

Dissertation

**Molekulardynamische Simulation  
smektischer chiraler  
Flüssigkristallphasen**

von  
Frank Rudolf Schmauder  
aus Freising

zu Erlangung des Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

genehmigt durch den Fachbereich Chemie  
der Universität Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung: 3.11.2003

Referent: Prof. A. Geiger  
Korreferent: Prof. R. Winter



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>9</b>
2.1	Smektische Phasen . . . . .	9
2.1.1	Struktur von SmA und SmC . . . . .	9
2.2	SmC-Phasen chiraler Moleküle: Ferroelektrische Flüssigkristalle . . . . .	11
2.2.1	Symmetrie und Ursprung der spontanen Polarisierung . . . . .	12
2.2.2	Polarisierung und Tiltwinkel . . . . .	12
2.3	Antiferroelektrische Phasen . . . . .	13
2.3.1	Entwicklung . . . . .	13
2.3.2	Antiklinische Phasen . . . . .	14
2.3.3	Biphenylcarboxylate . . . . .	15
2.3.4	Molekularer Ursprung . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>19</b>
3.1	Ab-initio-Methoden . . . . .	19
3.2	Zur Technik der MD-Simulation . . . . .	25
3.2.1	Potenzialfunktionen . . . . .	25
3.2.2	Die kurzreichweitige Wechselwirkung . . . . .	25
3.2.3	Die langreichweitige Wechselwirkung . . . . .	26
3.3	Molekulare Dynamik . . . . .	28
3.3.1	Integration der Bewegungsgleichung . . . . .	29
3.3.2	Anfangsbedingungen . . . . .	30
3.4	Thermodynamik . . . . .	30
3.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	30
3.4.2	Andere Ensembles . . . . .	31
3.4.3	Das Simulationspaket Moscito . . . . .	32
3.5	Parametrisierung . . . . .	34
3.5.1	Intermolekulare Wechselwirkungen . . . . .	35
3.5.2	Intramolekulare Wechselwirkungen . . . . .	37
3.5.3	Anmerkungen zum verwendeten Kraftfeld . . . . .	41
3.5.4	Implementierung . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Frei schwebende Filme</b>	<b>47</b>
4.1	Experimentelles . . . . .	47
4.2	Simulation frei schwebender Filme . . . . .	47

4.2.1	Charakterisierung . . . . .	49
4.2.2	Verteilung des Tiltwinkels . . . . .	50
4.2.3	Dichteprofile: Schwerpunktsverteilung und Massendichte . . . . .	51
4.3	Resumme . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Systeme mit periodischer Schichtstruktur</b>	<b>55</b>
5.1	Synklinische Tieftemperaturphase (SmX) . . . . .	56
5.1.1	Schichtabstand und Tilt . . . . .	56
5.1.2	Vergleich mit der Kristallstruktur . . . . .	57
5.1.3	Entstehung eines Tilts . . . . .	58
5.2	SmC <sub>A</sub> und SmC . . . . .	59
5.2.1	Smektische Ordnungsparameter . . . . .	60
5.2.2	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen . . . . .	61
5.3	Strukturierung der Schichten . . . . .	63
5.3.1	Parallele und antiparallele Paare . . . . .	63
5.3.2	Sauerstoffabstände . . . . .	65
5.4	Lokale Ordnung in den Alkylketten . . . . .	66
5.4.1	Experimentelle Situation . . . . .	66
5.4.2	C-C-Ordnungsparameter . . . . .	66
5.5	Molekular aufgelöster Tilt . . . . .	68
5.5.1	Orientierung einzelner Molekülfragmente . . . . .	68
5.5.2	Konformationen der Alkylketten . . . . .	70
5.6	Resumme . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Dynamik</b>	<b>75</b>
6.1	Normalmoden . . . . .	75
6.1.1	Berechnung . . . . .	75
6.1.2	Zuordnung . . . . .	76
6.2	Autokorrelation der Geschwindigkeiten . . . . .	78
6.2.1	Berechnung . . . . .	78
6.2.2	Spektrum . . . . .	79
6.3	Betrachtungen zum Dipolmoment . . . . .	82
6.3.1	Ab-initio Berechnung an einem Modellfragment . . . . .	82
6.3.2	Dipolmoment des Gesamtmoleküls . . . . .	83
6.4	Diffusion und Rotation . . . . .	86
6.4.1	Diffusion . . . . .	86
6.4.2	Orientierdynamik . . . . .	89
6.4.3	Resumme . . . . .	91
<b>7</b>	<b>Polare Eigenschaften und Struktur</b>	<b>95</b>
7.1	Grundlagen . . . . .	95
7.1.1	Makroskopische Polarisierung . . . . .	95
7.1.2	Nanoskopische Details . . . . .	96

7.2	Makroskopische Polarisation . . . . .	100
7.2.1	Betrag und Richtung der Polarisation . . . . .	100
7.2.2	Enantiomereffekt: $\text{SmC}_A(360\text{K}, \text{R})$ und $\text{SmC}_A(375\text{K}, \text{S})$ . . . . .	101
7.2.3	Tilt und Polarisation . . . . .	104
7.3	Ursachen der Polarisation . . . . .	106
7.3.1	Orientierungskorrelation . . . . .	106
7.3.2	Winkelverteilungen . . . . .	108
7.3.3	Polarisationsprofile . . . . .	112
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Potenzialparameter</b>	<b>123</b>
<b>B</b>	<b>FSF-Simulationen</b>	<b>131</b>
<b>C</b>	<b>Profile</b>	<b>135</b>
<b>D</b>	<b>Systeme mit periodischer Schichtstruktur (Bulk)</b>	<b>137</b>
D.1	Synklinische Tieftemperaturphasen . . . . .	137
D.2	$\text{SmC}_A$ und $\text{SmC}$ . . . . .	140
<b>E</b>	<b>Dynamik</b>	<b>143</b>
E.1	Diffusion . . . . .	143
E.2	Reorientierung . . . . .	145
<b>F</b>	<b>Polare Eigenschaften und Struktur</b>	<b>147</b>
F.1	Charakterisierung der beiden Enantiomere . . . . .	147
F.2	Orientierungskorrelation . . . . .	149
F.3	Profile der Polarisation . . . . .	150
F.4	Polare Bindungsordnung . . . . .	152
F.5	Polarisation in der Tiltenebene . . . . .	154
F.6	Orientierungsverteilung im Koordinatensystem des Schichtdirektors . . . . .	155
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>



# 1 Einleitung

Initially all scientific discoveries are considered to be either wrong, or not new or . . . trivial.

