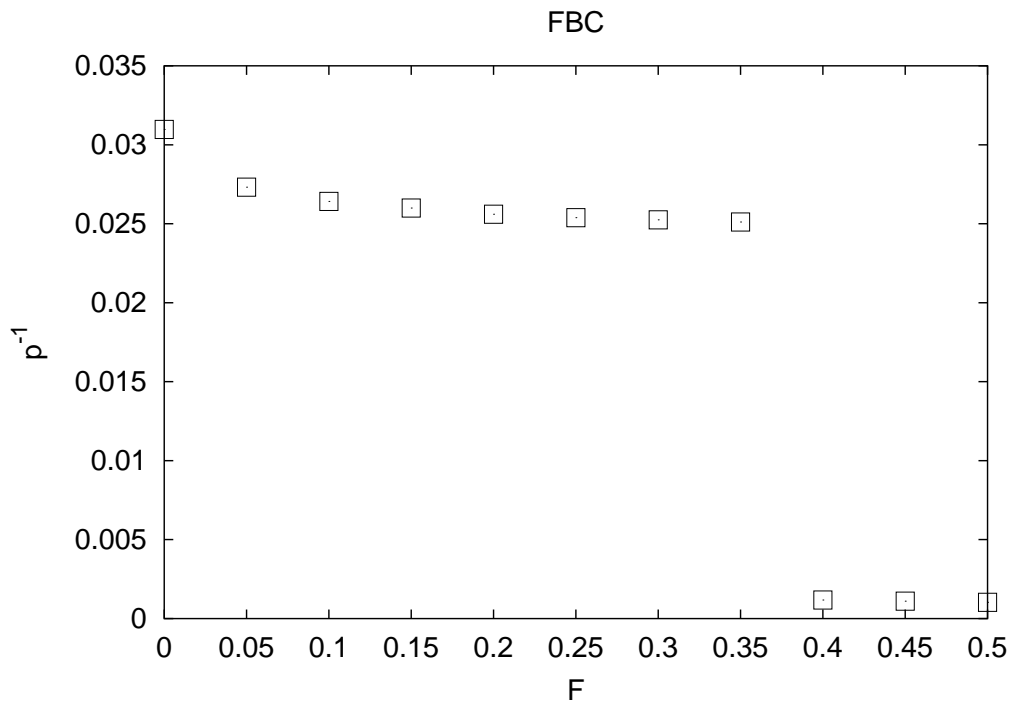


Abbildung 105: Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen.

Durch die Verwendung freier Randbedingungen unterliegt die Helixganghöhe keinerlei Einschränkungen mehr. Bei steigender Feldstärke fällt p^{-1} von $p^{-1} = 0.309$ bei $F = 0$ auf Werte bis $p^{-1} \approx 0.025$ ab, bis bei $F = 0.4$ ein sprunghafter Abfall auf $p^{-1} = 0$, d.h. ein Übergang in eine nematische Phase stattfindet (Abb. 106a). Die Anzahl der innerhalb der Simulationsbox ausgebildeten Verdrillungsbereiche n_{verd} nimmt dabei im Stabilitätsbereich der cholesterischen Phase mit steigender Feldstärke von $n_{verd} = 3$ auf $n_{verd} = 0$ ab (Abb. 106b).

Auch unter freien Randbedingungen liegt im Intervall $F \in [0; 0.35]$ eine unter dem Einfluß des externen Feldes deformierte cholesterische Phase vor, deren Ganghöhe jedoch nicht mehr konstant, sondern eine Funktion der Feldstärke ist. Die lokale Deformation der helikalen Überstruktur der cholesterischen Phase und eine Ausweitung der parallel zum Feld orientierten Bereiche ist in einer Auftragung der Komponenten der Schichtdirektoren in Feldrichtung

a)



b)

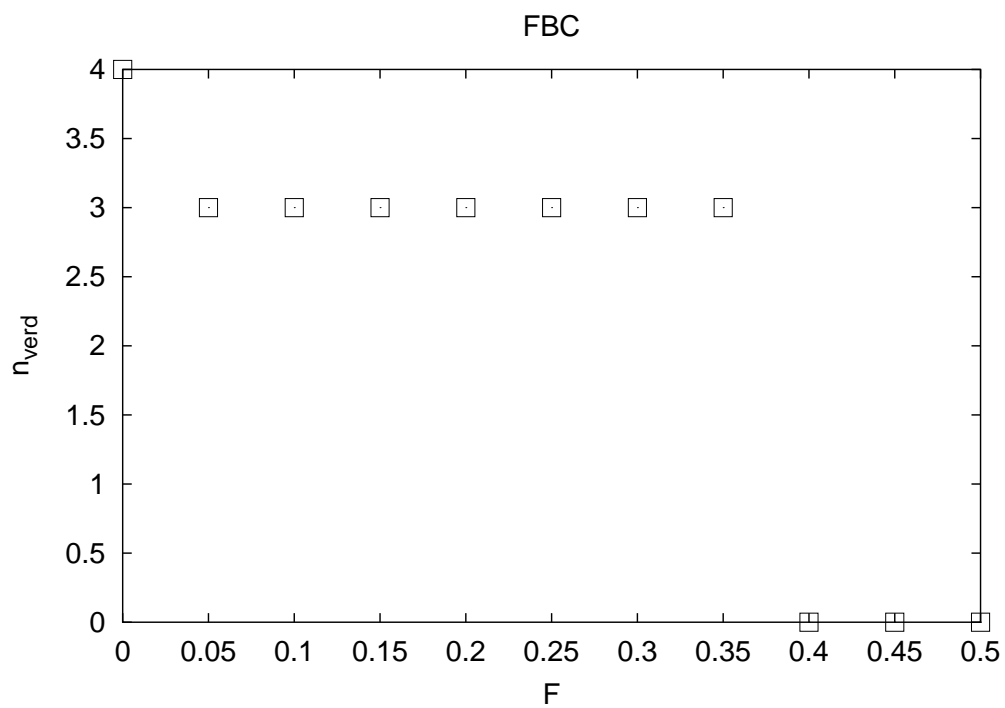


Abbildung 106: (a) Die inverse Helixganghöhe p^{-1} und (b) die Anzahl der Verdrehungsbereiche in der Simulationsbox als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem bei freien Randbedingungen.

als Funktion der Schichtnummer zu erkennen (Abb. 107). An beiden unter freien Randbedingungen existierenden Oberflächen findet man bei der höchsten Feldstärke ($F = 0.35$) vor dem Übergang zur nematischen Phase einen zur Feldrichtung parallelen lokalen Direktor.

3.5.3.2 Schrittweise Umwandlung einer cholesterischen in eine nematische Phase

3.5.3.2.1 Periodische Randbedingungen

Zur detaillierten Untersuchung der feldinduzierten Phasenumwandlung der cholesterischen in eine nematische Phase wurden zusätzliche Simulationen im Phasenumwandlungsbereich mit Feldstärken im Intervall $0.3700 \leq F \leq 0.3716$ durchgeführt.

Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und die einzelnen Teilenergien ändern sich unter periodischen Randbedingungen nur geringfügig, dennoch sind bei Erreichen bestimmter Werte der Feldstärke sprunghafte Änderungen erkennbar (Abb. 108).

Dabei treten sprunghafte Änderungen der Helixganghöhe auf, wobei sich jeweils die Anzahl der in der Simulationsbox ausgebildeten Verdrillungsbereiche (Abb. 109) ändert. Dies entspricht dem in Abb. 94 dargestellten Verhalten einer dünnen Schicht einer cholesterischen Phase unter Feldeinfluß. In der Simulation kann in Abhängigkeit von der Feldstärke die Ausbildung von 4, 2 und 1 Verdrillungsbereichen, nicht aber von 3 Verdrillungsbereichen beobachtet werden, was trotz der enormen Länge des Equilibrierungslaufes von 600.000 Cycles an einer unzulänglichen Equilibrierung des Systems liegen kann. Die Energiedifferenzen zwischen den Konfigurationen mit 4, 2 und 1 Verdrillungsbereichen sind minimal (vergl. Abb. 108), so daß das System in metastabilen Zuständen verharren kann. Für $F \geq 0.3715$ wird eine nematische Phase ausgebildet.

Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ steigen bei den Feldstärken, bei denen es zur sprunghaften Änderung der Helixganghöhe kommt, d.h. bei Ausbildung von Konfigurationen mit einer niedrigeren Anzahl von Verdrillungs-

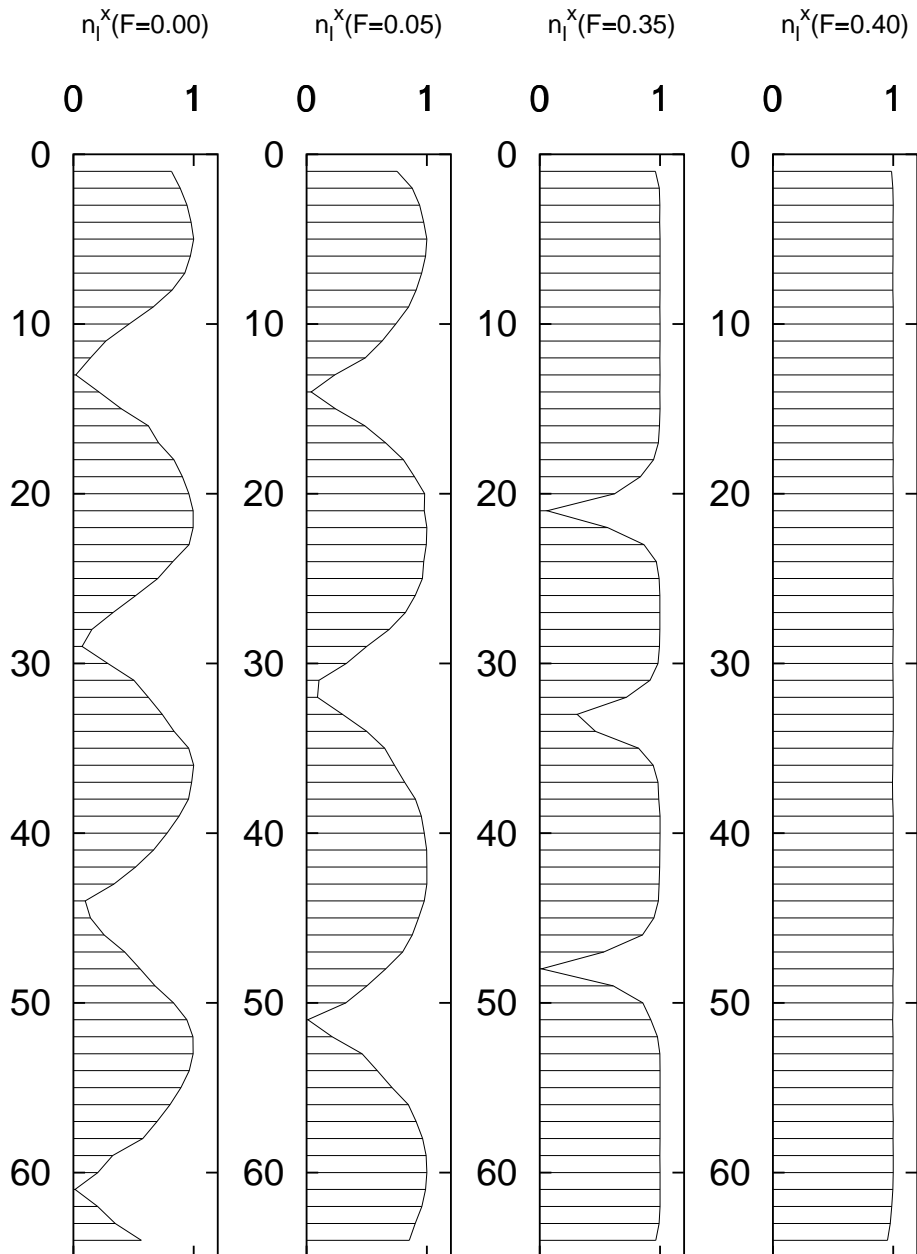


Abbildung 107: Komponenten der Schichtdirektoren der Endkonfiguration in Feldrichtung bei $F = 0.00$, $F = 0.05$, $F = 0.35$ und $F = 0.4$ für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen als Funktion der Schichtnummer.

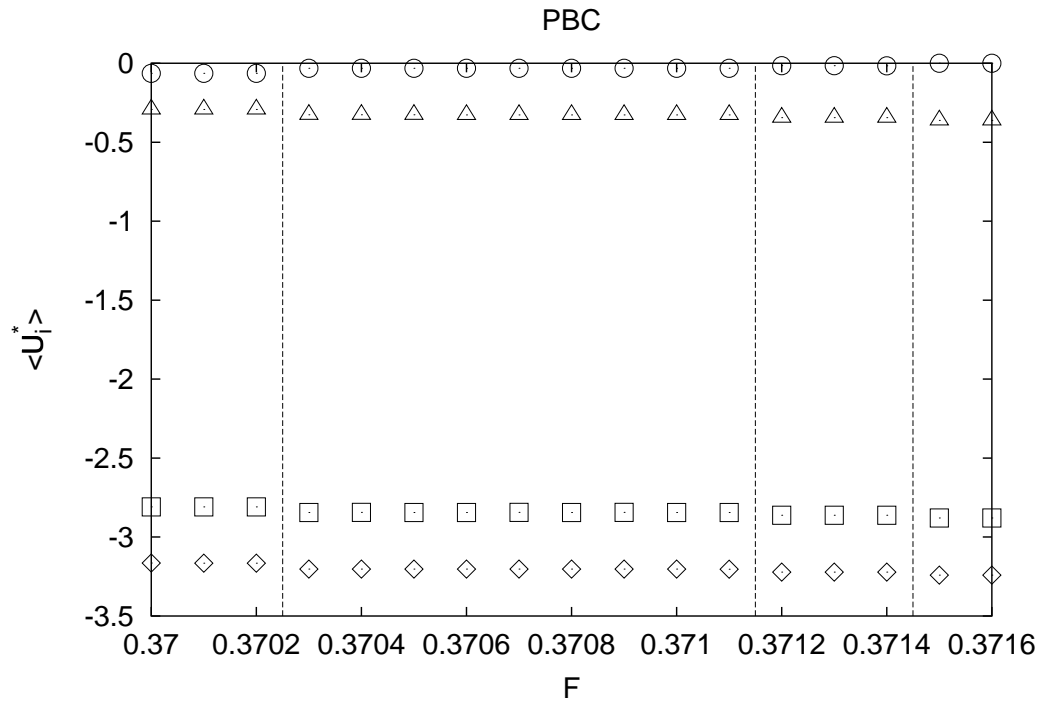


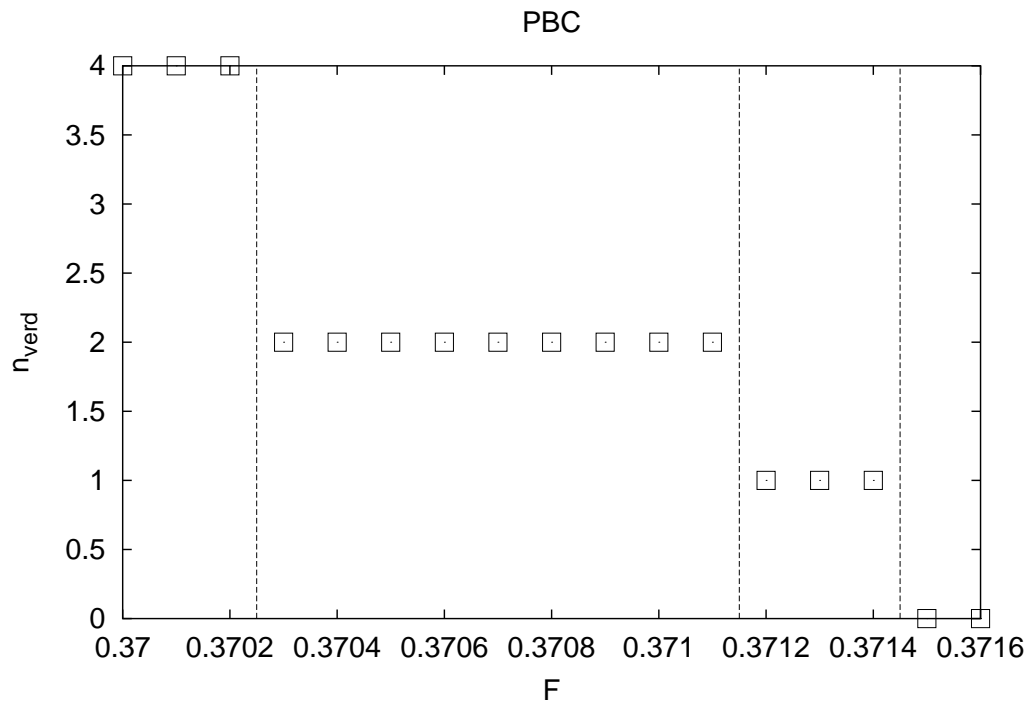
Abbildung 108: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), die achirale Teilenergie $\langle U_J^* \rangle$ (\square), die chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) und die feldabhängige Teilenergie $\langle U_F^* \rangle$ (\triangle) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

bereichen, diskontinuierlich an (Abb. 110). In den Teilintervallen zwischen den sprunghaften Änderungen ist keine Abhängigkeit der Ordnungsparameter von der Feldstärke zu erkennen.

Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Feldstärke F (Abb. 111) weist auch im Intervall $[0.3700; 0.3716]$ kein ausgezeichnetes Maximum auf.