---

*(Good old practise)*

„Liquid crystals are beautiful and mysterious“, mit diesen Worten beginnt Nobelpreisträger P. G. de Gennes das Vorwort in seinem Buch „The Physics of Liquid Crystals“. [1]. „Computersimulations of Liquid Crystals are beautiful and mysterious as well“ muss die Feststellung bald lauten, denn nur wenige Techniken eröffnen so klar eine molekulare Sichtweise auf Mesophasen, die in De Gennes’ Buch kaum vertreten ist.

Flüssigkristalle, eine Zustandsform der Materie zwischen dem kristallinen Festkörper und der isotropen Flüssigkeit, stellen gleichzeitig eine Herausforderung an die Grundlagenforschung wie an die angewandte Forschung dar. Ihre reichhaltige Phasenvielfalt, die aus dem Wechselspiel zwischen der Fluidität einer flüssigen Phase und der Tendenz zur Selbstorganisation resultiert, spielt eine wichtige Rolle in der Beschreibung biologischer Systeme wie Zellmembranen oder beim Entwurf technischer Anwendungen wie elektro-optischen Anzeigegeräten (LC-Displays, LCDs).

So lässt sich eine Zellmembran experimentell nur sehr schwer untersuchen, da z.B. für NMR-Messungen die Materialmenge nicht ausreicht. Hier ist man auf lyotrope Modellsysteme angewiesen, deren lamellare Struktur eine Analogie zu Membranen vorweisen sollte. Auf diesem Feld eröffnet die Computersimulation gerade ganz neue Wege [2, 3]. In diesen Zusammenhang gehören auch Reinigungsmittel (Detergenzien) und Mikroemulsionen, deren Wirksamkeit bzw. Stabilität von industriellem Interesse ist.

Obwohl eine gezielte Synthese dieser Materialien und ihre technologische Verwendbarkeit notwendigerweise stark verknüpft sind, weiß man über den molekularen Ursprung der makroskopischen Eigenschaften noch wenig, da die flüssigkristallinen Eigenschaften stark von Feinheiten der molekularen Architektur abhängen. Die rasche Entwicklung sowohl der Leistungsfähigkeit von Computern als auch der Effizienz der Algorithmen ermöglichen Monte-Carlo- und Molekulardynamiksimulationen zur Untersuchung von realistischen molekularen Modellen und damit der Mikrostruktur von Flüssigkristallen.<sup>1</sup> Da atomistische Simulationen ihre ganz eigenen technischen Herausforderungen mit sich bringen [4], ist die Anzahl an atomistischen Simulationen thermotroper Flüssigkristalle noch überschaubar [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Da-

---

<sup>1</sup>Demgegenüber werden häufig vereinfachte anisotrope Wechselwirkungspotenziale vom Gay-Berne-Typ verwendet [4, 5, 6].

bei handelt es sich um sehr unterschiedliche Arbeiten, die alle einen gewissen Anspruch an „chemischer Realität“ zu verwirklichen suchen. Die ersten atomistischen Simulationen [7, 8, 9, 10, 11, 12] waren von einer Gesamtdauer von weniger als 100 ps, viel zu kurz, um selbst ein kleines System zu equilibrieren. Die nachfolgenden Arbeiten konzentrierten sich auf eine Weiterentwicklung der Wechselwirkungsmodelle und die Simulation größere Systeme über längere Zeiten.

Eine zentrale Schwierigkeit der quantitativen Modellierung von Flüssigkristallphasen liegt in der Güte, mit der die molekulare Wechselwirkung beschrieben wird. Diese Arbeit verwendet daher einigen Raum, um den Weg zu einem realistischen Modell aufzuzeigen. Dazu ist es notwendig, gut untersuchte Systeme zur Simulation heranzuziehen, um mit quantitativen Voraussagen das Modell für den Flüssigkristall zu testen.

Diese Arbeit versucht, aus dem Spektrum der thermotropen Phasen, die ihre Struktur auf Grund von Temperatur (und Druck) ändern, chirale smektische Phasen molekulardynamisch zu simulieren. Dieses Vorhaben hat bisher nur wenige Vorbilder [17, 7, 16]. In der kürzlich erschienenen Arbeit [18] werden Daten aus MD-Simulationen mit dem Infrarotdichroismus der smektischen Phasen von MHPOBC (s. u.) verglichen. Auf die Ergebnisse wird besonders in Kap. 5 dieser Arbeit Bezug genommen.

MHPOBC (4-(Methylheptyloxycarbonyl)-phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylat,  $C_8H_{17}O-Ph-Ph-COO-Ph-COO-CH(CH_3)C_6H_{13}$ ) war die erste Substanz (1989), die auf Grund einer Symmetrierniedrigung der smektischen Phase nicht nur ferroelektrisches, sondern auch antiferroelektrisches Verhalten zeigte. Schon die ferroelektrischen Flüssigkristalle („liquid crystals“, LC) haben seit ihrer Vorhersage und Entdeckung durch Meyer [19] ein reges Interesse erfahren, da ihre elektro-optischen Antwortzeiten verglichen mit nematischen Phasen wesentlich kürzer sind. Diese Eigenschaft und der größere Sichtwinkel sprechen für ihren Einsatz in LC-Displays und optischen Modulatoren.

Der Aufbau der Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst werden smektische Flüssigkristalle in den Kontext der anderen thermotropen Phasen gestellt. Die Folge molekularer Chiralität wird beschrieben, die Untersuchung der Substanz MHPOBC motiviert. Kap. 3 widmet sich der verwendeten Methode: Ab-initio-Rechnungen kombiniert mit klassischer molekulardynamischer Simulation. Die experimentell mit großem Erfolg untersuchten frei schwebenden Filme smektischer Phasen bilden im weiteren ebenfalls einen Ansatz in der Simulation (Kap. 4). Die in der Simulation erhaltenen Phasen werden in Kap. 4 mit experimentellen Daten verglichen und ihre molekulare Struktur wird beschrieben. Die dynamischen Prozesse wie Translation, Rotation sowie Schwingungsmoden werden in Kap. 6 analysiert. Die Arbeit schließt in Kap. 7 mit der Betrachtung der polaren Effekte, die in der spontanen Polarisierung zum Ausdruck kommen. Die relative Stabilität der ferro- und antiferroelektrischen Phasen wird in einem molekularen Bild diskutiert.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Smektische Phasen

Im Gegensatz zu isotropen Flüssigkeiten zeichnet sich der flüssigkristalline Zustand durch eine Anisotropie in der Orientierung der konstituierenden Moleküle und bzw. oder durch eine Positionsordnung in mindestens einer Raumdimension. In der smektischen Phase liegen wie in der nematischen stäbchenförmige Moleküle mit einer Orientierungsordnung vor: Die Moleküle richten sich mit ihrer Längsachse entlang eines Direktors  $\mathbf{n}$  aus. Zusätzlich kommt es in der smektischen Phase aber noch zu einer Positionsordnung in mindestens einer Dimension. Man spricht dann von einer Dichtewelle mit einer Periodizität von etwa einer Moleküllänge oder von einer Anordnung der Moleküle in Schichten. Es können verschiedenen Orientierungen zwischen dem Wellenvektor der Dichtewelle bzw. Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  auftreten, der die Orientierung der Moleküle einer Schicht beschreibt: In orthogonalen smektischen Phasen sind  $\mathbf{z}$  und  $\mathbf{n}$  parallel zueinander, in gekippten smektischen Phasen ist  $\mathbf{n}$  gegenüber  $\mathbf{z}$  um einen bestimmten Winkel  $\theta$  gekippt („Tiltwinkel“).

Während sich in nematischen Phasen die Anisotropie auf die Orientierung beschränkt, führt eine zusätzliche Positionsordnung zu einer derartigen Phasenvielfalt, dass eine Bezeichnung wie „smektisch“<sup>1</sup> allein nicht mehr ausreicht. Bislang wurde folgende Klassifizierung vorgenommen (Abb. 2.1) [21]:

**SmA/SmC** 2-dimensionale Flüssigkeiten mit bzw. ohne Tilt der Moleküle

**hexatisch** Es gibt eine hexagonale Nahordnung innerhalb der Schicht, deren Beschreibung auf die Theorie des Schmelzens in zwei Dimensionen zurückgeht. Die orthogonale Variante heißt  $\text{SmB}_{\text{hex}}$ , die beiden möglichen gekippten lauten  $\text{SmI}$ ,  $\text{SmF}$ . Sie unterscheiden sich anhand der Kipprichtung in Bezug auf die Hexagonkanten.

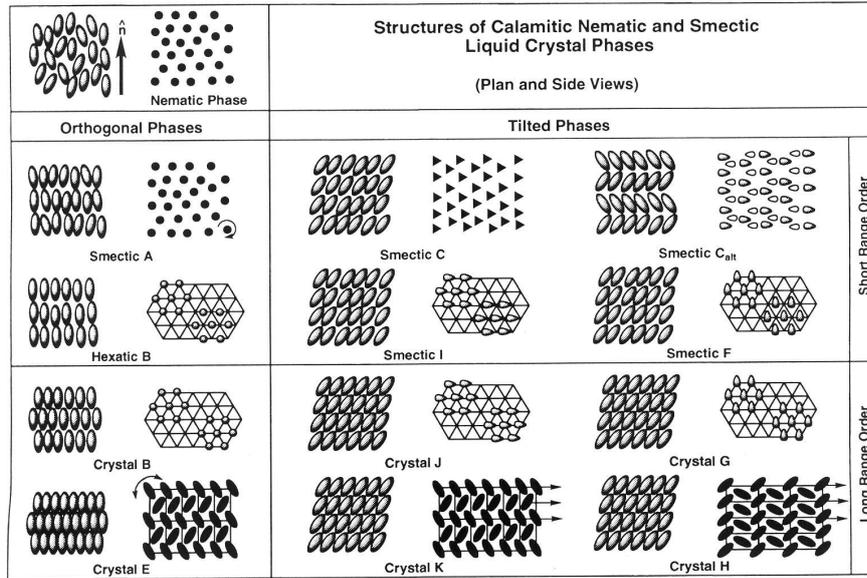
**kristallin** Hier liegt eine vollständige Positions- und Orientierungsfernordnung vor. Der Ausdruck ‘flüssigkristallin’ trifft genau betrachtet nicht mehr zu. Allerdings liegen die Moleküle selbst auf ihren Plätzen relativ unbestimmt vor: Die Orientierung um ihre lange bzw. kurze Achse ist verschieden. Die Phasenvielfalt ist sehr groß ( $\text{SmB}$ ,  $\text{SmJ}$ ,  $\text{SmE}$ ...).

#### 2.1.1 Struktur von SmA und SmC

SmA-Phasen (orthogonal) und SmC-Phasen sind diejenigen Phasen mit der geringsten Ordnung. Die Schichtstruktur ist durch eine eindimensionale Dichtewelle gekennzeichnet.

---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung „smektisch“ ist auf die seifenartige Konsistenz zurückzuführen, die ihren Ursprung letztlich in der Schichtstruktur hat.



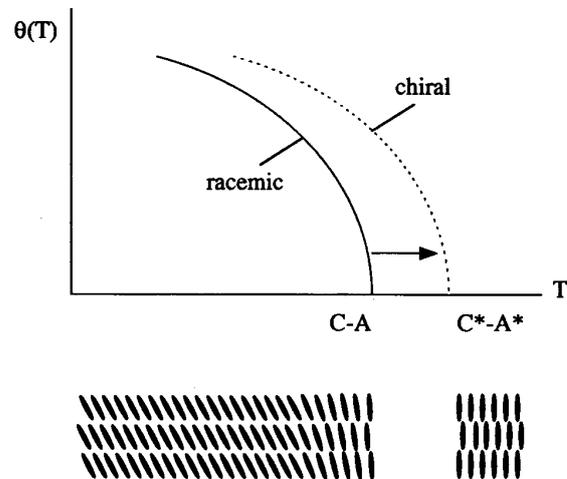
**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der molekularen Ordnung der verschiedenen smektischen Mesophasen. Gezeigt ist jeweils eine Ansicht senkrecht und parallel zur Schichtnormalen [20].

net. Die Form dieser Dichtewelle zeigt meist einen sinusartigen Verlauf, wie man aus den nur schwach ausgeprägten Bragg-Reflexen höherer Ordnung schlußfolgern kann. Die Schichten sind nie so stark ausgeprägt, wie es Abb. 2.2 suggeriert.