Der im Intervall $F \in [0.3700; 0.3716]$ stattfindende schrittweise Übergang einer durch das Feld deformierten cholesterischen Phase in eine nematische Phase wird besonders in der Auftragung der Komponenten der Schichtdirektoren in Feldrichtung als Funktion der Schichtnummer (Abb. 112) deutlich.

a)



b)

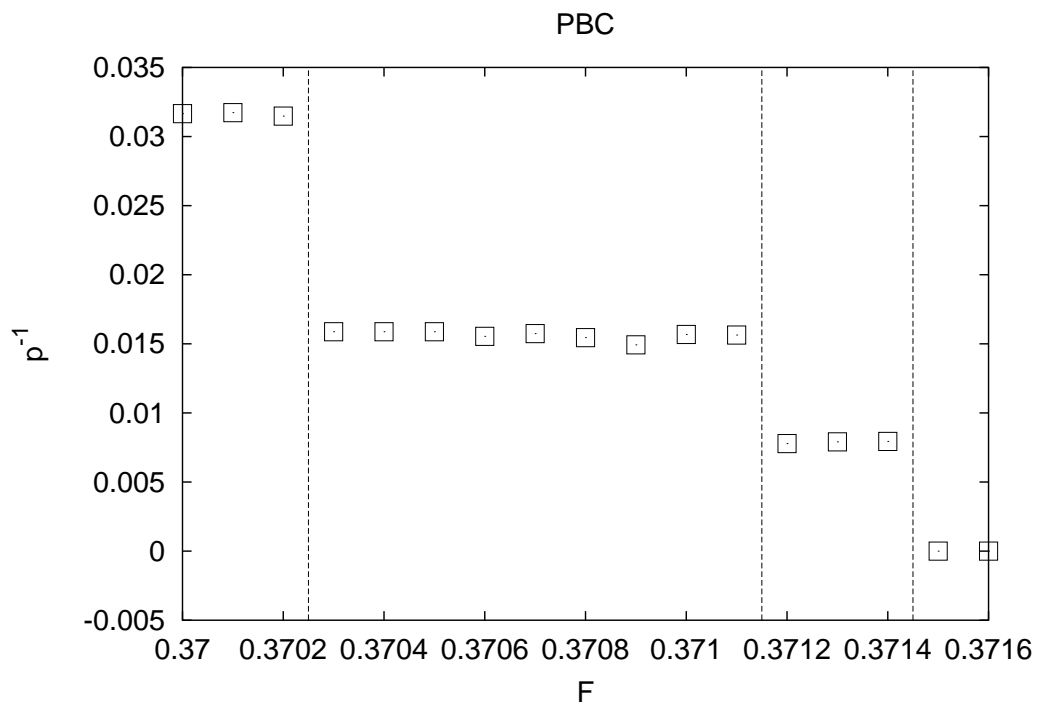


Abbildung 109: (a) Die Anzahl der Verdrillungsbereiche in der Simulationsbox und (b) die inverse Helixganghöhe p^{-1} als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem bei periodischen Randbedingungen.

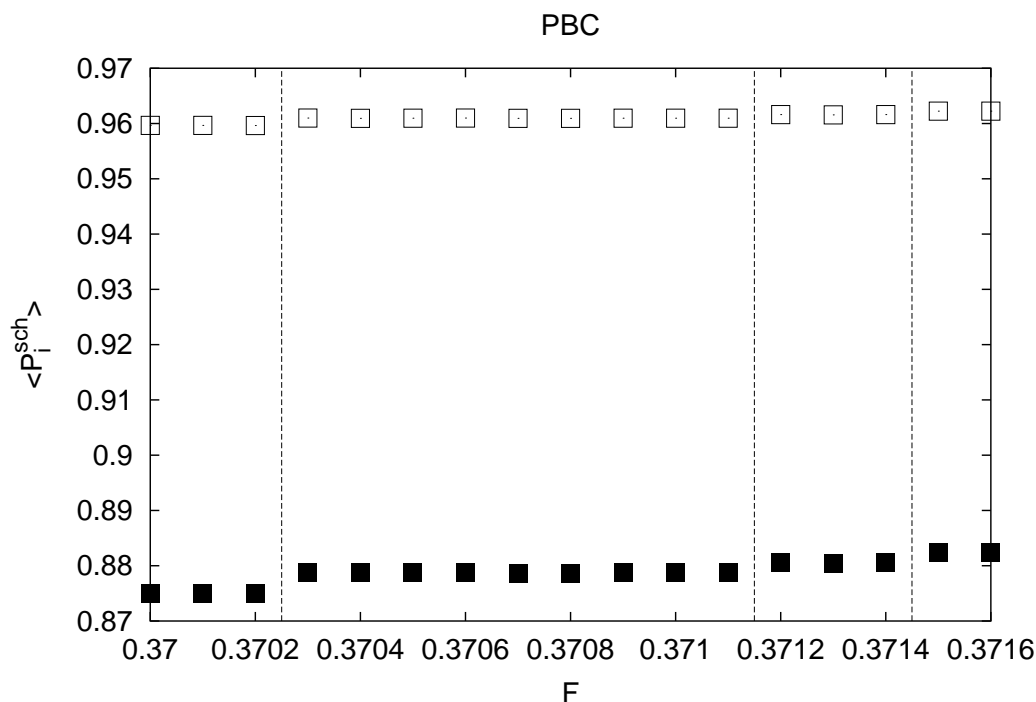


Abbildung 110: Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

3.5.3.2.2 Freie Randbedingungen

Bei der detaillierten Untersuchung des Phasenübergangsbereiches unter freien Randbedingungen findet man vergleichbare Ergebnisse. Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ und der achirale sowie der feldabhängige Energieanteil nehmen auch unter freien Randbedingungen mit zunehmender Feldstärke ab (Abb. 113). Der Punkt der Phasenumwandlung wird durch das Verschwinden der chiralen Teilenergie bei $F = 0.3762$ markiert. Die Phasenumwandlung ist im Vergleich zu den Rechnungen unter periodischen Randbedingungen zu höheren Feldstärken verschoben. Die Wärmekapazität C_v^* als Funktion der Feldstärke F (Abb. 114) weist kein ausgezeichnetes Maximum im betrachteten Intervall auf.

Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ und $\langle P_4^{sch} \rangle$ steigen wie unter periodischen

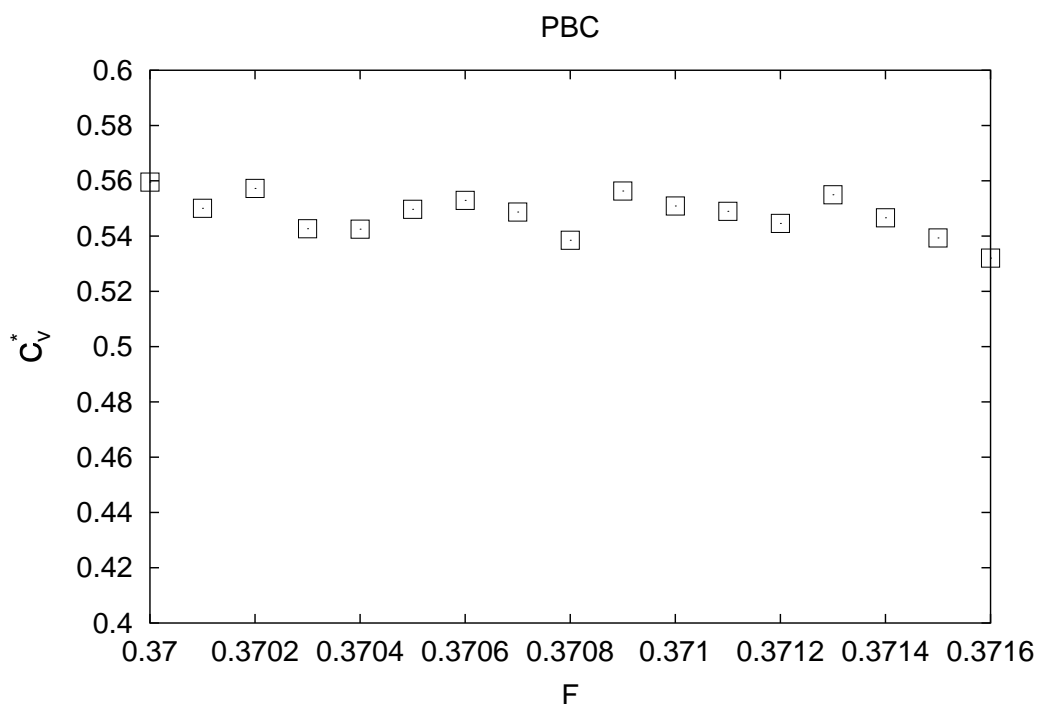


Abbildung 111: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen.

Randbedingungen bei bestimmten Werten der Feldstärke, die mit einer sprunghaften Änderung der Helixganghöhe (Abb. 116) verbunden sind, diskontinuierlich an (Abb. 115). Eine Auftragung der Komponenten der Schichtdirektoren in Feldrichtung als Funktion der Schichtnummer illustriert die Umwandlung in eine nematische Phase unter freien Randbedingungen (Abb. 117). Diese sprunghafte Änderung der Helixganghöhe steht im Widerspruch zu experimentell gefundenen und theoretisch begründeten kontinuierlichen Veränderung der Helixganghöhe im Inneren cholesterischer Phasen.

De Gennes [27] erklärt die experimentell gefundene, kontinuierliche Veränderung der Helixganghöhe mit der Ausbildung einer durch das Feld stark deformierten Phase, die große Bereiche parallel zueinander orientierter Moleküle (in Abb. 93b mit A bezeichnet) und lokal stark begrenzte Verdrillungsbereiche (in Abb. 93b mit B bezeichnet) aufweist. Diese Bereiche können aufgrund der schon vorhanden, starken Verdrillung durch die Feldeinwirkung nicht

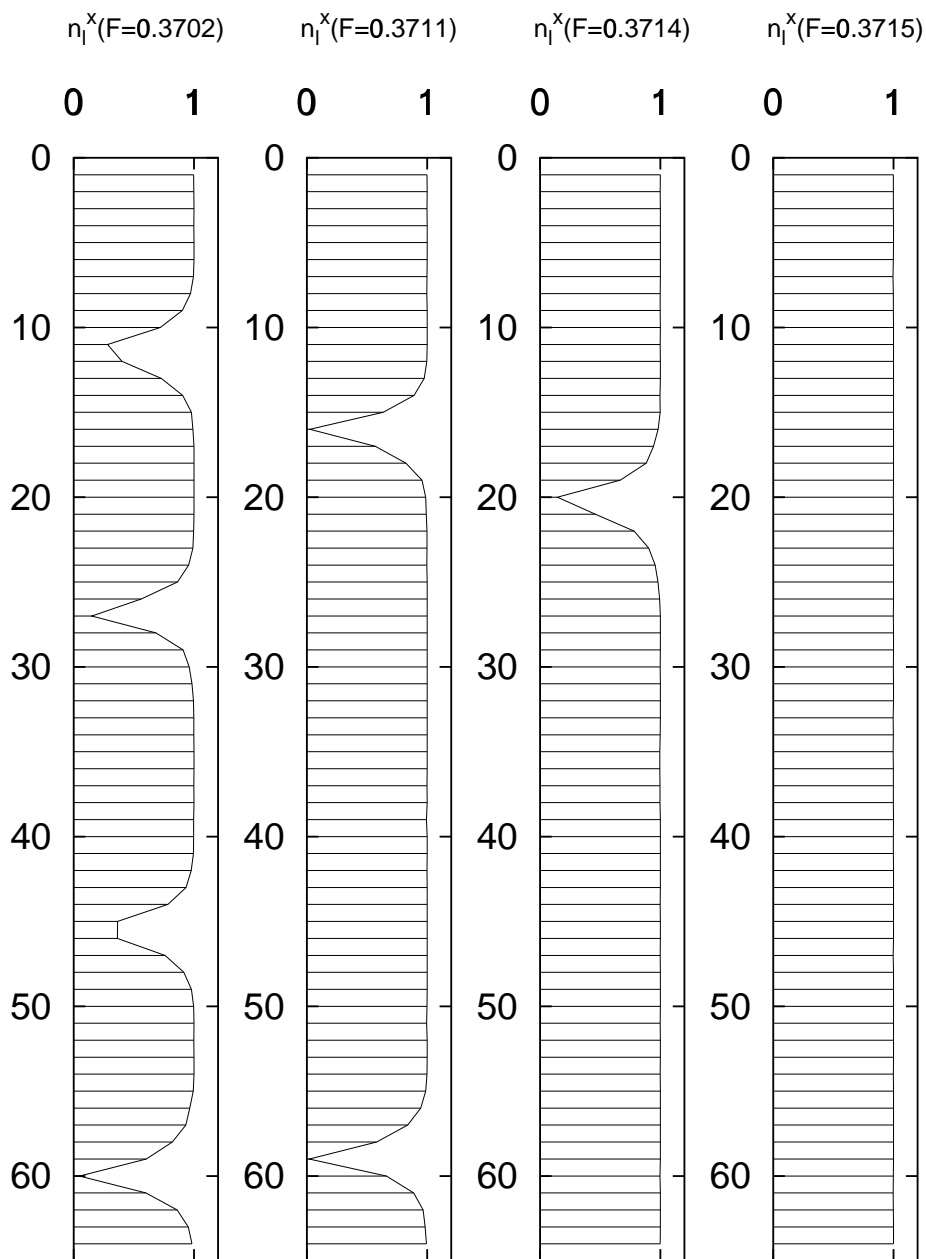


Abbildung 112: Komponenten der Schichtdirektoren der Endkonfiguration in Feldrichtung bei $F = 0.3702$, $F = 0.3711$, $F = 0.3714$ und $F = 0.3715$ für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter periodischen Randbedingungen als Funktion der Schichtnummer.

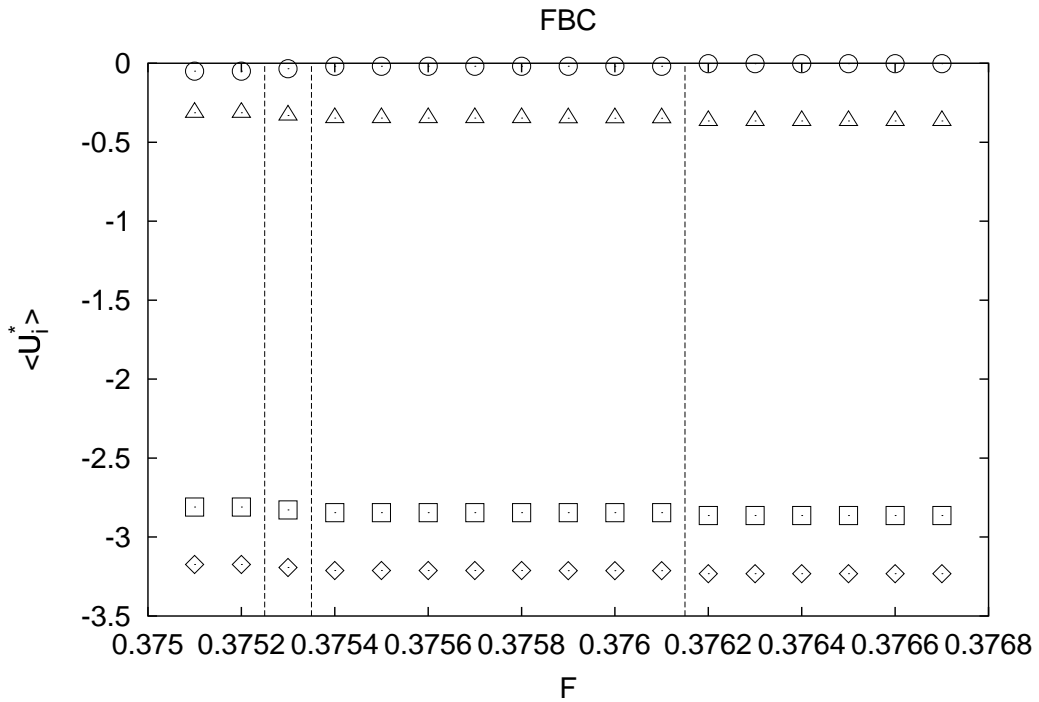


Abbildung 113: Die reduzierte Energie $\langle U^* \rangle$ (\diamond), die achirale Teilenergie $\langle U_j^* \rangle$ (\square), die chirale Teilenergie $\langle U_K^* \rangle$ (\circ) und die feldabhängige Teilenergie $\langle U_F^* \rangle$ (\triangle) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen.

weiter verdrillt werden, deshalb können die Bereiche paralleler Orientierung nicht weiter ausgedehnt werden, ohne die Anzahl der Verdrillungsbereiche zu reduzieren. Bei weiter anwachsender Feldstärke kommt es damit zu einer Verminderung der Verdrillungsbereiche. In einer makroskopischen Phase ist eine sehr große Anzahl solcher Verdrillungsbereiche vorhanden, so daß man makroskopisch eine kontinuierliche Vergrößerung der Helixganghöhe beobachten kann.

Bei der Simulation der Einwirkung eines externen Feldes auf eine cholesterische Phase ist die Anzahl der Verdrillungsbereiche wegen der kleinen Modellsystemdimension vergleichsweise klein. Man beobachtet deshalb eine diskontinuierliche Vergrößerung der Helixganghöhe. Weiterhin ist die räumliche Ausdehnung der Bereiche paralleler Orientierung im Vergleich zur Ausdeh-

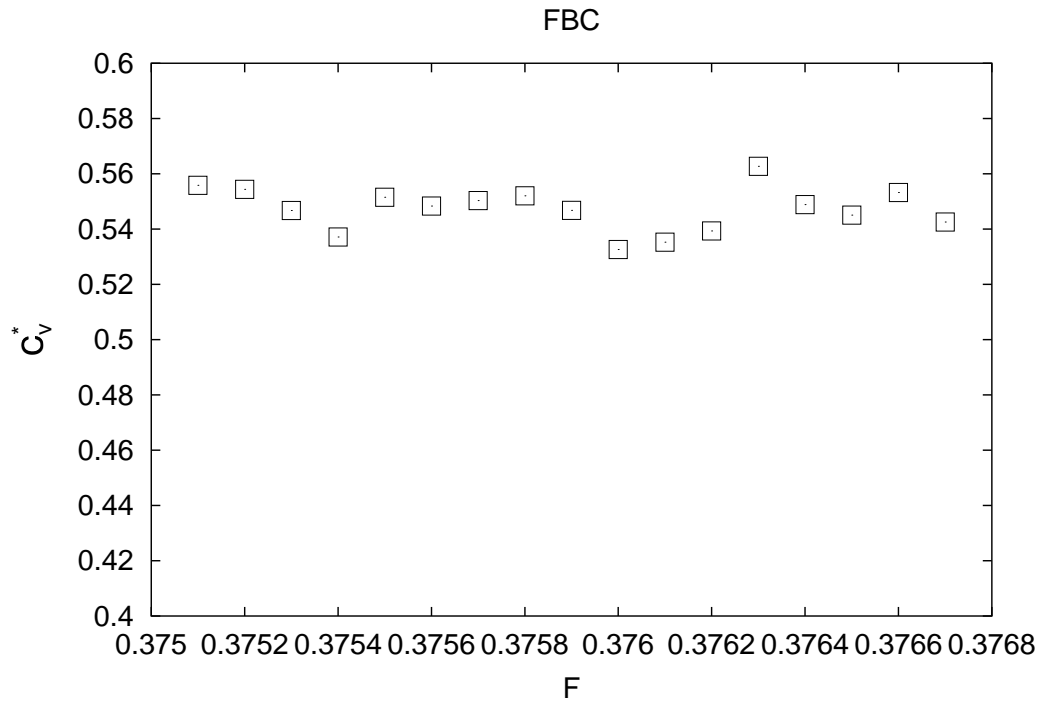


Abbildung 114: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v^* als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen.

nung der Verdrillungsbereiche klein und an den Oberflächen findet man bei hinreichend hohen Feldstärken bereits vor dem Übergang in die nematische Phase parallel zur Feldrichtung orientierte lokale Direktoren. Freie Randbedingungen erweisen sich deshalb bei kleinen Modellsystemen als ungeeignet zur Simulation dieses Sachverhaltes.