Die SmC-Phase tritt bei tieferen Temperaturen in Erscheinung. Es existieren aber auch Substanzen mit einer SmA-Phase ohne eine darunterliegende SmC-Phase; auch gibt es Substanzen, die einen direkten Übergang von der SmC-Phase in die nematische oder sogar isotrope Phase zeigen. In der überwiegenden Mehrheit ist der Übergang SmC nach SmA ein Phasenübergang zweiter Ordnung, bei einigen wenigen Substanzen handelt es sich um einen Übergang erster Ordnung [23]. Der Übergang läßt sich anhand eines komplexen Ordnungsparameters  $\Psi$  beschreiben:

$$\Psi = \theta \exp(i\varphi) \quad (2.1)$$

$\theta$  ist die Größe des Winkels zwischen der Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  einer Schicht (Tilt),  $\varphi$  gibt die Richtung dieser Kippung innerhalb einer Schicht an (Azimuth). Zur Beschreibung dieser Kipprichtung dient manchmal auch der c-Direktor, der bei Aufsicht auf die Schicht sichtbar ist. Typische Werte von  $\theta$  weit unterhalb des Übergangs SmA nach SmC liegen zwischen  $30^\circ$  und  $40^\circ$ . Die Skizze in Abb. 2.2 zeigt eine „gewöhnliche“ SmC-Phase, in der die Tiltrichtung örtlich konstant ist (synklinisch,  $\varphi = 0^\circ$ ). Insbesondere Phasen mit einem von Schicht zu Schicht alternierenden Tilt (antiklinisch, „herringbone“-Struktur,  $\varphi = 180^\circ$ ) geben bis heute zu vielen Untersuchungen Anlass und bilden den Kern dieser Arbeit.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung einer SmA- und einer SmC-Phase. Der Verlauf des Tiltwinkels in Abhängigkeit von der Temperatur ist dargestellt und der Temperaturshift für einen Enantiomerenüberschuss verdeutlicht (SmC\*,SmA\*) [22].

Bislang wurde nicht zwischen chiralen und achiralen Phasen unterschieden. Die Gegenwart chiraler Moleküle in SmA- oder SmC-Phasen (Mischung, Racemat) führt zu zusätzlichen Eigenschaften und Strukturen, die in achiralen Phasen nicht zu beobachten sind. Darunter fallen die ferroelektrischen Eigenschaften, der elektrokinetische Effekt und helikale Strukturen. Letztere gibt es auch in chiralen nematischen Phasen in Form eines helikalen Direktorfelds (cholesterische Phasen). Der Pitch, die räumliche Periodizität der Helix, liegt in der Größenordnung der Wellenlängen sichtbaren Lichts. Bragg-Reflexe an diesen periodischen Strukturen sind für die Farbeffekte dieser Substanzen verantwortlich. Die technischen Möglichkeiten erlauben es heute noch nicht, die große Anzahl an Schichten zu simulieren, die für eine Helix notwendig sind.

## 2.2 SmC-Phasen chiraler Moleküle: Ferroelektrische Flüssigkristalle

Wie im folgenden beschrieben wird, verursacht die Gegenwart chiraler Moleküle in SmC-Phasen eine spontane Polarisation  $\mathbf{P}_s$  in jeder Schicht. Ihre Richtung ist an die Richtung des Tilts gekoppelt, sie zeigt entweder entlang  $\mathbf{z} \times \mathbf{n}$  oder entlang  $-(\mathbf{z} \times \mathbf{n})$ . Auf Grund der helikalen Struktur mittelt sich die Polarisation jedoch makroskopisch zu Null, daher ist die Bezeichnung „ferroelektrisch“ streng genommen nicht korrekt; der Begriff „helielektrisch“ wird in der Literatur aber nicht verwendet. Zudem ergeben Experimente an frei schwebenden Filmen eine Polarisation in Filmen mit nur zwei oder drei Schichten. Der Begriff „ferroelektrisch“ ist also zumindest für eine einzelne Schicht einer SmC-Phase gerechtfertigt.

### 2.2.1 Symmetrie und Ursprung der spontanen Polarisation

In allen bisher bekannten smektischen Phasen sind die Richtungen  $\mathbf{n}$  und  $-\mathbf{n}$  äquivalent. So zeigt in jeder smektischen Schicht die gleiche Anzahl an Molekülen nach oben wie nach unten, und diese Top-down-Symmetrie ist sogar bei den asymmetrischen 4,4'-Alkylcyanobiphenylen der Fall. Diese stark polaren Moleküle bilden allerdings komplexere Schichtstrukturen wie etwa Doppelschichten oder partielle Doppelschichten. Folglich existiert in der Richtung senkrecht zu  $\mathbf{n}$  immer eine zweizählige Symmetrieachse. In der SmC-Phase liegt diese Symmetrieachse senkrecht zur Tiltenebene, die von  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{z}$  zusammen aufgespannt wird. In der Skizze der Abb. 2.3 liegt die zweizählige Achse senkrecht zur Papierebene. Besteht die SmC-Phase aus achiralen Molekülen, stellt die Tiltenebene zugleich eine Spiegelebene dar, d.h. die lokale Symmetrie in achiralen SmC-Phasen wird durch die Punktgruppe  $C_{2h}$  beschrieben. Handelt es sich um chirale Moleküle, entfällt die Spiegelebene, und es findet eine Erniedrigung der Symmetrie zur Punktgruppe  $C_2$  statt. Die zweizählige Symmetrieachse verbleibt als einziges Symmetrieelement und wird zu einer polaren Achse. Dies bedeutet, dass jede vektorielle physikalische Eigenschaft molekularen Ursprungs sich nicht zwangsläufig zu Null mittelt; die Symmetrie der Struktur erlaubt es in diesem Fall, dass sich eine molekulare Eigenschaft zu einem gewissen Grad als makroskopische Eigenschaft der Phase ausdrückt. Eine notwendige Bedingung besteht darin, dass die zeitgemittelte Vektorgröße eine nicht verschwindende Komponente parallel zur Richtung der polaren Achse aufweist.

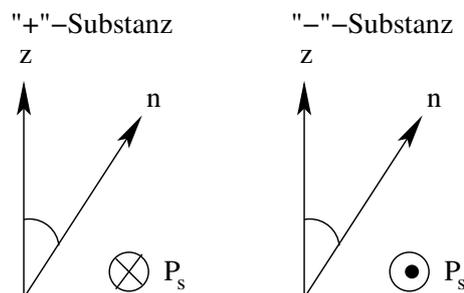
Ausgehend von diesen Symmetrieüberlegungen zeigten erstmals *Meyer et al.*, dass die chirale Substanz DOBAMBC in ihrer SmC-Phase eine spontane Polarisation zeigt [19].  $\mathbf{P}_s$  liegt hier in einer Größenordnung von  $3 \text{ nC/cm}^2$ , d.h. 0,01 D pro Molekül. Daraus kann man schließen, dass sich nur ein geringer Anteil des molekularen Gesamtdipolmoments im zeitgemittelten Dipolmoment wiederfindet. Mit anderen Worten ist die Drehung des Moleküls um seine Längsachse in der SmC-Phase nicht wesentlich eingeschränkt.

### 2.2.2 Polarisation und Tiltwinkel

Wie aus den Symmetriebetrachtungen hervorgeht, liegt die spontane Polarisation  $\mathbf{P}_s$  als Summe aller mittleren molekularen Dipolmomente senkrecht zur Tiltenebene. Demgemäß gibt es für eine Substanz im Prinzip zwei Möglichkeiten für die Richtung von  $\mathbf{P}_s$ , entweder entlang  $\mathbf{z} \times \mathbf{n}$  oder entlang  $-(\mathbf{z} \times \mathbf{n})$ . Diese beiden Fälle – in einem optischen Enantiomer ist genau ein Fall realisiert – unterscheidet man durch eine Vorzeichenkonvention für  $\mathbf{P}_s$ : Spannen  $\mathbf{z}$ ,  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{P}_s$  ein rechtshändiges System auf, ist die Polarisation positiv, im anderen Fall negativ (Abb. 2.3). Optische Antipoden besitzen einander entgegengesetzte Vorzeichen von  $\mathbf{P}_s$ , und in racemischen Mischungen beträgt die Polarisation demnach Null. Eine Vorhersage von  $\mathbf{P}_s$  ist nur möglich, wenn man die Richtung des molekularen Dipolmoments der zeitgemittelten Molekülstruktur kennt. Neben empirischen Regeln [24, 25] bietet das sog. Boulder-Modell [26] bis zu einem

gewissen Grad die Möglichkeit hierzu; Es fließen Kenntnisse über das unterschiedliche Tiltverhalten von Alkylketten und Core des Moleküls einerseits sowie ein sterisches Modell zur Packung in SmC-Phasen andererseits ein [27]. Das Vorzeichen von  $\mathbf{P}_s$  bestimmt sich aus der bevorzugten molekularen Konformation, indem man die verschiedenen, sterisch passenden Konformationen mit den zugehörigen Energien wichtet.

Den Symmetrieüberlegungen entsprechend sollte der Betrag der spontanen Polarisation der Größe des Tiltwinkels proportional sein [19]. Experimentell beobachtet man, dass die Polarisation mit abnehmender Temperatur wie  $\theta$  ansteigt, aber genau betrachtet liegt keine einfache Proportionalität vor: Bei den meisten Substanzen zeigt der Quotient  $P_s/\theta$  direkt nach dem SmA-SmC-Übergang einen deutlichen Anstieg, ist aber im größten Teil des SmC-Gebiets nur schwach temperaturabhängig. Es besteht also eine deutliche Kopplung zwischen  $P_s$  und  $\theta$ . Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens besteht darin, dass das vom Molekül in der SmC-Phase erfahrene effektive Orientierungspotenzial aus einer Kombination polarer und quadrupolarer Terme zusammengesetzt ist (Abschn. 7.1.2) [28]. Die polaren Terme, die nur in chiralen Substanzen zum tragen kommen, würden einen eher linearen Zusammenhang bewirken, aber die quadrupolaren Terme, die sowohl die chiralen wie achiralen Substanzen beeinflussen, bewirken ein nicht lineares Verhalten zwischen  $P_s$  und  $\theta$ . Interessanterweise verschiebt sich der temperaturabhängige Verlauf des Tiltwinkels, wenn eine racemische Probe verwendet wird (Abb. 2.2).



**Abbildung 2.3:** Beziehung zwischen Schichtnormaler  $\mathbf{z}$ , Direktor  $\mathbf{n}$  und spontaner Polarisation  $\mathbf{P}_s$  für Substanzen mit positivem oder negativem Vorzeichen von  $\mathbf{P}_s$

## 2.3 Antiferroelektrische Phasen

### 2.3.1 Entwicklung

Die systematische Klassifizierung flüssigkristalliner Phasen beginnt 1911 mit *Vorländer* in Halle. Diese Einteilung geschah rein phänomenologisch anhand der außergewöhnlichen lichtbrechenden Eigenschaften dieser Substanzen. 1973 fasst *McMillan* [29] den damaligen Erkenntnisstand mit den Worten zusammen, für die nematische Phase gebe es eine mikroskopische Theorie, eine Kontinuumstheorie, eine Landau-Theorie und

eine hydrodynamische Theorie. Für die orthogonalen smektischen A-Phasen nennt er (seine eigene) mikroskopische Theorie und die Landau-Theorie. Sein Artikel besteht dann aus einer mikroskopischen Theorie zur SmC-Phase. Die entscheidende Triebkraft zur Ausbildung gekippter Schichten sieht er in einem molekularen Dipolmoment quer zur Längsachse, schließlich kommt er zu der Hypothese, diese Phasen sollten ferroelektrische Eigenschaften besitzen. Auch *Saupe* [30] hatte sich an einer Spekulation über ferroelektrische Phasen beteiligt. Erst die Symmetriebetrachtungen von *Meyer* [19] führten zu einem experimentellen Nachweis der Polarisation und zu einem Verständnis dieser thermotropen Flüssigkristallphase. Er zeigte, dass das Auftreten einer Polarisation einen Tiltwinkel zur Vorraussetzung hat und an das Vorliegen eines chiralen Mediums geknüpft ist. Er schreibt in [19], der Übergang (SmA  $\rightarrow$  SmC) sei eine Folge intermolekularer Kräfte aber nicht auf eine ferroelektrische Kopplung zurückzuführen.

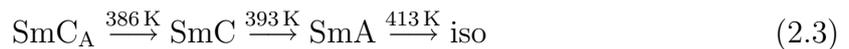
Die Entdeckung von Ferroelektrizität in Flüssigkeiten bewirkte einen großen Anschlag in der Entwicklung neuartiger elektro-optischer Geräte. Oberflächenstabilisierte ferroelektrische Flüssigkristalle („surface stabilized ferroelectric liquid crystals“, SS-FLC, [31]) bieten eine vielversprechende Alternative zu nematischen Flüssigkristallen, die heutzutage in LC-Displays verwendet werden, da die Schaltprozesse nicht mehr elastisch getrieben sind. Ein Gedächtniseffekt wirkt sich positiv auf die Stromaufnahme aus. Die Blickwinkelabhängigkeit ist deutlich reduziert.