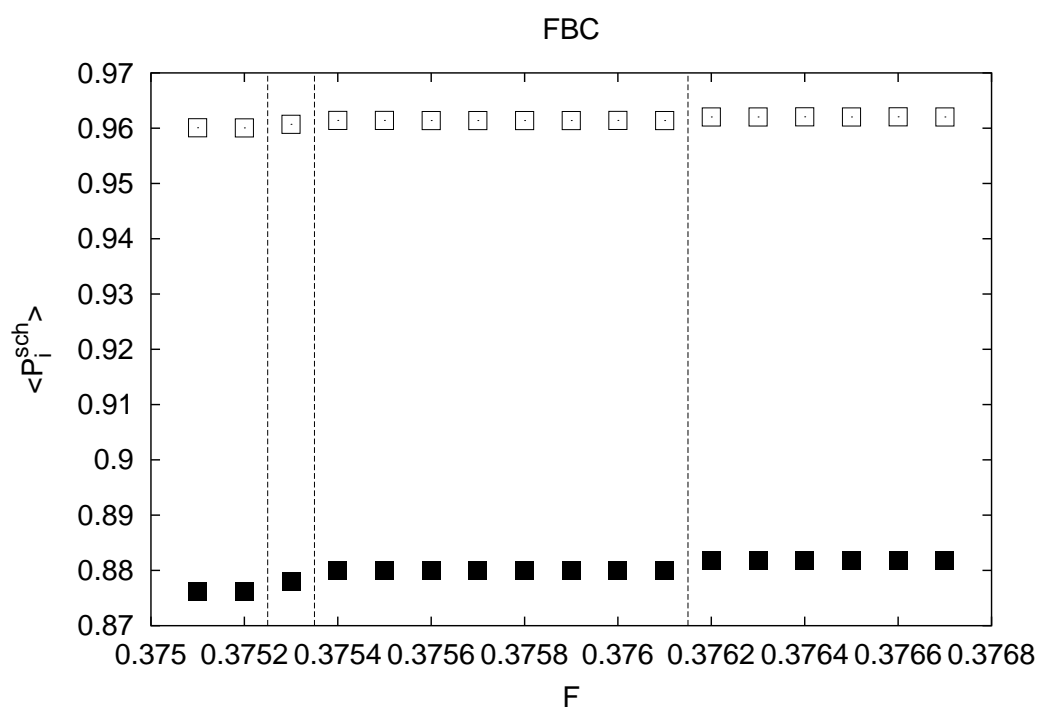
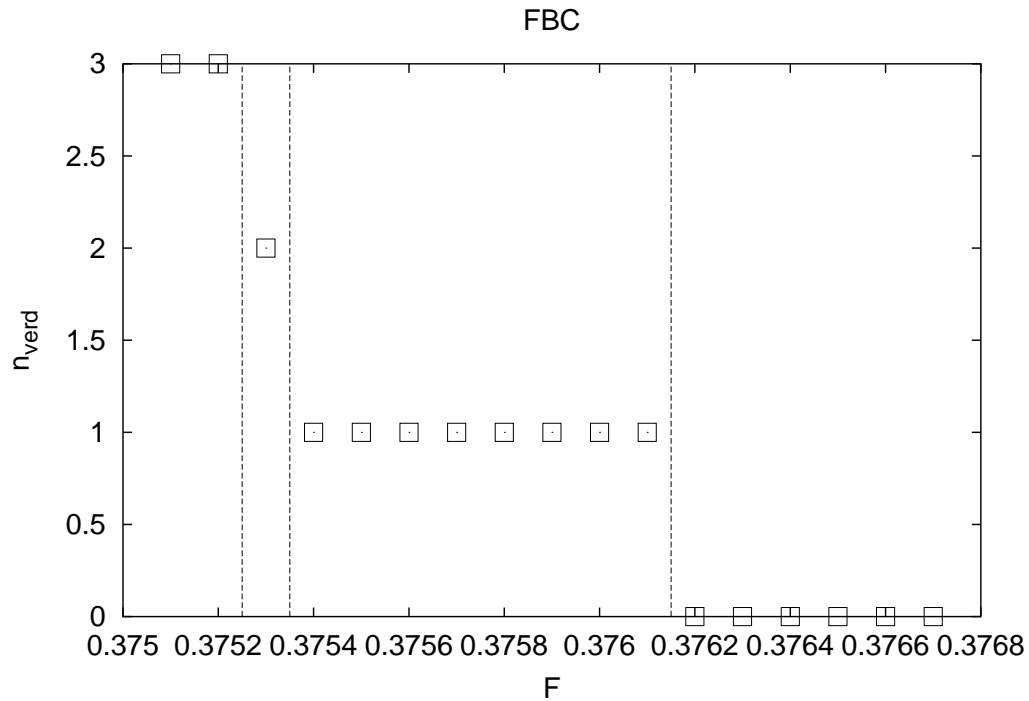


Abbildung 115: Die Ordnungsparameter $\langle P_2^{sch} \rangle$ (□) und $\langle P_4^{sch} \rangle$ (■) als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen.

a)



b)

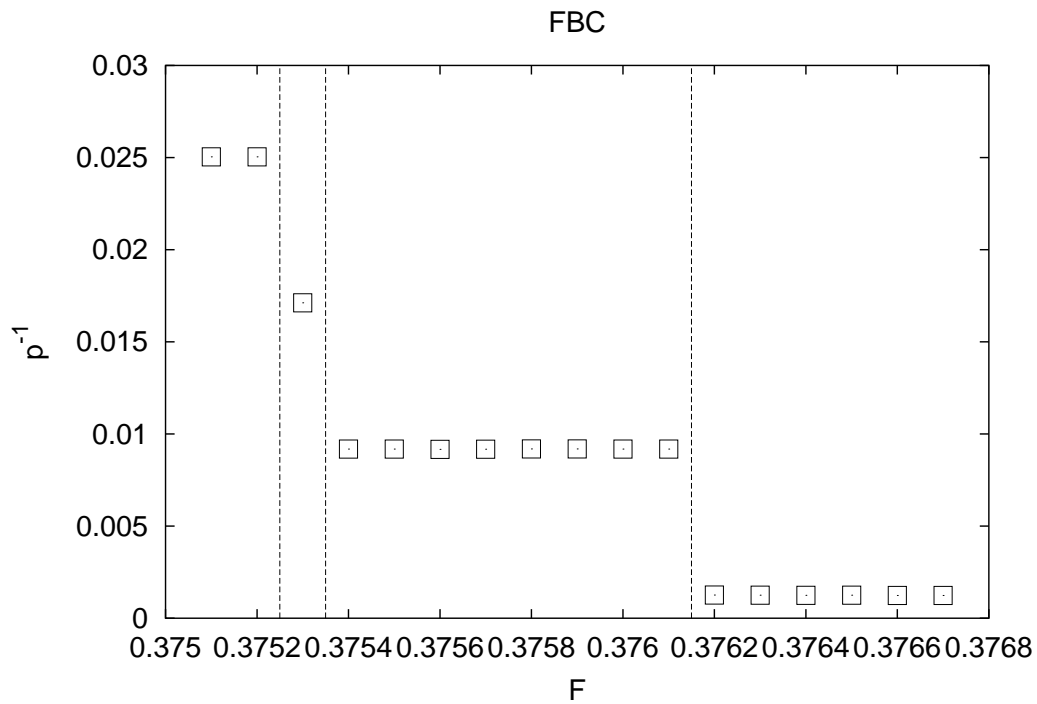


Abbildung 116: (a) Die Anzahl der Verdrillungsbereiche in der Simulationsbox und (b) die inverse Helixganhöhe p^{-1} als Funktion der Feldstärke F für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem bei freien Randbedingungen.

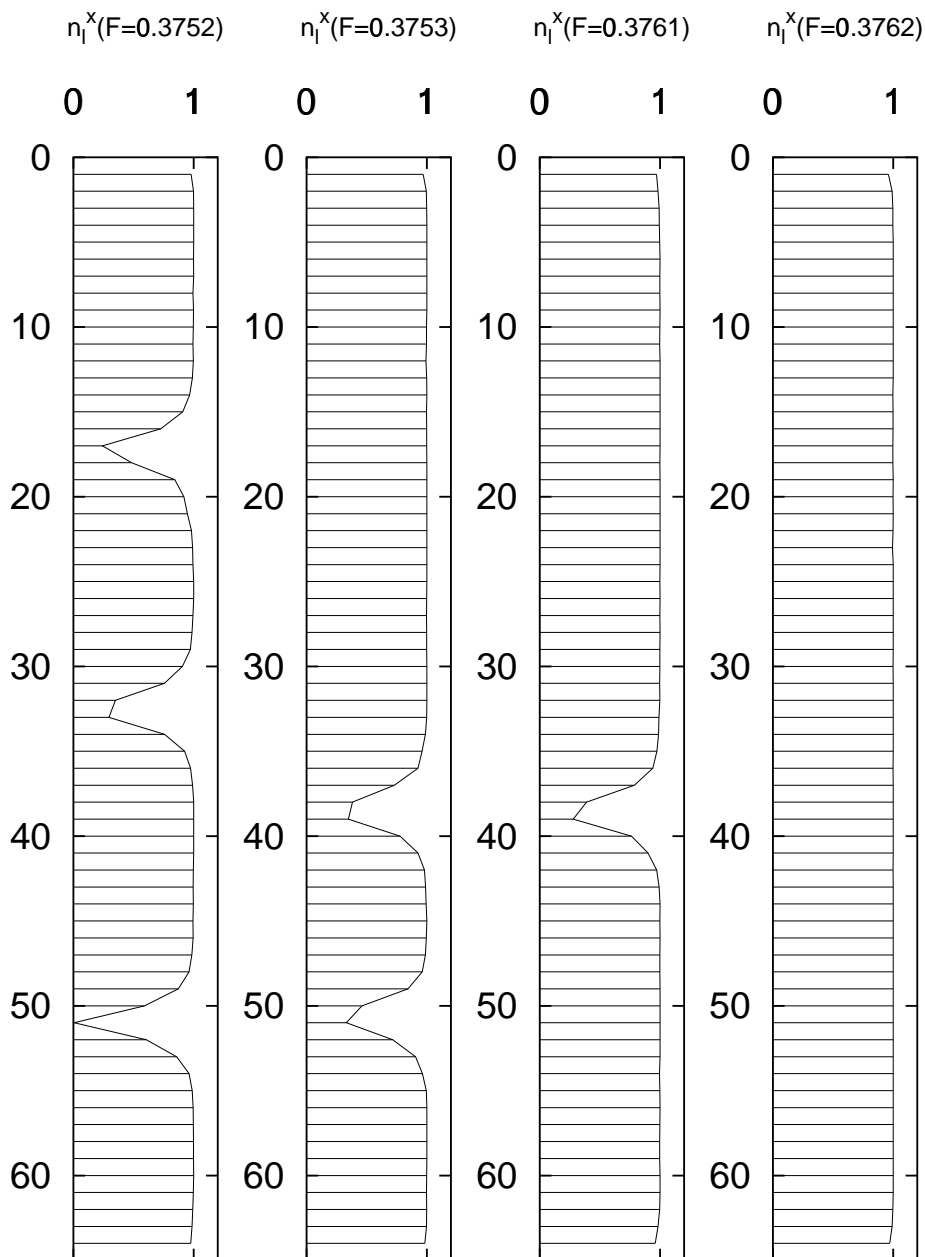


Abbildung 117: Komponenten der Schichtdirektoren der Endkonfiguration in Feldrichtung bei $F = 0.3752$, $F = 0.3753$, $F = 0.3761$ und $F = 0.3762$ für ein $8 \times 8 \times 64$ Gittersystem unter freien Randbedingungen als Funktion der Schichtnummer.

4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden chirale Flüssigkristallphasen mittels Monte-Carlo-Simulationen des chiralen Lebwohl-Lasher-Modelles, d.h. unter Zugrundelegung des von van der Meer *et al.* [55] abgeleiteten intermolekularen Wechselwirkungspotentials untersucht. Dabei wurden Gittermodelle verwendet und nur Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn (*nearest neighbours*) berücksichtigt. Es wurden sowohl Modellsysteme untersucht, bei denen die Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle auf Orientierungen parallel zur xy-Ebene beschränkt waren, als auch Modellsysteme, bei denen die Orientierungen der Moleküle keinerlei Einschränkungen unterlagen.

Bei der Untersuchung der Temperatur-Chiralitätsparameter-Ebene des Phasendiagrammes gelang der Nachweis cholesterischer Phasen. Es konnte gezeigt werden, daß die Anwendung selbstbestimmter Randbedingungen (*self-determined boundary conditions*) unter Verwendung des *spiralling*-Algorithmus von Saslow *et al.* [74] die Ausbildung der Gleichgewichtshelix einer cholesterischen Phase auch bei Systemen ermöglicht, deren Gleichgewichtsstrukturen bei kleinen Systemgrößen unverträglich mit periodischen Randbedingungen sind. Die Berücksichtigung von Wechselwirkungstermen höherer Ordnung war notwendig, um eine temperaturabhängige Ganghöhe beobachten zu können. Die Ergebnisse der Computersimulationen zeigten im Vergleich zu Meanfield-Rechnungen tendenziell gleiches Verhalten.

Durch die Einführung eines modifizierten Algorithmus konnte die helikale Koppelung der Orientierungsänderung der Moleküldirektoren vermieden werden, wie sie bei der Verwendung des *spiralling*-Algorithmus auftreten. Die Unabhängigkeit der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen vom angewendeten Algorithmus wurde durch Vergleich der Ergebnisse zweier unabhängiger Simulationen des gleichen Systems unter Verwendung des *spiralling*-Algorithmus und des modifizierten Algorithmus nachgewiesen.

Für eine spezielle Parametrisierung des Wechselwirkungspotentials, die zu einem asymmetrischem Wechselwirkungspotential führte, konnte eine temperaturinduzierte Umkehr der Händigkeit einer cholesterischen Phase unter

Durchlaufen einer nematischen Phase beobachtet werden. Damit konnte gezeigt werden, daß in einem Einkomponentensystem chiraler Moleküle ein anharmonisches Wechselwirkungspotential ausreichen kann, um das Phänomen der temperaturinduzierten Helixinversion zu ermöglichen.

Eine weitere Möglichkeit die Ganghöhe einer cholesterischen Phase zu beeinflussen, ist die Dotierung mit Gastmolekülen. Um diesen Vorgang der helikalen Induktion zu untersuchen, wurden binäre Systemen aus achiralen und chiralen Molekülen als Funktion des Molenbruches untersucht. Zunächst wurde eine nematische Phase achiraler Moleküle mit chiralen Gastmolekülen dotiert, dabei konnte die Induktion einer cholesterischen Phase beobachtet werden, deren Ganghöhe sich als Funktion des Molenbruches änderte. Mit diesen Rechnungen konnte erstmals die chirale Induktion einer cholesterischen Phase durch direkte Dotierung eines Modellsystems mit chiralen Gastmolekülen mittels Computersimulationen nachgewiesen werden. Aus einer Auftragung der inversen Helixganghöhe p^{-1} gegen den Molenbruch x^* konnte die HTP des Dotierstoffes unabhängig von der Systemgröße bestimmt werden. Weiterhin wurden binäre Mischungen chiraler Moleküle untersucht, wobei eine cholesterische Phase chiraler Moleküle mit jeweils einem Enantiomer eines chiralen Dotierstoffes versetzt wurde. In Abhängigkeit vom verwendeten Enantiomer konnten eine unterschiedlich große Änderung der Helixganghöhe als Funktion des Molenbruches beobachtet und die HTP und AHTP bestimmt, sowie die in chiraler Umgebung unterschiedliche Ordnung der Enantiomere nachgewiesen werden.

Die bei diesen Untersuchungen angewandte Beschränkung der Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle auf Orientierungen parallel zur xy -Achse des laborfesten Koordinatensystems stellt eine starke Einschränkung dar. Beispielsweise kann keine Umwandlung in eine blaue Phase stattfinden und wichtige Parameter, wie z.B. die lokale Phasenbiaxialität, können nicht als unabhängige Observable erhalten werden. Unter periodischen Randbedingungen wurde die Temperatur-Chiralitätsparameter-Ebene des chiralen Lebwohl-Lasher-Modelles ohne Beschränkung der Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle durch eine isochirale Temperaturvariation und eine isotherme Variation des

Chiralitätsparameters untersucht. Dabei wurden nematische, cholesterische und blaue Phase gefunden. Im Schnittpunkt der Temperatur- und Chiralitätsparametervariation lagen aber unterschiedliche Phasen vor. Durch die Verwendung von selbstbestimmten Randbedingungen konnte eine Verbesserung dieses Verhaltens erzielt werden. Im Schnittpunkt der Temperatur- und Chiralitätsparametervariation lag nun jeweils eine cholesterische Phase vor, deren Gleichgewichtshelixganghöhe als Funktion des Chiralitätsparameters bestimmt werden konnte.