### 2.3.2 Antiklinische Phasen

Die Entdeckung antiferroelektrischer LC-Phasen ist auf die Aktivität japanischer Wissenschaftler zurückzuführen, Synthesen neuartiger Materialien zu betreiben, um sie auf ihre Tauglichkeit für elektro-optische Anwendungen zu überprüfen. Ende der 80er Jahre fand man eine Substanz, die kein – wie bei ferroelektrischen Substanzen typisch – bistabiles, sondern ein tristabiles Schaltverhalten zeigte [32]. Dieser Substanz, MHPOBC, wird mittlerweile folgende Phasensequenz zugeordnet:



Im Falle einer racemischen Mischung vereinfacht sich das Phasendiagramm:



Wie Messungen an frei schwebenden Filmen zeigen, liegt in SmC<sub>A</sub>-Phasen eine von Schicht zu Schicht alternierende Tiltrichtung vor. Da somit auch die Polarisation von Schicht zu Schicht das Vorzeichen wechselt, liegt (bei chiralem Medium) tatsächlich ein antiferroelektrischer Flüssigkristall vor. Die zu Grunde liegende antiklinische Geometrie wurde wegen Packungseffekten lange Zeit für unmöglich gehalten. Die antiklinische

Geometrie ist nicht mit der makroskopischen Polarisierung verknüpft oder gar von ihr hervorgerufen, denn auch nicht chirale Moleküle (Schwalbenschwanz-Moleküle, „swallow tailed molecules“) zeigen eine Phase mit antiklinischer Geometrie [33]. Wie aus dem Phasendiagramm hervorgeht, zeigt auch racemisches MHPOBC die  $\text{SmC}_A$ -Phase. Die Subphasen  $\text{SmC}_\alpha$  und  $\text{SmC}_\gamma$  treten allerdings nur in einer chiralen Phase auf und sind bis heute nicht völlig verstanden.  $\text{SmC}_\alpha$  ist phänomenologisch der A-Phase sehr ähnlich; der Pitch ihrer helikalen Struktur ist praktisch unendlich. In [34] wurden alle Phasen anhand ihrer optischen Anisotropie sehr genau identifiziert; bis auf den Übergang  $\text{SmA}$  nach  $\text{SmC}_\alpha$ , der 2. Ordnung ist, sind alle anderen Übergänge 1. Ordnung; im Verlauf des Tiltwinkels beobachtet man dort eine Unstetigkeit. Bei  $\text{SmC}_\gamma$  handelt es sich um eine ferrielektrische Phase, deren Struktur – ebenso wie die Struktur von  $\text{SmC}_\alpha$  – in [34] plausibel erläutert wird. Für diese Arbeit spielen diese Subphasen keine Rolle, da die notwendige helikale Überstruktur nicht realisierbar ist. Die Phasenvielfalt in MHPOBC und seiner Derivate hat neue theoretische Ansätze entstehen lassen. Darunter ist das diskret-phänomenologische ANNI-Modell („anisotropic next-nearest-neighbor interaction“) von Yamashita und das ebenfalls diskrete Modell von Čepič und Žekš zu nennen. Einen Überblick über die Leistungsfähigkeit dieser Modelle findet man in [35].

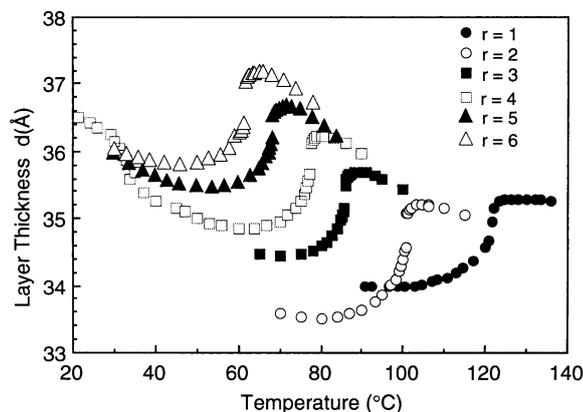
### 2.3.3 Biphenylcarboxylate

Ziel der synthetischen Arbeiten zu Biphenylcarboxylaten war eine hohe spontane Polarisierung. Hierzu liegen im Molekül zwei Carbonylgruppen vor, eine in unmittelbarer Nähe des Chiralitätszentrums (Abb. 2.5). MHPOBC zeigt dabei antiferroelektrische Eigenschaften, die sich durch Einführung von Fluor noch verstärken lassen [36]. Neben MHPOBC, 4-(Methylheptyloxycarbonyl)-phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylat, waren bereits auch andere Biphenylcarboxylate Gegenstand experimenteller Untersuchungen [37]. In diesen Derivaten ist die Methylgruppe am chiralen C-Atom durch längere Alkylketten von zwei bis sechs C-Atomen ersetzt (Abb. 2.4). Mit Ausnahme von 1Pen7POBC zeigen alle Substanzen eine  $\text{SmC}_A$ -Phase. Bei Eintritt in die  $\text{SmA}$ -Phase unterscheidet sich der Schichtabstand zwischen 1Me7POBC (MHPOBC) und 1Et7POBC nicht und steigt erst bei den höheren Homologen an. In der  $\text{SmA}$ -Phase fällt die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstands ins Auge: In MHPOBC ist keine Temperaturabhängigkeit festzustellen, die übrigen zeigen eine Abnahme des Schichtabstands mit der Temperatur. Diesem negativen Ausdehnungskoeffizient der Schichten wird in der Literatur nur wenig Beachtung geschenkt.

### 2.3.4 Molekularer Ursprung

Für eine Abweichung der Moleküle von einer synklinischen, d.h. gleich geneigten Anordnung müssen besondere Gründe vorliegen. Die experimentellen Beobachtungen lassen für die  $\text{SmC}_A$ -Phase folgende Feststellungen zu:

1. Die  $\text{SmC}_A$ -Phase tritt nur in Substanzen auf, deren optische Isomere eine besonders große spontane Polarisierung aufweisen.