Zur Untersuchung des Systemgrößeneinflusses bei Simulationen mit dem chiralen Lebwohl-Lasher-Modell bei uneingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden wurde eine analoge Temperatur- und Chiralitätsparametervariation mit einem größeren Modellsystem unter selbstbestimmten Randbedingungen durchgeführt. Im Existenzbereich cholesterischer Phasen zeigte sich dabei kein Systemgrößeneinfluß, der Existenzbereich blauer Phasen verschiebt sich mit steigender Systemgröße zu kleineren Werten des Chiralitätsparameters.

Ein signifikanter Wärmekapazitätspeak konnte bei der temperaturinduzierten Phasenumwandlung der isotropen Phase in eine blaue Phase, nicht aber bei der bei tieferen Temperaturen stattfindenden Umwandlung einer blauen Phase in eine cholesterische Phase nachgewiesen werden.

Die beobachteten blauen Phasen wiesen lokal *double twist*-Zylinder als Strukturelement auf, deren Anordnung bzw. Ausdehnung aber keinem der theoretischen Modelle für die blaue Phase I und II entsprachen. Es zeigte sich, daß die Anordnung der *double twist*-Zylinder von den angewandten Randbedingungen abhängen. Bei einer expliziten Systemgrößenvariation mit konstanten Potentialparametern und konstanter Temperatur unter periodischen Randbedingungen konnte der Übergang von einer verzerrten blauen Phase zu einer unverzerrten blauen Phase I beobachtet werden, die bei weiterer Vergrößerung des Modellsystems wieder in eine verzerrte blaue Phase überging. Damit konnte gezeigt werden, daß im Existenzbereich blauer Phasen die Anordnung der *double twist*-Zylinder stark von den gewählten Randbedingungen und von der Systemgröße abhängen.

Bei der Untersuchung der temperaturinduzierten Helixinversion bei uneinge-

schränkten Orientierungsfreiheitsgraden konnten die Ergebnisse der Untersuchungen mit Modellsystemen eingeschränkter Orientierungsfreiheitsgrade bestätigt werden. Eine kontinuierliche Umwandlung einer cholesterischen Phase in eine cholesterische Phase entgegengesetzter Händigkeit konnte beobachtet werden, wobei im Punkte der Helixinversion eine Phase mit unendlicher Ganghöhe, also eine nematische Phase gefunden wurde. Die lokale Phasenbiaxialität war im gesamten Stabilitätsbereich der cholesterischen Phasen, insbesondere im Punkte der Helixinversion, gering und änderte sich kontinuierlich. Erst im Bereich der Phasenumwandlung zur isotropen Phase war ein Anstieg der lokalen Phasenbiaxialität festzustellen. Für einen von Zakhlevnykh *et al.* [87] theoretisch vorausgesagten Phasenübergang erster Ordnung bei der Helixinversion konnte kein Hinweis gefunden werden.

Die Einwirkung externer Felder ist die am häufigsten angewandte Methode, cholesterische Phasen in nematische Phasen zu überführen. Erste Untersuchungen dieser feldinduzierten Überführung cholesterischer Phasen wurden an Modellsystemen durchgeführt, bei denen die Orientierungsfreiheitsgrade der Moleküle auf Orientierungen parallel zur xy -Ebene des laborfesten Koordinatensystems beschränkt waren. Dabei konnte unter Verwendung periodischer Randbedingungen eine Umwandlung unter diskontinuierlicher Änderung der Ganghöhe der cholesterischen Phase gefunden werden, wie sie experimentell und theoretisch für dünne Schichten cholesterischer Phasen gefunden wurde. Der Versuch, die feldinduzierte Überführung hinreichend dicker Schichten mit einer analogen Rechnung unter freien Randbedingungen zu simulieren, führte aufgrund der geringen Größe des Modellsystems zu keiner kontinuierlichen Änderung der Ganghöhe der cholesterischen Phase, was experimentellen und theoretischen Ergebnissen widerspricht.

Als Ergebnis der vorliegenden Arbeit kann festgestellt werden, daß das chirale Lebwohl-Lasher-Modell bei Berücksichtigung aller Orientierungsfreiheitsgrade, aber auch bei eingeschränkten Orientierungsfreiheitsgraden der Moleküle ein geeignetes Modellsystem für die Untersuchung chiraler Flüssigkristallphasen darstellt, wobei insbesondere der Anwendung geeigneter Randbedingungen eine wichtige Bedeutung zukommt.

A Literatur

- [1] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 2. Auflage, 1987.
- [2] H. Baessler und M. M. Labes, *Phys. Rev. Lett.* **21**(27), 1791 (1968).
- [3] R. Berardi, H.-G. Kuball, R. Memmer und C. Zannoni, *Faraday Trans.* **94**(9), 1229 (1998).
- [4] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini und F. Semeria, *Phys. Rev. A* **49**(1), 614 (1994).
- [5] B. J. Berne und P. Pachukas, *J. Chem. Phys.* **56**, 4213 (1972).
- [6] L. M. Blinov und V. G. Chigrinov (Herausgeber), *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer, 1. Auflage, 1996.
- [7] G. C. de Buffon, *Supplément à Histoire Naturelle* **4** (1777).
- [8] C. Cano, *Bull. Soc. Min. Cryst.* **91**, 20 (1968).
- [9] S. Chandrasekhar (Herausgeber), *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, 2. Auflage, 1992.
- [10] A. Chatterjee und D. H. van Winkle, *Phys. Rev. E* **49**(2), 1450 (1994).
- [11] P. J. Collings (Herausgeber), *Handbook of Liquid Crystal Research*, Wiley, 1. Auflage, 1996.
- [12] M. Collins und W. M. Saslow, *Phys. Rev. B* **53**(13), 8533 (1996).
- [13] D. Demus und H. Zschke (Herausgeber), *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Auflage, 1974.
- [14] I. Dierking, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zschke und W. Kuczynski, *Z. Naturforsch. A* **49**, 1081 (1994).
- [15] R. Dreher, *Solid State Comm.* **13**, 1571 (1973).

- [16] D. A. Dunmur und P. Palffy-Muhoray, J. Phys. Chem. **92**, 1406 (1988).
- [17] G. Durand, L. Leger, F. Rondelez und M. Veyssie, Phys. Rev. Lett. **22**(6), 227 (1969).
- [18] R. Eppenga und D. Frenkel, Mol. Phys. **52**(6), 1303 (1984).
- [19] U. Fabbri und C. Zannoni, Mol. Phys. **58**(4), 763 (1986).
- [20] H. Finkelmann und H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. A **28**, 799 (1973).
- [21] H. Finkelmann und H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 1302 (1978).
- [22] V. Frederiks und V. N. Tsvetkov, Trans. Faraday Soc. **29**, 919 (1933).
- [23] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, 1. Auflage, 1996.
- [24] G. Friedel, Ann. Phys. **18**, 273 (1922).
- [25] J. G. Gay und B. J. Berne, J. Chem. Phys. **74**, 3316 (1981).
- [26] P. G. de Gennes, Solid State Comm. **6**, 163 (1968).
- [27] P. G. de Gennes und J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, 2. Auflage, 1993.
- [28] W. J. A. Goossens, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **12**, 237 (1971).
- [29] F. Grandjean, C. R. Acad. Sci. Paris **71**, 172 (1921).
- [30] W. Haas, J. Adams und J. B. Flannery, Phys. Rev. Lett. **24**, 577 (1970).
- [31] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Reinel und K. Heinzinger, *Molekulardynamik*, Vieweg, 1995.
- [32] H. Heilmeyer und J. E. Goldmacher, J. Chem. Phys. **51**, 1258 (1969).
- [33] G. Heppke, D. Löttsch und F. Oestereicher, Z. Naturforsch. A **42**, 279 (1987).

- [34] R. M. Hornreich und S. Shtrikman, Phys. Lett. A **84**(1), 20 (1981).
- [35] F. J. Kahn, Phys. Rev. Lett. **24**(5), 209 (1970).
- [36] M. H. Kalos und P. A. Whitlock, *Monte Carlo Methods*, Band 1, Wiley, 1. Auflage, 1986.
- [37] P. N. Keating, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **8**, 315 (1969).
- [38] H. Kimura, M. Hosino und H. Nakano, J. de Phys. **40**(C3), 174 (1979).
- [39] H.-G. Kuball und H. Brüning, Chirality **9**, 407 (1997).
- [40] H.-G. Kuball, H. Brüning, T. Müller, O. Türk und A. Schönhofer, J. Mater. Chem. **5**(12), 2167 (1995).
- [41] G. Lasher, Phys. Rev. A **5**(3), 1350 (1972).
- [42] P. A. Lebowitz und G. Lasher, Phys. Rev. A **6**(1), 426 (1972).
- [43] P. Lesot, Y. Gouonelle, D. Merlet, A. Loewenstein und J. Courtieu, J. Phys. Chem. **99**, 14871 (1995).
- [44] Y. R. Lin-Liu, Yu Ming Shih und Chia-Wei Woo, Phys. Rev. A **15**(6), 2550 (1977).
- [45] Y. R. Lin-Liu, Yu Ming Shih, Chia-Wei Woo und H. T. Tan, Phys. Rev. A **14**(1), 445 (1976).
- [46] L. N. Lisetskii und A. A. Gerasimov, Russ. J. Phys. Chem. **61**, 1491 (1987).
- [47] G. R. Luckhurst und G. W. Gray (Herausgeber), *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Academic Press, 1. Auflage, 1979.
- [48] G. R. Luckhurst, S. Romano und H. B. Zewdie, Faraday Trans. **92**(10), 1781 (1996).
- [49] G. R. Luckhurst und P. Simpson, Mol. Phys. **47**, 251 (1982).

- [50] G. R. Luckhurst, P. Simpson und C. Zannoni, Chem. Phys. **78**(3), 429 (1981).
- [51] W. Maier und A. Saupe, Z. Naturforsch. A **14**, 882 (1959).
- [52] W. Maier und A. Saupe, Z. Naturforsch. A **15**, 287 (1960).
- [53] C. Mauguin, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **34**, 71 (1911).
- [54] C. McBride, M. R. Wilson und J. A. K. Howard, Mol. Phys. **93**(6), 955 (1998).
- [55] B. W. van der Meer, G. Vertogen, A. J. Dekker und J. G. J. Ypma, J. Chem. Phys. **65**(10), 3935 (1976).
- [56] S. Meiboom und M. Sammon, Phys. Rev. A **24**(1), 468 (1981).
- [57] S. Meiboom, M. Sammon und D. W. Berreman, Phys. Rev. A **28**(6), 3553 (1983).
- [58] S. Meiboom, M. Sammon und W. F. Brinkmann, Phys. Rev. A **27**(1), 438 (1983).
- [59] R. Memmer, H.-G. Kuball und A. Schönhofer, Liq. Cryst. **15**, 345 (1993).
- [60] R. Memmer, H.-G. Kuball und A. Schönhofer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 1193 (1993).
- [61] R. Memmer, H.-G. Kuball und A. Schönhofer, Liq. Cryst. **19**, 749 (1995).
- [62] R. Memmer, H.-G. Kuball und A. Schönhofer, Mol. Phys. **89**, 1633 (1996).
- [63] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [64] N. Metropolis und S. Ulam, J. Amer. Stat. Assoc. **44**, 335 (1949).

- [65] R. B. Meyer, *App. Phys. Lett.* **12**, 281 (1968).
- [66] R. B. Meyer, *App. Phys. Lett.* **14**(7), 208 (1969).
- [67] F. Müller-Plathe, *Molecular Simulation - A Primer*, In: S. Wilson und G. H. F. Dierksen (Herausgeber): *Problem Solving in Computational Molecular Science: Molecules in Different Environments*, Band C500 der Reihe *NATO ASI series* CKluwer Academic Publishers, 1997.
- [68] H. Onusseit und H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **36**, 1083 (1981).
- [69] D. S. Pedoe, *The gentle art of mathematics*, Penguin, 1. Auflage, 1958.
- [70] S. Romano, *Liq. Cryst.* **6**(4), 457 (1989).
- [71] E. Sackmann, S. Meiboom und L. C. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5892 (1967).
- [72] J. Saha, B. Nandi, P. K. Mukherjee und M. Saha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 185 (1994).
- [73] J. Saha und M. Saha, *Mol. Sim.* **19**, 227 (1997).
- [74] W. M. Saslow, M. Gabay und W.-M. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **68**(24), 3627 (1992).
- [75] M. Schadt und W. Helfrich, *App. Phys. Lett.* **18**, 127 (1971).
- [76] A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring und J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2**, 805 (1992).
- [77] I. M. Sobol, *Die Monte-Carlo-Methode*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1991.
- [78] H. Stegemeyer, K. Siemensmeyer, W. Sucrow und L. Appel, *Z. Naturforsch. A* **44**, 1127 (1989).
- [79] J. Thoen, *Phys. Rev. A* **37**, 1754 (1988).
- [80] A. L. Tsykalo, *Russ. J. Phys. Chem.* **53**, 2528 (1979).

- [81] A. L. Tsykalo, E. E. Nyankina und A. D. Bagmet, Sov. Phys. Tech. Phys. **25**, 1384 (1980).
- [82] L. Varichon, A. ten Bosch und P. Sixou, Liq. Cryst. **9**, 701 (1991).
- [83] H. de Vries, Acta Cryst. **4**, 219 (1951).
- [84] J. J. Wysocki, J. Adams und W. Haas, Phys. Rev. Lett. **20**(19), 1024 (1968).
- [85] S. Y. Yakovenko, A. A. Muravski, F. Eikelschulte und A. Geiger, Liq. Cryst. **25**(5), 657 (1998).
- [86] M. Yoneya und H. J. C. Berendsen, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1025 (1994).
- [87] A. N. Zaklevnykh und M. I. Shliomis, Sov. Phys. JEPT **59**(4), 764 (1984).
- [88] C. Zannoni, J. Chem. Phys **84**, 424 (1986).

B Theoretisches Modell zur Beschreibung der HTP

Das im Rahmen dieser Dissertation mittels Computersimulationen untersuchte Phänomen der chiralen Induktion wurde zusätzlich während eines einjährigen Forschungsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe Nordio (Dipartimento di Chimica Fisica, Università degli Studi Padova, Italien) theoretisch untersucht.

In der dortigen Arbeitsgruppe ist ein theoretisches Modell zur Bestimmung der HTP eines Dotierstoffmoleküls auf der Grundlage der Formanisotropie des Moleküls entwickelt worden. Die Oberfläche des Moleküls wird dabei für eine fest vorgegebene Konformation durch die van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome beschrieben.

Während des Forschungsaufenthaltes sind ein Poster und eine Arbeit entstanden, die dieser Arbeit als Anhang beigefügt sind. Sie stellen die Ergebnisse der Behandlung von Dotierstoffen mit nicht festgelegter Konformation und der Untersuchungen zum Einfluß der gewählten Oberflächenbeschreibung vor.

Chiral Induction

— Theoretical calculation of the HTP based on the dopant's shape —

F. Janssen ^a, A. Ferrarini ^b, P. L. Nordio ^b,
R. Memmer ^a, and H.-G. Kuball ^a

^a Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, D-67663 Kaiserslautern, Germany

^b Dipartimento di Chimica Fisica, Università degli Studi Padova, I-35131 Padova, Italy

The Shape Model

A theoretical expression for the helical twisting power was introduced by Nordio *et al.* [1, 2] obtained by a statistical mechanics derivation. The solute-solvent interactions are described by a molecular field model, assuming that the normal \mathbf{s} to each surface element of a molecule in a nematic environment tends to stay perpendicular to the mesophase director \mathbf{n} , according to the following expression for the orienting potential experienced by the molecule

$$U(\Omega)/k_B T = \varepsilon \int_S P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}) dS. \quad (90)$$

P_2 is the second Legendre polynomial, ε is a parameter giving the orienting strength of the medium, and S is the molecular surface. The surface can be defined in many ways starting from a given geometry. As eq. (90) is expanded for a cholesteric phase with helical pitch p , or corresponding wave vector $q = 2\pi/p$, two second rank tensors \mathbf{T} and \mathbf{Q} enter the expression, whose cartesian coordinates are defined as

$$T_{ij} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[-3 \int_S s_i s_j dS + S \delta_{ij} \right], \quad (91)$$

and

$$Q_{ij} = -\sqrt{3/8} \sum_{k,l} \int_S [r_k s_l (\varepsilon_{ikl} s_j + \varepsilon_{jkl} s_i)] dS. \quad (92)$$

s_i are the coordinates of a unit vector orthogonal to a surface element dS and r_i are the coordinates of a vector which gives the position of this surface element. The surface tensor \mathbf{T} measures the anisometry of the molecular surface and is related to the ordering tensor \mathbf{S} , which describes the orientational behaviour of the solute molecule. The pseudo tensor \mathbf{Q} of rank 2 is denoted as helicity tensor. One can define a scalar "chirality order parameter" \mathcal{Q} as

$$\mathcal{Q} = -\sqrt{3/2} (Q_{xx} S_{xx} + Q_{yy} S_{yy} + Q_{zz} S_{zz}), \quad (93)$$

where S_{ii} are the principal values of the order tensor \mathbf{S} .

By the help of \mathcal{Q} and medium properties such as the above mentioned ε parameter, the twist elastic constant K_{22} and the molar volume v_m it is possible to define the helical twisting power of chiral solutes in a nematic solvents [3] as

$$HTP = \frac{RT\varepsilon\mathcal{Q}}{2\pi K_{22}v_m}. \quad (94)$$

Model System

We wanted to check the applicability of the shape model to flexible systems. Kuball *et al.* have synthesized and investigated various substituted aminoanthraquinones

[5, 6, 7]. We chose a set of compounds (fig. 118) for which the HTP values in ZLI-1695 (Merck) have been determined [6] and *in vacuo* force field calculations [7] have been performed (fig. 119).

A strong intramolecular hydrogen bond between N-H...O in solution has been proven via NMR experiments up to 90 °C. Thus, no rotation around the N-anthraquinone-bond has to be taken into account for the determination of the conformers. Furthermore free rotation of the methyl group is assumed. Thus, conformers can only result from torsional freedom around the C*-N-bond and the C*-naphthyl-bond.

We assume that the conformers of minimal energy *in vacuo* somehow reflect the situation in the host phase. CD measurements give some hint that these conformers exist also in solution [5, 6]. Comparing the temperature dependence of the HTP and that of the CD couplets it has been concluded that for **S-5** and **S-6** the conformer denoted with γ in fig. 119 is responsible for the HTP and the conformer α for the CD of the solution.

Presuppositions for the calculation of HTP

For the calculation of the HTP according to eq. (94) values for the orienting strength ε , the elasticity constant K_{22} , and the molar volume v_m are needed. These are temperature dependent properties of the medium that do not differ significantly from those of the pure host phase in the limit of low dopant concentration. When determining these parameters for ZLI-1695 we encountered the necessity of some approximations.

As the ordering strength ε enters the energy term (90), it can be determined as a function of temperature when the order parameters of the guest molecule are known. The order parameters of the investigated aminoanthraquinones can only be measured as an average over existing conformers. Therefore, we used order parameters of simple, inflexible dopants that have been determined before in the same host phase utilizing optical methods [9]. For a distinct set of these simple dopants **1** – **3** (various bis-substituted benzene derivatives shown in fig. 120) the ε values were fitted to the measured order S^* parameters neglecting the biaxiality (fig. 121). The values were averaged and linearly interpolated.

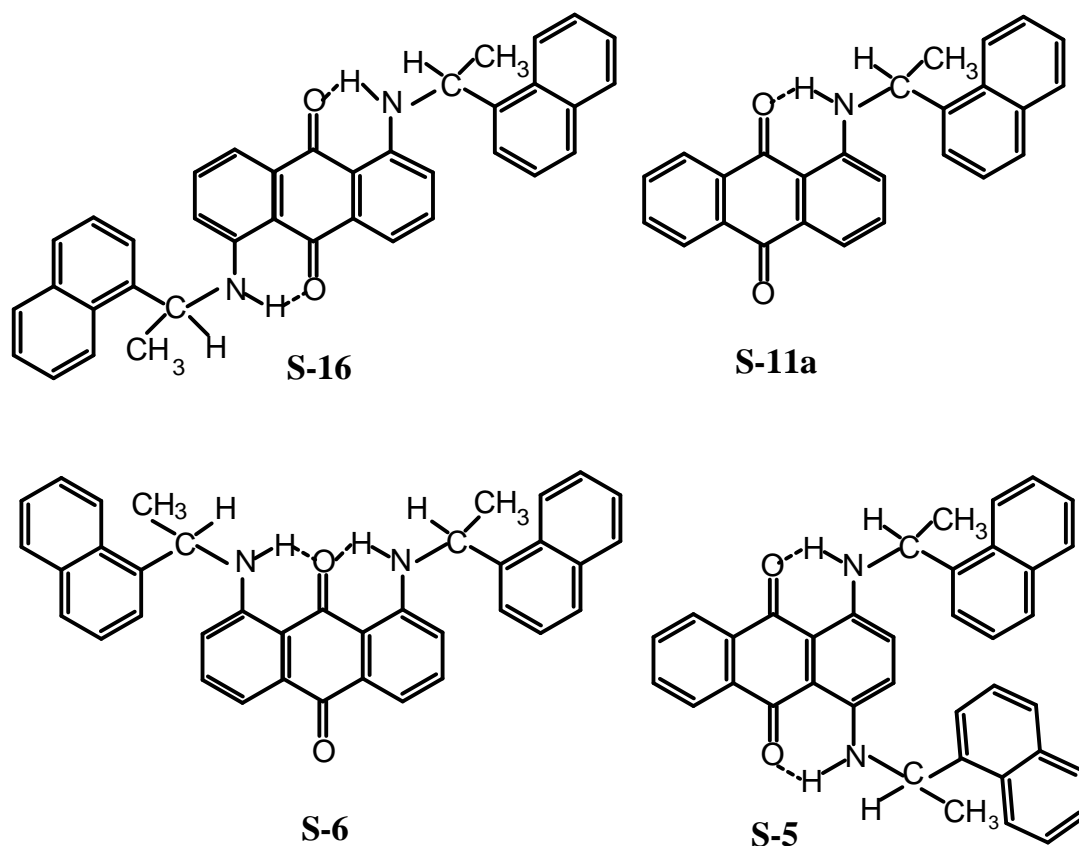


Abbildung 118: Analyzed aminoanthraquinones.

The elasticity constant K_{22} was measured for a few temperatures and linearly interpolated as well. Finally, the molar volume v_m was evaluated from density data of the ZLI 1695 mixture.

Calculations

As mentioned above molecules considered in this work are flexible and equilibria between different conformers exist [5]. Because of the lack of information about the conformers favoured in the liquid crystal phase, we calculated the chirality order parameter for the conformers determined *in vacuo* previously [6, 8]. For all compounds only the two or three conformers of most statistical

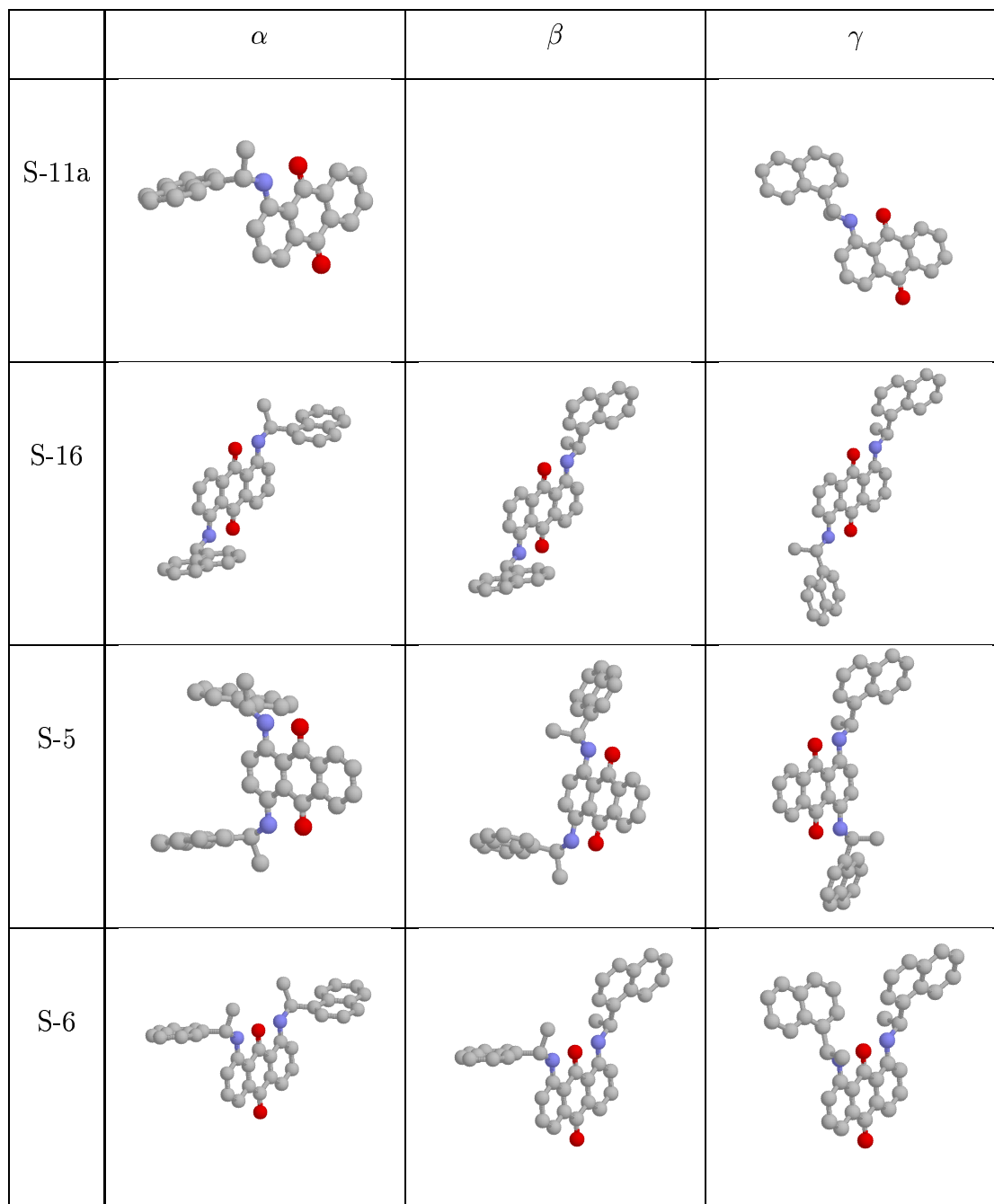


Abbildung 119: Calculated structures of the conformers of the aminoanthraquinones in fig. 118.

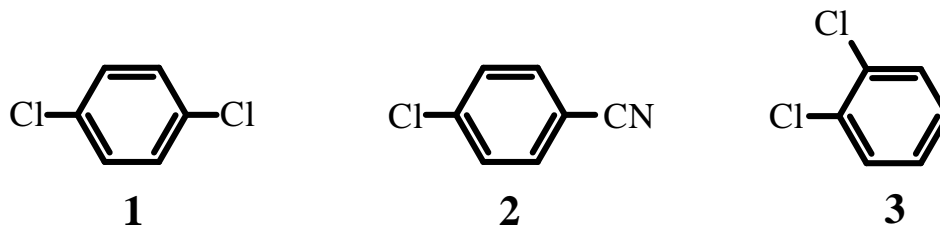


Abbildung 120: Compounds used for order parameter fit to determine ε .

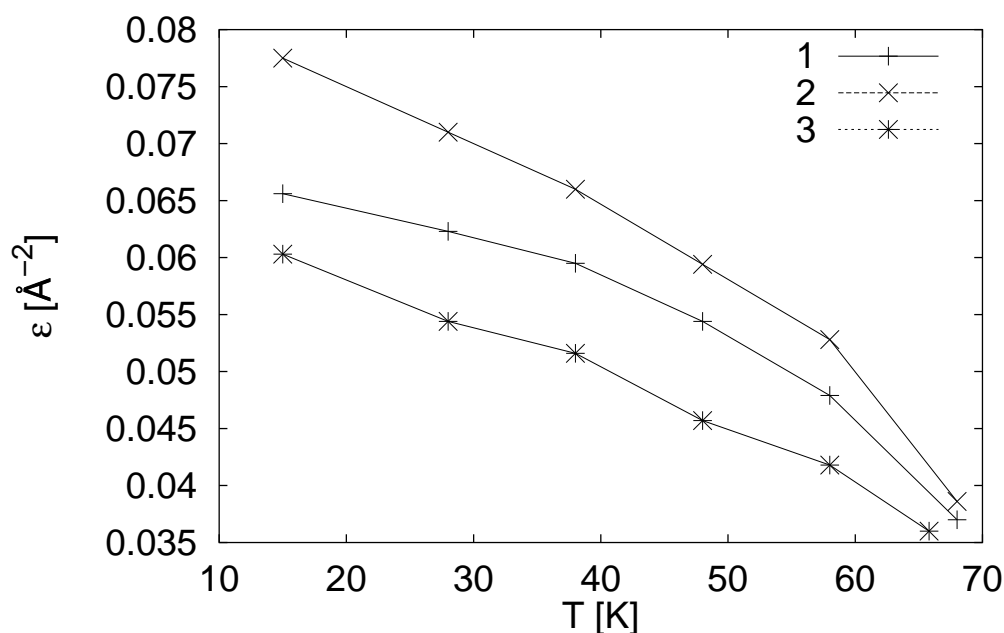
significance, i.e. those of lowest energy, were selected for the calculations. Starting from these geometries the surface was constructed as an overlap of Van-der-Waals-spheres as shown for **S-6** in fig. 122. Hydrogens have been neglected and united atom radii have been used for the carbon atoms. From previous calculations we know that this is the most appropriate way to describe the molecular surface within the Shape Model.

Results and discussion

The conformers of the compounds considered in fig. 2 differ in shape from each other and thus the difference of the calculated $(\text{HTP})_i$ for each conformer i is not surprising. It is in consistence with the experimental finding that each conformer contributes with its own and, in general, different value $(\text{HTP})_i$ to the mean HTP value of the solution. To calculate the HTP of the solution with eq. (95) [6]

$$\text{HTP} = \sum_i x_i (\text{HTP})_i \quad (95)$$

all conformers have to be taken into account with a statistical weight corresponding to their different energies. A mean of the calculated curves weighted

Abbildung 121: ε values resulting from an order parameter fit.

according to the Boltzmann distribution using the energy differences from the force field calculations fails to reproduce the sign of the HTP correctly in the case of **S-5** and **S-6**, but is in acceptable agreement for the compounds **S-11a** and **S-16**. Two problems have to be solved to improve the data here. First the energies of the conformers *in vacuo* and in liquid crystal may be quite different, and second the structures of the conformers themselves may be different, as they are not well represented by the *in vacuo* calculations.

Experiments show that different chiral centres should contribute in an additive way to the $(\text{HTP})_i$ of a conformer i if the groups (centres) are far away from each other. This is not shown by the calculations in fig. 6 and fig. 7, because in these cases all conformers should have approximately the same $(\text{HTP})_i$ as found for the mean HTP value experimentally. As a condition for this additivity the compared molecules must have the same orientation axis [5,6,7] which is approximately fulfilled for **S-5** and **S-6** on one hand and for **S-11a** and **S-16** on the other. Therefore one has to compare these compounds pairwise with each other.

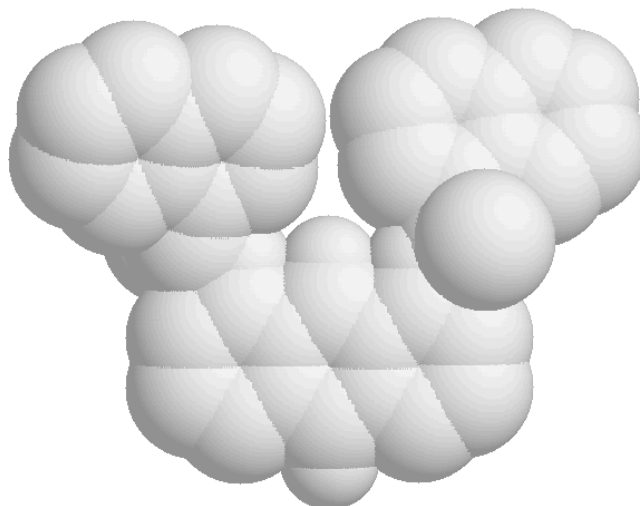


Abbildung 122: Surface of compound **S-6** as overlap of Van-der-Waals-spheres.

As a consequence of these findings each chiral substituent in **S-5** and **S-6** should have the same contribution to the $(\text{HTP})_i$ of a conformer. For **S-11a** and **S-16** the contribution of the chiral substituents should be the same and the effect of **S-16** should be two times the effect of **S-11a**.

Considering the curves in fig. 6 this is fulfilled for the conformers α and β , but not for γ . The values of the γ conformer for **S-5** and **S-6** have different signs. In this case the Shape Model predicts values that are not in agreement with experimental findings and further investigations are required here. This is an important problem because it is experimentally known that the γ conformer mainly determines the HTP of the solution [5].

The experimental HTP value of **S-16** is approximately twice the value of **S-11a**. This holds true for the calculated $(\text{HTP})_i$ of α and γ conformers for **S-16** and **S-11a** as well, but these values are too small by a factor of 2 in order to reproduce the experimentally found HTP. The β conformer of **S-16** should be a sum of the effects of the α and γ conformer of **S-11a**. The calculated value is somewhat too large here. The sign of the effect is given correctly for these two components. The measured effect is calculated too

small by a factor of two.

More accurate measurements for the elasticity constants K_{22} and the molar volume as well as better knowledge about the favoured conformers in the host phase, are required for a more accurate reproduction of the HTP values. In fact there are hints, that open structures such as conformers, denoted as γ , are favoured in the liquid crystal phase in agreement with the experimental results [5]. Force field calculations of binaphthyl taking into account the influence of the host phase [10] give further evidence to that.

Conclusions

The Shape Model has proven to be a valuable tool for predicting HTP values for dopants with limited conformational freedom. However, for more complicated, flexible systems like the compounds treated in this work it fails to reproduce the measured mean values of the HTP quantitatively. Whereas the experimentally found additive effect with two chiral centres far away from each other is fulfilled for the calculation of the $(HTP)_i$ for **S-11a** and **S-16**, this is not fulfilled for **S-5** and **S-6**.