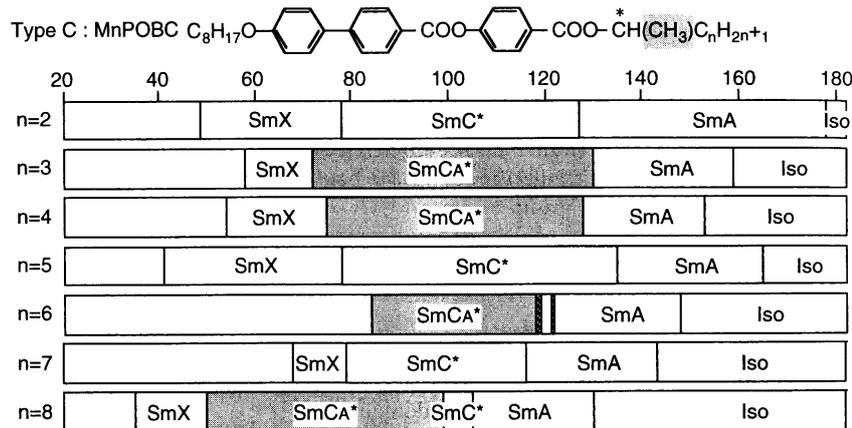


**Abbildung 2.4:** Temperaturabhängigkeit des Schichtabstands von MHPOBC ( $r = 1$ ) und seiner Homologen ( $C_8H_{17}O-Ph-Ph-COO-Ph-COO-CH(C_6H_{13})C_rH_{2r+1}$ ). Die Kettenverlängerung führt nicht unmittelbar zu einer Erhöhung des Schichtabstands. Der thermische Ausdehnungskoeffizient in der SmA-Phase bei hoher Temperatur ist negativ [37].

2. Die  $SmC_A$ -Phase findet man auch in racemischen Mischungen, die keine spontane Polarisation zeigen.
3. Es existieren Substanzen, die in Abhängigkeit von der Länge der chiralen Kette SmC- oder  $SmC_A$ -Phasen zeigen; es tritt ein Odd-even-Effekt auf (Abb. 2.5).

Der Ursprung antiferroelektrischer Strukturen ist nicht klar. Bislang gibt es ein Dipol-pairing-Modell und ein sog.  $P_x$ -Modell (s. u.). Die rein sterische Wechselwirkung zwischen den Alkylketten benachbarter Schichten scheint eine Rolle zu spielen, da achirale Moleküle gefunden wurden, die eine antiklinische – nicht antiferroelektrische – Phase ausbilden. Punkt (3) bestätigt ebenfalls diesen rein sterischen Effekt. Verlängert man die Hexylkette in MHPOBC um weitere C-Atome, ist ein Odd-even-Effekt zu erkennen [38]. Interessant sind in diesem Zusammenhang die „swallow-tailed“-Substanzen, in denen kein chirales C-Atom mehr vorliegt, da sie zwei gleich lange Alkylketten tragen. Im Fall von drei bzw. von sechs C-Atomen pro Kette [37] stellen sich ebenfalls antiklinische Strukturen ein. Dieses Verhalten wird auch bei einer anderen Substanz von einer anderen Gruppe gefunden [33]. Es bildet sich keine antiklinische Geometrie aus, wenn es zu einem Ringschluss kommt (Cyc7POBC, Cyc8POBC) [37]. Zwar kommen sich die elektrostatisch wirksamen CO-Gruppen bei den zyklischen Verbindungen sogar näher (Schichtabstand), aber eine unzureichende Überlappung der Alkylketten überlagert hier eine elektrostatische Wechselwirkung. Punkt (1) spricht für eine Beteiligung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen polaren Schichten, so dass sich die energetisch günstigere antiferroelektrische Anordnung einstellt. Die einzelnen Vorstellungen hierzu werden im folgenden erläutert.

Dem Dipol-pairing-Modell liegt eine Paarbildung von Molekülen benachbarter Schichten zu Grunde [39]. Wegen Punkt (2) muss diese Paarung zwischen gleichen Enantio-



**Abbildung 2.5:** Phasenverhalten von MHPOBC ( $n = 6$ ) und homologen Verbindungen. Das Auftreten von  $SmC_A$ -Phasen kann durch leichte Variation der Länge der chiralen Kette unterdrückt werden. Bei  $SmX$  handelt es sich um nicht näher bestimmte kristalline Phasen [38].

meren erfolgen, da ansonsten eine antiklinische Geometrie in einem Racemat nicht zu verwirklichen ist. Die dazu notwendige chirale Erkennung, die lokal vorhanden sein muss, stellt allerdings nur eine Hypothese dar.

Das  $P_x$ -Modell verdankt seinen Namen der Polarisation, die an den Randbereichen der Schichten entsteht [40]. Die  $SmC_A$ -Phase besitzt  $D_2$ -Symmetrie mit zwei  $C_2$ -Achsen; die eine liegt in der Mitte der Schicht und verläuft senkrecht zur molekularen Tiltenebene (Y-Richtung), die andere liegt am Rand der Schicht und liegt parallel zur Tiltenebene (X-Richtung) (vgl. Abb. 7.15 in Kap. 7.3.3). In diesem Fall wird eine antiferroelektrische Struktur über die  $P_x$ - $P_x$ -Wechselwirkung zwischen zwei Schichten stabilisiert. Dies trifft sogar für Racemate zu, da  $P_x$  immer existiert, während  $P_y$  Null ist. Dieses Modell genügt also Punkt (2). FT-IR-Untersuchungen mit polarisiertem Licht geben Hinweise darauf, dass die CO-Gruppen in  $SmC$  und  $SmC_A$  eine unterschiedliche Orientierung einnehmen [41]. Dieses Modell berücksichtigt allerdings nicht die Möglichkeit eines unterschiedlichen Rotationsverhaltens des Moleküls um die Moleküllängsachse. Aber auch ohne eine spezielle Ausrichtung der CO-Gruppen liegt  $P_x$  aus Symmetriegründen immer vor und wirkt stabilisierend auf eine antiklinische Phase.

Ob die vorgestellten elektrostatischen Modelle wirksam sein können, hängt davon ab, wie nah sich Dipol tragende Gruppen benachbarter Schichten kommen können. So zeigen Röntgenexperimente am Einkristall, dass die chirale Kette in einem rechten Winkel zum Core steht [42]. Das Auftreten eines solchen Knicks der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase würde zu einer effektiven Wechselwirkung der CO-Gruppen führen. FT-IR- und NMR-Untersuchungen [43, 44, 45] finden alle eine gewinkelte Struktur, kommen aber zu keiner einheitlichen Aussage über den Winkel.