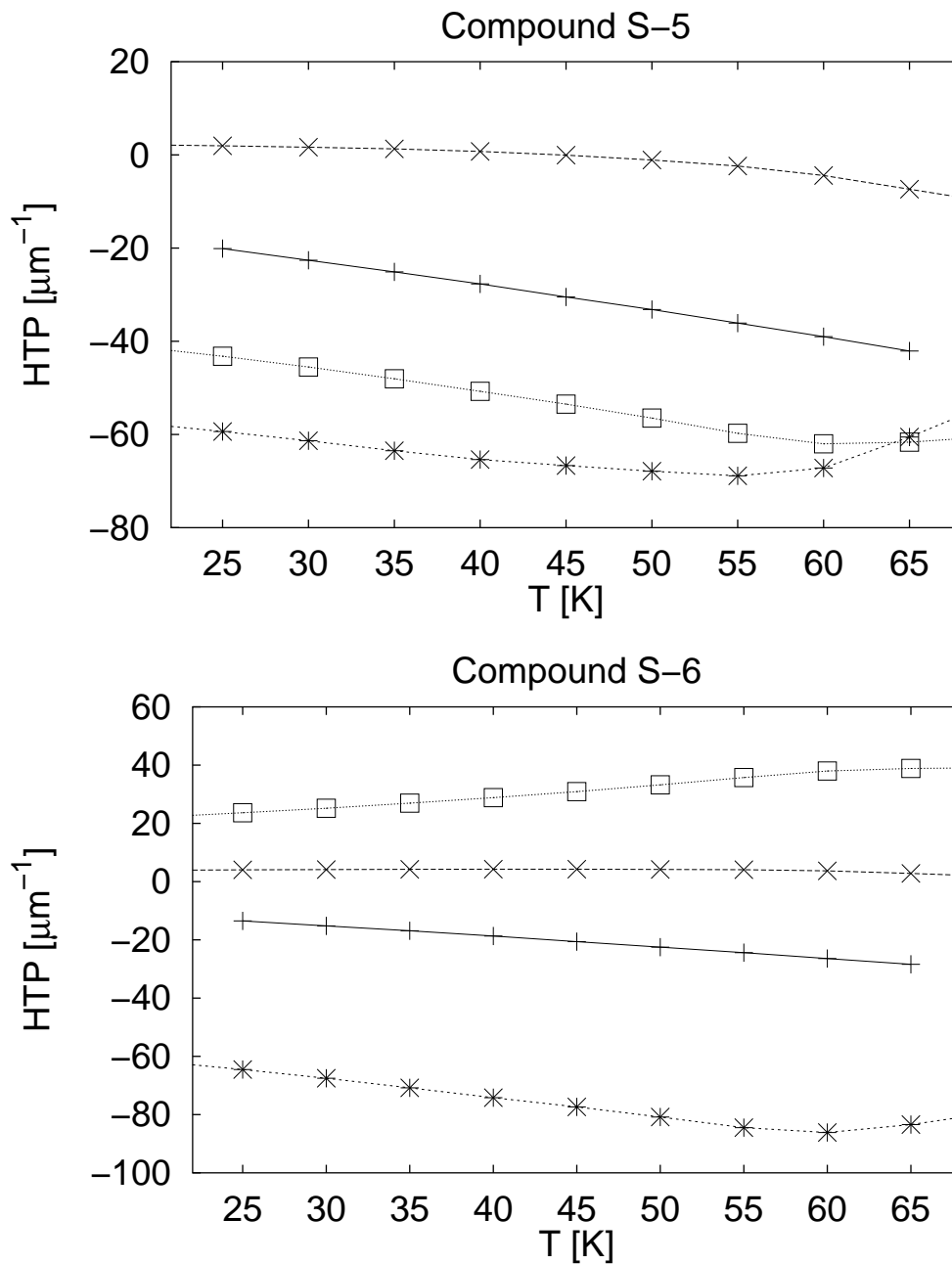


Abbildung 123: Calculated and measured HTP values as a function of temperature; the conformers are denoted with α , β , and γ in order of increasing energy (measured +, α conformer \times , β conformer $*$, γ conformer \square).

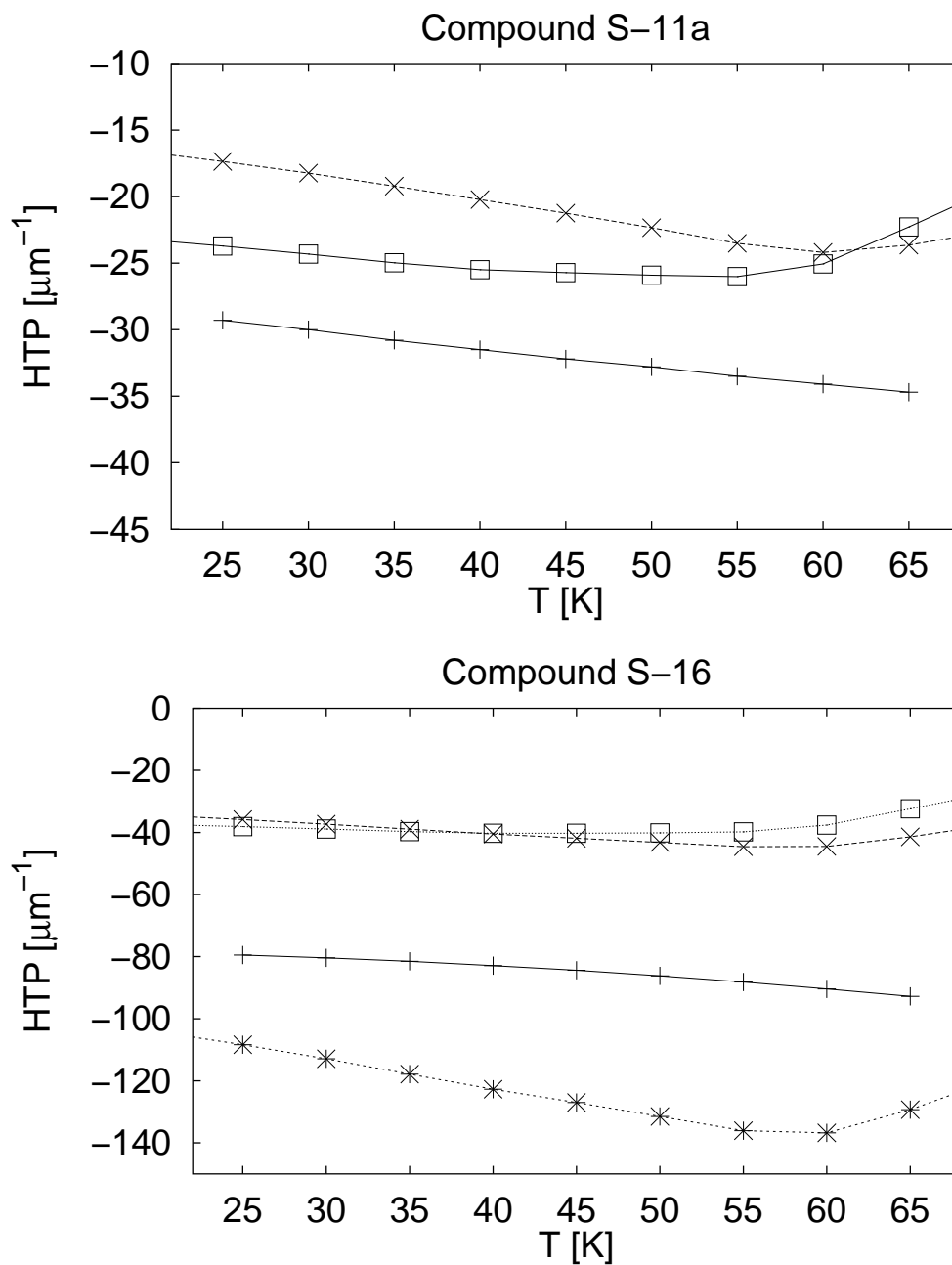


Abbildung 124: Calculated and measured HTP values as a function of temperature; the conformers are denoted with α , β , and γ in order of increasing energy (measured +, α conformer x, β conformer *, γ conformer \square).

Furthermore, the values for the chiral centers are different for the symmetrical compounds (**S-5** and **S-6**) and the non-symmetrical ones (**S-11a** and **S-16**) which has to be expected because the symmetrically and non-symmetrically substituted anthraquinones do not possess the same orientation axis.

From the point of this discussion, a detailed knowledge about the conformers in the liquid crystal phase, i.e. their structure and energy, is required to achieve reliable values for the HTP for a solution. Furthermore, the effect of additivity of different chiral groups far away from each other in a molecule should be obtained within the scope of the theoretical concept as this is an experimentally proven fact.

Acknowledgments

Financial support from the European Community Commission under HCM project grant contract CT 930282, the "Deutsche Forschungsgemeinschaft", and the "Fonds der Chemischen Industrie" is gratefully acknowledged.

References

- [1] A. Ferrarini, G. J. Moro, and P. L. Nordio, *Mol. Phys.* **87**, 485–499 (1996)
- [2] A. Ferrarini, G. J. Moro, and P. L. Nordio, *Phys. Rev. E* **53**, 681–688 (1996)
- [3] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiale, and P. L. Nordio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **290**, 109–118 (1996)
- [4] A. Ferrarini, G. R. Luckhurst, P. L. Nordio, and S. J. Roskilly, *J. Chem. Phys.* **100**, 1460-1469 (1994)
- [5] H.-G. Kuball, Th. Müller, and H.-G. Weyland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **215**, 271-278 (1992)
- [6] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, and A. Schönhofer, *J. Mater. Chem.* **5**, 2167-2173 (1995)
- [7] H.-G. Kuball, Th. Müller, H. Brüning, and A. Schönhofer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261**, 205-216 (1995)
- [8] Thesis Th. Müller, Universität Kaiserslautern (1994)
- [9] Thesis M. Sosin, Universität Kaiserslautern (1992)
- [10] P. V. Shibaiv, R. Vinokur, H.-J. Deussen, T. Bjornholm, and K. Schaumburg, *SPIE Proceedings*, submitted.

Molecular surface and order parameters in liquid crystals

ALBERTA FERRARINI, FOLKERT JANSSEN†, GIORGIO J. MORO*
and PIER LUIGI NORDIO

Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Padova, via Loredan 2,
35131 Padova, Italy

(Received 24 July 1998; accepted 12 September 1998)

The surface model for solute ordering in nematics, which is based on the decomposition of the orientational potential according to the contributions of surface elements, leads to a simple procedure for the calculation of both orientational properties and the cholesteric order induced by a chiral compound. However, a realistic representation of the molecular surface accessible to the solvent is required. The rolling sphere algorithm, applied to the ensemble of atomic van der Waals spheres of a molecule, provides a natural determination of such a surface, since it smoothes away the small scale details. The surface ordering model implemented with the rolling sphere smoothing of the surface is described and applied to several molecular systems. It is shown that the orientational order parameters are substantially independent of the rolling sphere radius identified with the average curvature of the solvent molecular surface. On the contrary, a sensible dependence on such a parameter emerges for the chirality order parameter, this behaviour pointing out the role of the shape of solvent molecules in the chirality recognition of solutes. A fair agreement is obtained in the comparison with experimental data.

1. Introduction

If one imagines a nematic liquid crystal as an ensemble of long molecules which are anisotropically distributed, then the orientational order induced on a solute with elementary shape (say, for instance, a rod or a disk) can be easily understood on the basis of the interactions with solvent molecules which favour particular solute configurations. The quantitative modelling of such an effect, however, is not so simple since description of solute solvent interactions requires knowledge of their dependence upon the local distribution of the solvent molecules. Even the prediction of the preferential orientation might be difficult in the case of a solute with complex molecular structure. In order to circumvent these difficulties, several theories have been proposed on the basis of simplified models for solute–solvent interactions. Burnell and coworkers were the first to investigate in detail the relation between order and shape of solutes [1]. They have proposed some models with the nematic solvent assimilated to an elastic medium which tends to minimize the area projected by the solute in a plane orthogonal to the director. Alternatively, the volume excluded by the solute to a representative molecule of

the solvent can be used to parameterize the orientational potential acting on the solute, as done by Terzis *et al.* [2]. Some of us have contributed to the elaboration of a method based on the additivity of surface contributions to account for solute solvent interactions [3]. The underlying hypothesis is that each surface element contributes independently to the orientational potential according to the standard form assumed for the anchoring free energy of macroscopic surfaces [4]. The resulting orientational potential is then parameterized in terms of a surface tensor determined by the solute shape and the strength of the order induced by the solvent on the planar surface of unit area.

It is evident that a rather crude approximation is employed for solute solvent interactions in the surface model. On the other hand, one should consider that the full order matrix (i.e. its principal components and the corresponding directions) can be easily calculated on the basis of the solute shape only, once the solvent ordering strength is fixed. The minimal requirement of availability of the molecular surface is certainly the most appealing feature of the model which allows the comparison of the order parameters of different solutes in the same nematic solvent. Moreover it can be applied to the calculation of other properties of liquid crystals, like the cholesteric order induced by chiral solutes [5]. In this case one considers the pitch dependence of the free energy which includes both the elastic contribution

* Author for correspondence.

† Present address: Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, D-67663 Kaiserslautern, Germany.

of the solvent and the distortion term due to the interactions with the chiral solute [6]. From the minimum of the free energy, the equilibrium pitch is derived with a substantial agreement with the experimental data. The analysis of the corresponding orientational potential leads to a helicity tensor which allows the definition of the chirality order parameter of the solute [7]. As a further application we should mention the analysis of phase transitions of liquid crystals in a mean field framework, where the surface model is employed to estimate the required order parameters [8]. By considering that ordinary nematogenic molecules have a rather complex structure with distinct conformational states, the utility of the surface model emerges as a convenient procedure to account for the effects of different molecular architectures.

A reliable choice of molecular surface is the prerequisite of the method. In previous applications having the objective of understanding the major effects of the molecular shape, the issue of surface determination was not examined in detail, and an elementary procedure was employed by considering a molecule as an ensemble of overlapping van der Waals spheres centred on the atoms, with a united atom representation for CH₃, CH₂ and CH groups [3, 5–8]. However, the crucial role of the surface determination clearly emerges from the results reported in a recent work by Tarroni and Zannoni [9] where the predictions of different theories have been tested against the experimental order parameters measured on anthracene and related molecules. They have performed calculations with the surface method both by using the united atoms representation, and by explicit inclusion of van der Waals spheres also for hydrogen atoms, with a change of up to 50% for the order parameters in the two cases. These findings point out the need for precise rules for the determination of the molecular surface in order to eliminate any ambiguity in the surface model calculations.

The optimal choice of molecular surface is specifically examined in the present work. The surface effectively in contact with the solvent provides the natural guideline for the analysis of solute-solvent interactions. A similar problem has been considered in relation to other physico-chemical properties of a solute, notably friction coefficients [10] and solvation free energies [11], in which cases the rolling sphere procedure has been applied. Given the rolling sphere representing a solvent molecule and the solute assimilated to an ensemble of van der Waals spheres, one determines the volume excluded by the solute under the constraint that the rolling sphere cannot overlap with the van der Waals spheres. The boundary of such an excluded volume determines the solute surface exposed to the solvent. As a pictorial representation one can imagine the solvent

sphere rolling on such a surface and being always in contact with the van der Waals spheres of the solute. Numerical algorithms have been specifically developed for the surface determination according to the rolling sphere method [12–14]. We shall analyse their application to the calculation of both chirality and orientational order parameters according to the surface method.

The rolling sphere determination of the molecular surface is not simply a technical improvement of the original surface method [3], because it introduces a new parameter for the solvent: the radius R of the rolling sphere. An obvious relation exists with the size of solvent molecules only if these can be approximated to spherical objects. On a more general ground one can interpret such a parameter according to the capability of solvent molecules to probe by contact the cavities of the solute surface. In fact the rolling sphere procedure produces a smoothing of the molecular surface by eliminating details characterized by a length scale much shorter than R . Then a more meaningful assignment to R would be the average local curvature of the solvent molecular surface when properly smoothed.

Once a physical interpretation is provided to R , it becomes important to rationalize its effects on the order parameters. Correspondingly, a range of reasonable values of this parameter is required. The lower limit $R \geq 2.5 \text{ \AA}$ can be chosen in relation to the size of typical substituents such as the methyl group. Even if the variability of the molecular structures of nematogens prevents a definite estimate of the upper bound, values of R greater than 5 \AA can be excluded even in the case of large solvent molecules by considering that the overall shape always includes parts with comparatively small local curvatures. It should be noticed that in the limit for $R \rightarrow 0$ one recovers the molecular surface without any smoothing.

The paper is organized as follows. In the next section the surface model for order parameter calculations is summarized and the implementation of the rolling sphere method is described. In §3, applications to several molecular systems are presented and the effects of the rolling sphere radius are discussed. Comparison with available experimental order parameters is also made. The general conclusions of this work are reported in the last section.

2. Model and computational procedure

2.1. Surface and helicity tensors

The surface model is based on the assumption that each infinitesimal element dS of the molecular surface tends to be aligned with respect to the mesophase director \mathbf{n} according to the anchoring free energy of a nematic to a planar surface [4]. The whole molecule then experiences the following orientational potential due to

the cumulative effects of these elementary contributions

$$U(\Omega) = k_B T \varepsilon \int_S P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}) dS \quad (1)$$

where integration is performed over all the molecular surface S , \mathbf{s} is a unit vector along the outer normal to the surface element dS , P_2 is the second Legendre polynomial, and ε is a parameter describing the strength of the orienting interactions. The explicit dependence of $U(\Omega)$ on the molecular orientation Ω is derived by applying the addition theorem for spherical harmonics [3]:

$$U(\Omega) = -k_B T \varepsilon \sum_m T^{(2,m)*} \mathcal{D}_{0,m}^2(\Omega) \quad (2)$$

where $\mathcal{D}_{0,m}^2(\Omega)$ are Wigner functions having as argument the Euler angles Ω for the rotation from the laboratory to the molecular frame, the Z axis of the former being parallel to the nematic director. $T^{(2,m)}$ are irreducible spherical components of the following molecular tensor \mathbf{T} of second rank, denoted as surface tensor:

$$\mathbf{T} = - \int_S \frac{3\mathbf{s} \otimes \mathbf{s} - \mathbf{1}}{\sqrt{6}} dS. \quad (3)$$

This depends on the orientational distribution of surface elements, as appears more clearly by rewriting equation (3) in the form of an integral over the polar angles ω_s describing the orientation of \mathbf{s} in the molecular frame:

$$\mathbf{T} = - \int \rho_s(\omega_s) \frac{3\mathbf{s} \otimes \mathbf{s} - \mathbf{1}}{\sqrt{6}} d\omega_s \quad (4)$$

where $\rho_s(\omega_s)$ is the density of surface elements with orientation ω_s . The angular dependence of $\rho_s(\omega_s)$ characterizes the molecular surface anisotropy within the following two limits: ρ_s is constant for the spherical surface (in which case $\mathbf{T} = 0$) and becomes the Dirac delta function in the case of a plane. Since the largest principal elements of \mathbf{T} for fixed area of the molecular surface are recovered in the latter case, one can conclude that the magnitude of the surface tensor elements measures the anisotropy of the surface element distribution. Once the surface tensor is determined one can calculate the order matrix \mathbf{S} from the relation

$$\mathbf{S} = \frac{\int \frac{1}{2} (3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \mathbf{1}) \exp[-U(\Omega)/k_B T] d\Omega}{\int \exp[-U(\Omega)/k_B T] d\Omega} \quad (5)$$

with the components of the unit vector \mathbf{n} expressed in the molecular frame. This procedure requires the specification of the parameter ε for the ordering strength of the solvent, which should be independent of the

type of solute according to our model. This has been verified in [3] by demonstrating that the surface model, with a suitable value of ε , accounts for the changes of experimental order parameters when different solutes are examined in the same solvent (for a fixed temperature). Moreover, one can interpret the orientational potential (1) according to the mean field treatment of intermolecular interactions, in which case a direct proportionality is expected between ε and the orientational order parameter \overline{P}_2 of the solvent [3].

The orienting potential in equation (1) can be employed to describe the anisotropic interactions in the cholesteric phase too, by introducing a position dependent director field $\mathbf{n}(\mathbf{R})$, corresponding to a helical structure characterized by its handedness and pitch p , or by the wavevector \mathbf{q} of magnitude $q = 2\pi/p$ [5-7]. In the limit $q \rightarrow 0$ the orientational potential acting on a molecule in the laboratory frame with the Z axis along the local director at \mathbf{R} can be approximated by the following expression:

$$U(\Omega) = -k_B T \varepsilon \sum_m [T^{(2,m)*} - qQ^{(2,m)*}] \mathcal{D}_{0,m}^2(\Omega) \quad (6)$$

where $Q^{(2,m)}$ are irreducible spherical components of the second rank pseudo-tensor \mathbf{Q} called the helicity tensor (its diagonal elements describe the helicities of the molecular surface along the coordinate axes) and to be calculated by integration on the molecular surface as in equation (4)

$$\mathbf{Q} = \left(\frac{3}{8}\right)^{1/2} \int_S [\mathbf{s} \otimes (\mathbf{s} \times \mathbf{r}) + (\mathbf{s} \times \mathbf{r}) \otimes \mathbf{s}] dS \quad (7)$$

where \mathbf{r} is the vector position of the surface element dS in the molecular frame. The helical twisting power β of nematic solvents due to chiral solutes is obtained by minimization of the q -dependent free energy which includes a bulk elastic contribution and the chiral distortion term derived from the orientational average of equation (6) [5-7]

$$\beta = \frac{\mathcal{A} T: \mathbf{Q}}{2\pi K_{22} v_m} \quad (8)$$

where \mathcal{A} is the gas constant and T is the temperature, while K_{22} and v_m are the elastic constant and molar volume of the solvent, respectively. The chirality order parameter Q measures the chiral effects of the molecular surface and it is determined by both the orientational order matrix \mathbf{S} and the helicity tensor \mathbf{Q} according to the relation

$$Q = - \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{S}. \quad (9)$$

2.2. Computations based on the rolling sphere algorithm

Calculation of surface and helicity tensor components requires knowledge of the molecular structure,

which can be taken from experimental data or from computations such as energy minimizations using force field calculations (for the examples of the next section we have employed the semi-empirical method PM3 included in the GAMESS package [15]). Starting from the structure, a molecular surface can be defined in different ways. The easiest choice is that of the outer surface of an assembly of van der Waals spheres centred at the atom positions [3]. A more realistic definition is that of the surface enclosing the volume excluded to the solvent by such an ensemble. According to the rolling sphere algorithm proposed by Connolly [12, 13, 16], this is defined as the smooth outer surface contour generated by rolling a probe sphere, mimicking the solvent, over the van der Waals sphere assembly. This surface can be decomposed in pieces which in the original formulation of the algorithm [12] belong to three different classes: sphere fragments, concave quadrilaterals (torus fragments) and concave triangles. The three classes correspond to regions in which the probe touches one, two or three van der Waals spheres, respectively. However, the original algorithm cannot describe regions where the probe sphere comes into contact with more than three atoms, a situation which is not uncommon in flat systems like aromatic rings, because it tries to describe the surface as a set of spherical triangles, but it fails to handle properly a possible overlap of these triangles. Thus, we have modified the algorithm in such a way that it uses large n -edge concave polygons instead, so that handling triangle overlap is avoided. Throughout the paper, unless otherwise stated, the atomic van der Waals radii of [17] are employed as the standard for the calculations.

Once the pieces of analytical surface are defined, each of them is sliced down to strips [13]. Points are uniformly distributed, at a distance equal to the strip width, on the central line of each strip, which is then split further into spherical quadrilaterals. In this way a dense and irregular point set is generated. The surface can be made arbitrarily close to the analytical surface by increasing the number of surface elements. Each point i is defined by its coordinates in a molecular frame and associated with a quadrilateral characterized by its surface area S_i and its outer normal \mathbf{s}_i . With these ingredients the surface and helicity tensor components are calculated by summing over the elementary contributions, according to equations (3) and (7). Details of the computational derivation will not be discussed here, because they have already been reported [18].

The molecular surface obtained for a given probe radius can be visualized using the VRL software [19] in connection with the program MSMS vers. 2.3.1 [20], which computes the triangulated solvent accessible surface [16].

3. Results

Changes of the molecular surface lead to modifications of both principal directions and principal values of the orientational order matrix \mathbf{S} of the solute. In order to characterize in simple terms the effects of different determinations of the molecular surface, we shall confine the analysis mainly to solutes whose principal axes are determined by symmetry, so that only changes of the principal order parameters need be examined.

The anthracene molecule is the first solute we consider in order to analyse the dependence of the orientational order parameters on the molecular surface determination. In figure 1 the molecular surface of anthracene is drawn under two conditions: (i) by representing the non-overlapping parts of the van der Waals spheres centred on the atoms, and (ii) by using a rolling sphere of radius $R = 3 \text{ \AA}$. The first case is also the limit for a vanishing radius of the rolling sphere, $R = 0$. Clearly, the surface without any smoothing includes cavities or re-entrant parts which are not accessible to solvent molecules of realistic size. This is even more evident in alkyl chains (see figure 3 below). Only with the rolling sphere procedure can one derive a reasonable representation of the solute surface in contact with the solvent.

Figure 2 illustrates how the principal order parameters change with different determinations of the molecular surface for a fixed ordering strength $\epsilon = 0.05 \text{ \AA}^{-2}$ of the solvent. This value corresponds to typical ordering strengths of nematic phases, as shown in previous publications [3, 8]. Following [9], the principal axes

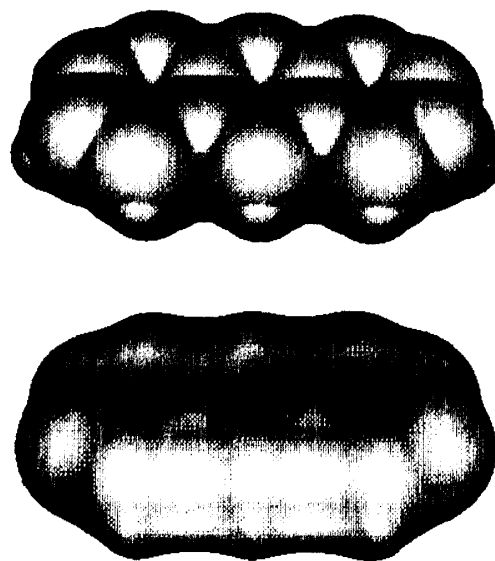


Figure 1. Anthracene surfaces generated with rolling sphere radii $R = 0$ (top) and $R = 3 \text{ \AA}$ (bottom).

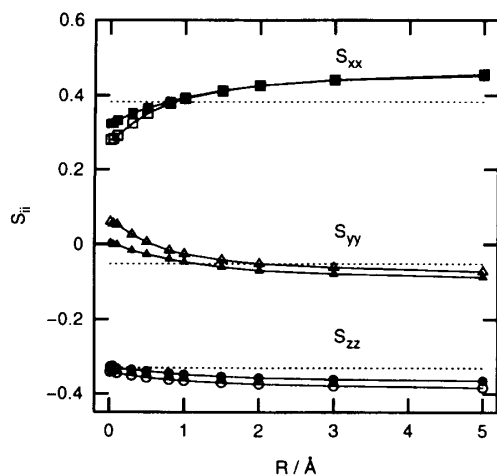


Figure 2. Orientational order parameters S_{ij} of anthracene as a function of the radius R of the rolling sphere for the fixed ordering strength $\nu = 0.05 \text{ \AA}^{-2}$ of the solvent. Filled symbols refer to the standard set of van der Waals radii [17], while open symbols describe the change due to the increase from 1.0 to 1.2 Å of the hydrogen van der Waals radius. The dotted lines are drawn to correspond with the order parameters calculated from the united atom representation of the surface without rolling sphere smoothing.

of \mathbf{S} are labelled by assigning the x direction to the molecular long axis, while the z direction is taken orthogonal to the molecular plane. Let us first discuss the dependence on the rolling sphere radius when the standard set of van der Waals radii is employed (filled symbols in figure 2). A significant dependence on R is evident only if one considers very small values of the rolling sphere radius in the range $0 \leq R \leq 1.5 \text{ \AA}$, which have to be considered unrealistic according to the estimates given in §1. On the contrary, the order parameters have a rather weak dependence on R when it is in the range $2.5 \text{ \AA} \leq R \leq 5 \text{ \AA}$ which is appropriate to typical nematic solvents. One can conclude that the orientational properties predicted by the surface model are substantially independent of the size of the rolling sphere, when this has a physically meaningful value.

In order to explain the decrease of order parameter by approaching the limit $R \rightarrow 0$, one should analyse the corresponding changes of the orientational distribution $\rho_s(\omega_s)$ of surface elements. For non-overlapping van der Waals spheres, the surface elements have an isotropic distribution $\rho_s = \text{constant}$. On the other hand, when anthracene is represented by a smooth surface, one obtains a highly anisotropic distribution of surface elements, which reflects the non-spherical shape of the overall molecule. By lowering the rolling sphere radius,

a more intricate surface is obtained with a decrease in the anisotropy of surface element distribution towards the limit of non-overlapping spheres. Correspondingly, the orientational potential (2) decreases in strength together with the orientational order parameters, since according to equation (4) the surface tensor mirrors the anisotropy of the surface element distribution. One should notice that the range of R with a significant change of order parameters has an upper bound of the order of the distance between adjacent atoms. In fact a rolling sphere of this size in contact with two or more van der Waals spheres of neighbouring atoms leads to a nearly planar contribution, and the major contributions to the anisotropy of $\rho_s(\omega_s)$ mainly derive from such a type of surface elements.

The choice of the van der Waals radius of hydrogen is somehow problematic since this is not considered as an intrinsic property of the atom, but depends also on the chemical surrounding. Thus, in [17] two distinct radii were introduced: 1.0 Å for hydrogens of aromatic groups, and 1.2 Å in alkyl chains. It is then important to assess the stability of the results with respect to changes of this parameter. The open symbols of figure 2 denote the results for anthracene when the hydrogen van der Waals radius for an alkyl chain is employed. In the absence of surface smoothing, this leads to significant modifications of order parameters (see in particular S_{yy}). On the contrary, rather small variations are found when a rolling sphere of physically acceptable size is employed. The stability of the orientational order parameters with respect to small changes of hydrogen van der Waals radius is another reason supporting the rolling sphere determination of the molecular surface.

In previous applications of the surface model without the rolling sphere smoothing [3, 5, 8], a united atom representation with a single sphere for CH, CH₂ and CH₃ groups was employed. This choice was justified for computational reasons, but also in an effort to provide in a simplified manner the molecular surface exposed to the solvent by collapsing the carbon and hydrogen spheres into a unique van der Waals sphere. When this method is applied to anthracene (dotted lines of figure 2), a recognizable but not exceedingly large reduction in the order parameters is recovered with respect to the more reasonable values calculated with rolling spheres of proper size. Larger changes are obtained by using separate van der Waals spheres for all atoms, hydrogen included, without surface smoothing (see the values for $R = 0$ in figure 2). Thus, if one does not intend to apply the rolling sphere smoothing because of its computational complexity, then the united atom representation should be preferred.

An important issue concerns the order parameters of alkyl chains which very often are constituents of

nematogenic molecules. In the past, different parameterizations were proposed to interpret the chain alignment in nematics on the basis of group contributions [21]. More realistic estimates are supplied by the surface model since it takes into account the overall shape of the molecule [3]. As a typical system we consider here *n*-heptane in the all-*trans*-conformation as shown in figure 3. Of course, the calculation of observable order parameters would require the average over all the conformations weighted by their populations [3, 8], but our interest is here confined specifically to the optimization of the molecular surface, and so only one conformer will be analysed.

Figure 4 illustrates the results of the same type of calculations previously reported for anthracene, by using the same value $\epsilon = 0.05 \text{ \AA}^{-2}$ for the solvent ordering strength. Also in this case the principal axes are fixed by the molecular symmetry (C_{2v}), the *z* direction being assigned to the molecular long axis, while the *y* direction is taken orthogonal to the plane of carbon atoms. Larger variations of the order parameters with the size *R* of the rolling sphere are obtained for *n*-heptane than for anthracene, but again the results are substantially independent of this parameter when confined to a physically meaningful range of *R*. It is also evident that by using the non-overlapping surfaces of the van der Waals spheres (i.e. the limit for $R \rightarrow 0$), one largely underestimates the order parameters. This effect is partially compensated by using the united atom representation (dotted lines in figure 4). In conclusion, the general

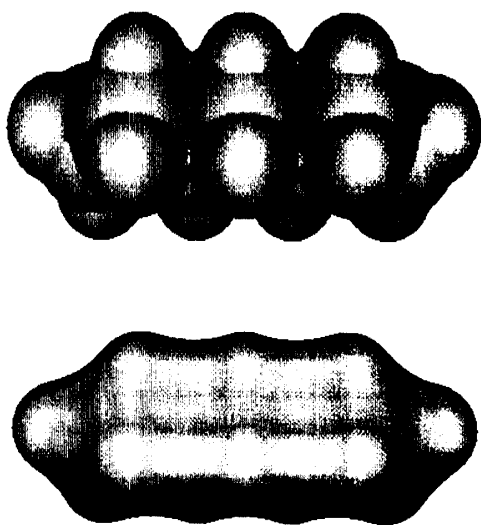


Figure 3. Surfaces of the *n*-heptane molecule in the all-*trans*-conformation for rolling sphere radii $R=0$ (top) and $R=3 \text{ \AA}$ (bottom).

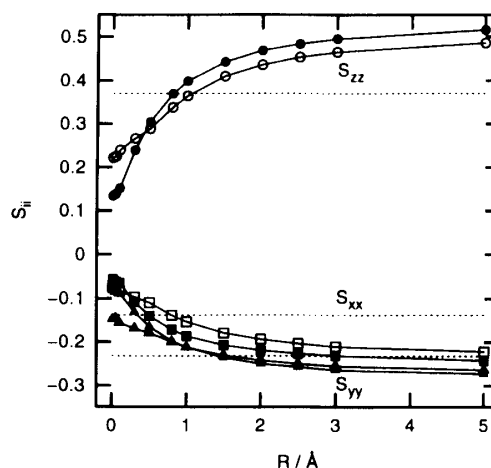


Figure 4. Orientational order parameters S_{ii} of all-*trans*-*n*-heptane as a function of the radius *R* of the rolling sphere under the same conditions as Fig. 2. The standard set of van der Waals radii [17] has been used for filled symbols, while for the open symbols the hydrogen van der Waals radius of the aliphatic hydrogens has been decreased from 1.2 to 1.0 Å. The dotted lines are drawn to correspond to the order parameters calculated from the united atom representation of the surface without rolling sphere smoothing.

trends found with anthracene appear even more clearly in alkyl chain systems. It should be emphasized that similar results are obtained for other conformers of *n*-heptane, or for other linear alkyl chains.

In order to make a comparison with experimental data, we shall employ the order parameters of anthracene and 9,10-dibromoanthracene dissolved in the ZLI-1167 liquid crystal, which are reported in [9, 22]. Since all the principal order parameters are available, the comparison is conveniently performed with the diagram of biaxiality $\langle D_{02}^2 \rangle = (S_{xx} - S_{yy})/\sqrt{6}$ as a function of the order parameter $\langle D_{00}^2 \rangle = S_{zz}$ along the chosen *z* direction, since this allows the elimination of the parameter ϵ for the solvent ordering strength (each value of ϵ corresponds to a unique point in this type of diagram). The experimental values and the theoretical results obtained with a rolling sphere of radius $R=3 \text{ \AA}$ are reported in figure 5 for anthracene and in figure 6 for 9,10-dibromoanthracene. For a meaningful comparison with the theoretical results, one should take into account that the surface model is based on a simplified treatment of solute-solvent interaction. Very accurate predictions are certainly beyond the possibilities of the model which is aimed in the first instance at providing estimates easily derivable on the basis of the molecular structure. In this framework, the predictions for anthracene might be considered even

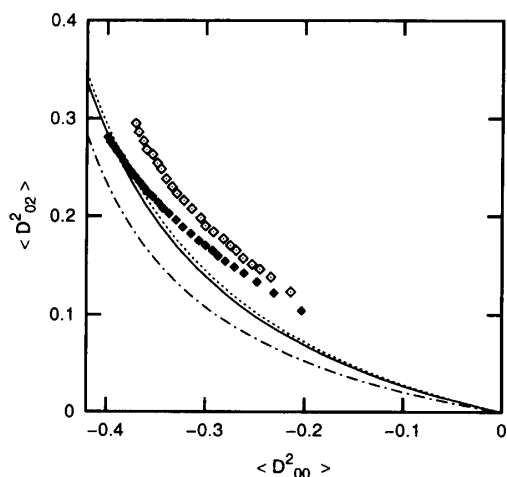


Figure 5. Biaxiality order parameter $\langle D_{02}^2 \rangle$ as function of $\langle D_{00}^2 \rangle$ for anthracene. Open and filled symbols represent experimental data from ^{13}C NMR [9] and D NMR [22], respectively. The lines denote the surface model results with rolling sphere radius $R = 3 \text{ \AA}$ (continuous line), $R = 0 \text{ \AA}$ (dot-dashed line), and with the united atom representation without rolling sphere smoothing (dotted line).

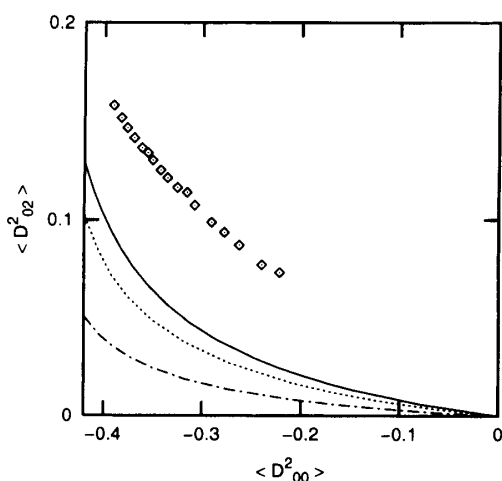


Figure 6. Biaxiality order parameter $\langle D_{02}^2 \rangle$ plotted as a function of $\langle D_{00}^2 \rangle$ for 9,10-dibromoanthracene. The symbols represent experimental data from ^{13}C NMR [9], while the lines denote the surface model results under the same conditions as Figure 5.

more accurate than expected. Much larger deviations emerge with dibromoanthracene. Even if they could be attributed to the intrinsic limits of the model, we conjecture a specific electrostatic origin for them. The substitution of a hydrogen by a bromine gives rise to a

local electric dipole along the C-Br bond which strongly interacts with a polar solvent such as ZLI-1167 containing a mixture of cyanobiphenyls. Evidence of significant electrostatic contributions to the orientational potential has been found by Chandrakumar and Burnell in the case of 1,3,5-trichlorobenzene by comparing the temperature dependence of its orientational order parameters in nematic solvents with different dielectric properties (see figure 2 in [23]). To model such an effect within a continuum representation of the solvent, one should describe the coupling of the solute charge distribution (possibly by taking into account also the solute polarizability) with the solvent polarization, which can modify the orientational distribution if the dielectric tensor is anisotropic. Calculations of this type have been implemented by Tomasi and coworkers in the framework of the quantum mechanical treatment of molecular properties [24]. They have found a significant orientational dependence for the electrostatic part of the solvation free energy in the case of dipolar solutes in cyanobiphenyl solvents. In principle the same method can be applied with our surface model by decomposing the mean field potential in the part of equation (1) due to short range interactions scaled by the contact surface with the solvent, and the contribution deriving from the solvent polarization [25].

In figures 5 and 6, besides the results obtained with the rolling sphere method, the order parameters calculated from the non-overlapping surface of van der Waals spheres are also reported for the sake of comparison. If one chooses the latter method as a simpler algorithm for the surface determination, then the united atom representation should be preferred to the all-atom representation, because it leads to estimates closer to the rolling sphere method and also to the experimental results.

Liquid crystal mixtures with an isotropic dielectric tensor would be the optimal nematic solvents for the assessment of the surface model without electrostatic contributions. We are not aware of measurements in these specific conditions. Somewhat close systems are the 'zero-electric field gradient (EFG)-mixtures' selected by Burnell and coworkers on the basis of vanishing NMR splittings of dideuterium D_2 solute [26]. If surface effects are neglected for such a small solute, all the orientational effects can be attributed to the coupling between the molecular quadrupolar moment and the induced polarization of the solvent considered as a continuum. Correspondingly the absence of orientational order in the solute D_2 as detected from NMR splittings might be attributed to a negligible dielectric anisotropy of the solvent. This justifies the neglect of orientational effects due to electrostatic interactions in 'zero-EFG-mixtures'. In figure 7 we have reported the orientational

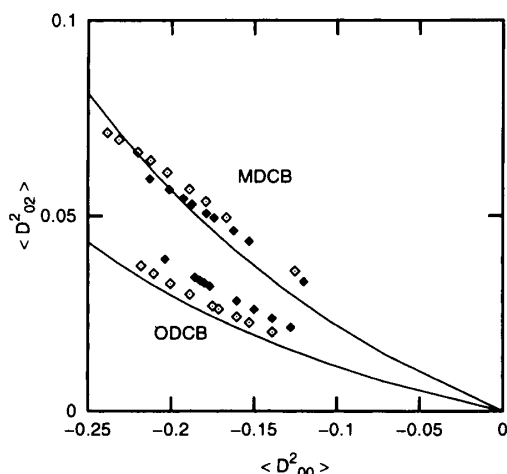


Figure 7. Biaxiality order parameter $\langle D_{02}^2 \rangle$ plotted as a function of $\langle D_{00}^2 \rangle$ for *ortho*-dichlorobenzene (ODCB) and *meta*-dichlorobenzene (MDCB). Open and filled squares denote experimental values reported in [23] for two 'zero-EFG-mixtures'. The continuous lines represent the surface model results for a rolling sphere radius of 3 Å.

order parameters taken from [23] for two solutes, *ortho*-dichlorobenzene (ODCB) and *meta*-dichlorobenzene (MDCB), in two 'zero-EFG-mixtures', together with the corresponding theoretical results from the surface model with a rolling sphere of 3 Å radius (the same axis labelling of [23] has been adopted). Deviations from the experimental results are much smaller than those displayed in figure 6 for 9,10-dibromoanthracene in a cyanobiphenyl solvent, in spite of the presence of strongly polar bonds between carbon-halogen atoms in both cases. On the other hand, the relative deviations in figure 7 are of the same order of magnitude as those found for anthracene (see figure 5), that is a molecule without strongly polarized bonds. This confirms that orientational effects of electrostatic interactions are minimized in 'zero-EFG-mixtures', and that they may generate significant contributions in cyanobiphenyl solvents. In [23] (see figure 3 therein) Chandrakumar and Burnell have analyzed the same data for ODCB and MDCB according to their one-parameter model [1] with an agreement comparable to that of figure 7. Also their model accounts for the short range interactions between solute and solvent, but by employing a completely different method based on the surface projections orthogonal to the director. On the other hand, it has been shown in [25b] that the results of such a model are roughly equivalent to those of the surface model in the limit of an infinite radius of the rolling sphere, and this explains why the two models

lead to a comparable agreement with experimental data. It should be mentioned that Burnell and coworkers [1] have improved their models, but at the cost of incrementing the number of parameters for the solvent to be optimized.

Finally we examine the influence of the rolling sphere determination of the molecular surface on the chirality order parameter defined by equation (9). The binaphthyl molecule has been chosen as a model system by computing the chirality order parameter $Q(\vartheta)$ as a function of the torsional angle ϑ between the two molecular planes (see the inset of figure 8). Actual observations of chirality effects (i.e. induced cholesteric phases with a measurable pitch) need to constrain the torsional angle ϑ by inserting rigid bridge groups between the two naphthyl moieties [27, 28]. In figure 8 we have represented the ϑ -dependent chirality order parameter obtained from the surface model with several values of the rolling sphere radius R for a fixed ordering strength of the solvent $\varepsilon = 0.05 \text{ \AA}^{-2}$. Clearly, changes of the Q order parameter are not confined to the range of low R values, but they extend also to the domain of physically acceptable values of R . For instance, the change of R from 3 to 5 Å leads to an average 30% reduction of Q . This suggests that not only the ordering strength ε of the nematic solvent, but also the shape of its molecules, as taken into account by the radius R of the rolling sphere, has a role in probing the chirality of the solute.

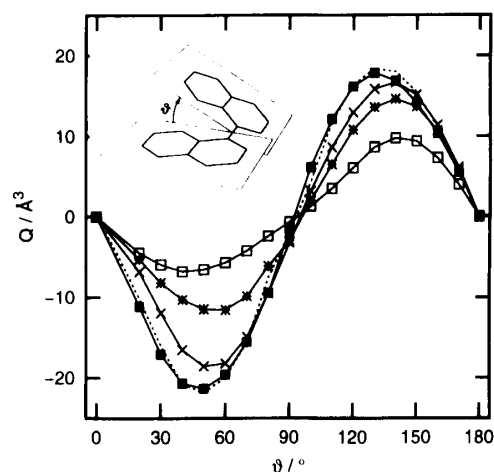


Figure 8. Chirality order parameter Q of P-binaphthyl plotted as a function of the dihedral angle between the naphthyl moieties, for the following values of the rolling sphere radius: $R = 0$ (filled squares), $R = 1 \text{ \AA}$ (crosses), $R = 3 \text{ \AA}$ (asterisks) and $R = 5 \text{ \AA}$ (open squares). The results obtained from the united atom representation without rolling sphere smoothing are denoted by the dotted line.

As shown in a previous work [7], the balance of different components of \mathbf{S} and \mathbf{Q} tensors with opposite sign has a critical role in determining the value of the chirality order parameter. This prevents a direct and simple explanation of the R -dependence of Q by disentangling the contribution of the two tensors. However, the general trend can be easily understood by considering an infinite chain molecule in a helical structure with periodicity length λ . A sphere probing its surface would not recognize the helical structure (and also therefore its chirality) if its radius R is much larger than λ . Only for $R \lesssim \lambda$ can the helicity of the chain be effectively probed by the sphere, with larger chirality effects arising by lowering R because of the inclusion of contributions at shorter scale lengths. A similar behaviour is expected for binaphthyl molecules since they can be considered as part of a larger helical structure. As a matter of fact, a further decrease of chirality order parameters shown in figure 8 is obtained by using radii R greater than 5 \AA . However, as emphasized in the introduction, these values have to be considered unrealistic by taking into account that the rolling sphere radius should be identified with the average curvature of solvent molecules, as a measure of their capability to probe by contact the cavities and the foldings of the solute surface. Even for large nematogens like cyanobiphenyls with long alkyl chains, it is justified to assume a radius $R \simeq 3 \text{ \AA}$ corresponding to the typical dimensions of the phenyl ring considered as the molecular segment in contact with the solute surface.

A direct comparison between chirality order parameter and experimental twisting power according to equation (8) requires knowledge of the solvent elastic constant K_{22} , besides the ordering strength parameter e . Previous evaluations based on the united atom representation without rolling sphere smoothing have shown that the surface model predicts the correct order of magnitude of the twisting power [5-7]. The present calculations do not modify such a conclusion, because the surface smoothing with a realistic radius $R = 3 \text{ \AA}$ of the rolling sphere decreases at most by 50% the results obtained with the united atom representation (dotted line in figure 8). It is clear, however, that the shape of the solvent molecules, as taken into account by the radius R of the rolling sphere, has a crucial role in the precise determination of Q and of the solute twisting power. In order to eliminate the dependence on the solvent properties, one can analyse the ratio of twisting powers of structurally similar compounds in the same nematic liquid crystal, as in [7, 28]. In this case the size of the rolling sphere should play a secondary role, since the data of figure 8 show that the increase of R has proportionally the same effect on Q at the different twist angles, which can be associated to distinct rigid solutes.

4. Conclusions

The solute surface exposed to solvent molecules is the basic ingredient of the surface ordering model of a solute in nematics. The rolling sphere method appears to be the natural way of determining such a surface since it eliminates from the atomic van der Waals sphere representation of a molecule, the small size cavities which are inaccessible to the solvent. This procedure, however, introduces the rolling sphere radius as a new parameter characterizing the solvent. Reasonable estimates of its values can be determined by identifying it with the average curvature of the surface of solvent molecules. On the other hand, calculations for typical molecular systems show that the orientational order parameters are substantially independent of the rolling sphere radius when confined to a physically plausible range. A rather different behaviour is displayed by the chirality order parameter for the cholesteric pitch. A sensible dependence on the rolling sphere radius is found in this case, and this points out the important role of the solvent molecular shape in the chirality recognition of a solute. Accurate descriptions of this effect would require a more general treatment of the orientational order in a nematic solvent by taking explicitly into account the specific shape of its molecules, as done by Terzis *et al.* within a hard-body representation of molecular interactions [2].

A fair agreement is found in the comparison with experimental order parameters only in the absence of orientational effects due to electrostatic interactions between polar groups and a solvent with anisotropic dielectric properties. Actually, the surface model is suitable to account for the orientational effects of short range interactions only. In the presence of relevant electrostatic contributions, the mean field potential should include the orientational effects due to the anisotropic polarization of the solvent [25]. Alternatively, one can choose solvents like 'zero-EFG-mixtures' [23], which minimize the orientational effects of electrostatic interactions.

In conclusion the rolling sphere determination of the molecular surface should be considered as the standard method for the implementation of the surface ordering model.

This work has been supported by the HCM Project N. 930282 of the European Community, and in part by MURST and by CNR through its Centro Studi Stati Molecolari.

References

- [1] (a) VAN DER EST, A. J., KOK, M. Y., and BURNELL, E. E., 1987, *Mol. Phys.*, **60**, 397; (b) ZIMMERMAN, D. S., and BURNELL, E. E., 1990, *Mol. Phys.*, **69**, 1059; (c) ZIMMERMAN, D. S., and BURNELL, E. E., 1993, *Mol. Phys.*, **78**, 687.

- [2] TERZIS, A. F., POON, C.-D., SAMULSKI, E. T., LUZ, Z., POUPKO, R., ZIMMERMANN, H., MULLER, K., TORIUMI, H., and PHOTINOS, D. J., 1996, *J. Am. chem. Soc.*, **118**, 2226.
- [3] FERRARINI, A., MORO, G. J., NORDIO, P. L., and LUCKHURST, G. R., 1992, *Mol. Phys.*, **77**, 1.
- [4] (a) RAPINI, A., and PAPOULAR, M., 1969, *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **30 C 4**, 54; (b) JEROME, J., 1991, *Rep. Prog. Phys.*, **54**, 391.
- [5] FERRARINI, A., MORO, G. J., and NORDIO, P. L., 1995, *Liq. Cryst.*, **19**, 397.
- [6] FERRARINI, A., MORO, G. J., and NORDIO, P. L., 1996, *Phys. Rev. E*, **53**, 681.
- [7] FERRARINI, A., MORO, G. J., and NORDIO, P. L., 1996, *Mol. Phys.*, **87**, 485.
- [8] FERRARINI, A., LUCKHURST, G. R., NORDIO, P. L., and ROSKILLY, S. I., 1994, *J. chem. Phys.*, **100**, 1460.
- [9] TARRONI, R., and ZANNONI, C., 1996, *J. phys. Chem.*, **100**, 17157.
- [10] BRUNE, B., and KIM, S., 1993, *Proc. natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 3835.
- [11] HONIG, B., and NICHOLLS, A., 1995, *Science*, **268**, 1144.
- [12] CONNOLLY, M. L., 1983, *Science*, **221**, 709.
- [13] CONNOLLY, M. L., 1983, *J. appl. Cryst.*, **16**, 548.
- [14] EISENHABER, F., and ARGOS, P., 1993, *J. comp. Chem.*, **14**, 1272.
- [15] SCHMIDT, M. W., BALRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S. T., GORDON, M. S., JENSEN, J. H., KOSEKI, S., MATSUNAGA, N., NGUYEN, K. A., SU, S. J., WINDUS, T. L., DUPUIS, M., and MONTGOMERY, J. A., 1993, *J. comput. Chem.*, **14**, 1347.
- [16] CONNOLLY, M. L., 1985, *J. appl. Crystallogr.*, **18**, 499.
- [17] BONDI, A., 1964, *J. phys. Chem.*, **68**, 441.
- [18] FELTRE, L., FERRARINI, A., PACCHIELE, F., and NORDIO, P. L., 1996, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **290**, 109.
- [19] Information is available at the Web address, <http://www.iicm.edu/vrweb>.
- [20] (a) SANNER, M. F., OLSON, A. J., and SPEHNER, J.-C., 1995, in Proceedings of the 11th ACM Symposium on Computational Geometry, C6-C7; (b) SANNER, M. F., SPEHNER, J.-C., and OLSON, A. J., 1996, *Biopolymers*, **38**, 305.
- [21] (a) MARCELJA, S., 1973, *J. chem. Phys.*, **69**, 3599; (b) EMSLEY, J. W., LUCKHURST, G. R., and STOKLEY, C. P., 1982, *Proc. r. Soc. Lond. A*, **381**, 117; (c) PHOTINOS, D. J., SAMULSKI, E. T., and TORIUMI, H., 1990, *J. phys. Chem.*, **94**, 4688, 4694.
- [22] EMSLEY, J. W., HASHIM, R., LUCKHURST, G. R., and SHILSTONE, G. M., 1986, *Liq. Cryst.*, **1**, 437.
- [23] CHANDRAKUMAR, T., and BURNELL, E. E., 1997, *Mol. Phys.*, **90**, 303.
- [24] (a) MANNUCCI, B., COSSI, M., and TOMASI, J., 1995, *J. chem. Phys.*, **102**, 6837; (b) MANNUCCI, B., COSSI, M., and TOMASI, J., 1996, *J. phys. Chem.*, **100**, 1807.
- [25] (a) FERRARINI, A., POLIMENO, A., and NORDIO, P. L., 1993, *Liq. Cryst.*, **14**, 169; (b) CELEBRE, G., DE LUCA, G., and FERRARINI, A., 1997, *Mol. Phys.*, **92**, 1039.
- [26] (a) PATEY, G. N., BURNELL, E. E., SNIJDERS, J. G., and DE LANGE, C. A., 1983, *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 271; (b) BARKER, P. B., VAN DER EST, A. J., BURNELL, E. E., PATEY, G. N., DE LANGE, C. A., and SNIJDERS, J. G., 1984, *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 426.
- [27] (a) GOTTARELLI, G., HIBERT, M., SAMORI, B., SOLLADIÉ, G., SPADA, G. P., and ZIMMERMANN, R., 1993, *J. Am. chem. Soc.*, **105**, 7318; (b) GOTTARELLI, G., and SPADA, G. P., 1985, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **123**, 377.
- [28] FERRARINI, A., NORDIO, P. L., SHIBAEV, P. V., and SHIBAEV, V. P., 1997, *Liq. Cryst.*, **24**, 219.

C Lebenslauf

Name	Folkert Janssen	
Familiestand	ledig	
Staatsangehörigkeit	deutsch	
geboren	20. Mai 1967	in Ziegenhain
Schulbildung	1973 - 1977	Grundschule Heiderhof, Bonn
	1977 - 1983	Hauptschule Pennefeld, Bonn
		Realschule Pennefeld, Bonn
		Hauptschule Waldbreitbach
	1983	Hauptschulabschluß
	1983 - 1987	Aufbaugymnasium Montabaur
	1984	Mittlere Reife
	1987	Abitur
Wehrdienst	1987 -1988	NschKp 150, Rennerod
Universitäre Ausbildung	1988 - 1994	Studium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
	1994	Abschluß als Diplom-Chemiker
	1994 - 1996	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im
	1997 - 1999	AK Kuball, Universität Kaiserslautern
	1996 - 1997	Auslandsaufenthalt AK Nordio, Università di Padova