## 3 Methoden

In diesem Kapitel wird auf zwei Methoden Bezug genommen: Die *Hartree-Fock*-Näherung (HF) zur Ab-initio-Berechnung einzelner Moleküle und die molekulardynamische Simulation, welche die Beschreibung von Vielteilchensystemen erlaubt. Will man die elektronische Struktur von Molekülen beschreiben, muss man die quantenmechanische Natur der Wechselwirkung von Elektronen im Feld von Atomkernen berücksichtigen. Im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* gehen die Koordinaten der Kerne nur parametrisch in die elektronische Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ein. Zu jedem Satz von Kernkoordinaten ist somit durch den elektronischen Hamiltonian ein Punkt auf der Hyperfläche der Energie bestimmt. Für sehr große bzw. viele Moleküle ist dieses Verfahren allerdings zu aufwändig, so dass man quasi in empirischen Potenzialansätzen über alle elektronischen Freiheitsgrade des Moleküls im Grundzustand mittelt und die Energiehyperfläche als Funktion der Kernkoordinaten parametrisiert. Dieser empirische Potenzialansatz liegt auch dieser Arbeit zu Grunde, entscheidende Potenziale sind aber aus ab-initio berechneten Energiehyperflächen bestimmt.

### 3.1 Ab-initio-Methoden

Die HF-Näherung stellt den Ausgangspunkt und gemeinsame Basis für alle anderen verfeinerten Methoden der Elektronenstrukturrechnung dar (Configuration Interaction (CI), Coupled Cluster, RS-Störungsrechnung) [46]. Aber schon die praktische Durchführbarkeit der HF-Näherung bedarf einiger Voraussetzungen, angefangen von geeigneten Methoden der mathematischen Physik bis hin zur Verfügbarkeit der notwendigen Hardware. Die Umsetzung in Form von Software ist ein weiterer Aspekt und die Bezeichnung „software engineering“ macht deutlich, dass die Codierung von Ab-initio-Algorithmen ein beträchtliches Maß an Planung und Know-how erfordert. So hat das in dieser Arbeit verwendete Programmpaket GAUSSIAN94 [47] eine 30jährige Vergangenheit und für eine detaillierte Beschreibung muss an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden.

#### Approximation der Molekülorbitale

Ausgangspunkt ist ein Ansatz für die Wellenfunktion des Grundzustandes ( $\Phi_0$ ), der den Spin der  $N$  Elektronen berücksichtigt. Es handelt sich dabei um eine *Slaterdeterminante* aus Spinorbitalen  $\chi_i$ :

$$\Phi_0 = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (3.1)$$

Die Spinorbitale  $\chi_i$  selbst stellen Produkte aus Spinwellenfunktionen und (räumlichen) Molekülorbitalwellenfunktionen  $\varphi_i$  dar. Die MO-Wellenfunktionen  $\varphi_i$  werden als Line-

arkombination von Atomorbitalen  $\varphi_\mu$  angesetzt, deren Aussehen sich phänomenologisch an Lösungen für das Wasserstoffatom anlehnt, sie werden aber in der Praxis durch eine Summe von Gaußfunktionen als STO-Orbitale, „slater type orbitals“ angenähert (*Kontraktion*). Um die Form von s-, p und d-Orbitalen zu gewährleisten, verwendet man Ausdrücke der Form

$$g_p = g(\alpha, \mathbf{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.2)$$

und optimiert die Koeffizienten  $d_{\mu p}$ :

$$\varphi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.3)$$

Funktionen vom Gaußtyp sind allerdings nicht in der Lage, den Verlauf der Wellenfunktion nahe am Kern richtig zu beschreiben, da sie im Gegensatz zu Slaterfunktionen keine Spitzen („cusp“) zeigen. Zur effizienten Berechnung der Zwei-Zentren-Raumintegrale sind Gaußfunktionen aber unverzichtbar. Zur Beschreibung einer MO-Wellenfunktion wählt man eine Linearkombination aus Atomorbitalen (LCAO); mit  $K$  Basisfunktionen (griechisch indiziert) lassen sich somit  $K$  linear unabhängige Molekülorbitale bilden, die aber nicht notwendigerweise alle besetzt sein müssen:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \varphi_\mu \quad i = 1 \dots K \quad (3.4)$$

### Hartree-Fock-Verfahren

Die HF-Methode liefert nicht die Eigenfunktionen der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$H |\Psi_0\rangle = E |\Psi_0\rangle \quad , \quad (3.5)$$

sondern liefert die Eigenfunktionen  $\Phi_0$  zum „Hartree-Fock-Hamiltonian“

$$H_{HF} = \sum_{i=0}^N f(i) \quad \text{mit} \quad E(\Phi_0) > E(\Psi_0) \quad \text{und} \quad \Psi_0 \neq \Phi_0.$$

$f(i)$  ist der Fock-Operator, der auf das  $i$ 'te Elektron in Spinorbital  $\chi_i$  wirkt:

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (3.6)$$

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_i - \mathbf{R}_A} + V_{HF}(i) = h(i) + V_{HF}(i) \quad (3.7)$$

Bei  $h(i)$  handelt es sich um die Summe von kinetischer und potenzieller Energie eines einzelnen Elektrons  $i$  im Feld der Kerne  $A$  (in atomaren Einheiten). Die Auswertung dieser Terme ist unproblematisch. Das Potenzial  $V_{HF}$  hingegen stellt ein *mittleres* Potenzial dar, das Elektron  $i$  am Ort  $\mathbf{r}_i$  auf Grund der Gegenwart anderer Elektronen erfährt. Das *Variationsprinzip* besagt nun, dass es eine „bestmögliche“ Approximati-

on an die Wellenfunktion  $\Psi_0$  in Form von  $\Phi_0$  gibt, wenn ein Minimum der Energie gefunden wird. Diese Energie wird aber immer größer sein als die Energie der nicht existierenden exakten Lösung, Gl. (3.5).

Die HF-Gleichung (3.7) läßt sich für Atome noch numerisch behandeln, aber für Moleküle ist sie in dieser Form unbrauchbar. Unter Verwendung einer Basis (Gl. (3.2)) konnten *Roothaan* und *Hall* die Differentialgleichung in ein Gleichungssystem umwandeln, das sich mit Hilfe von Matrixalgebra lösen läßt (Roothaan-Hall-Gleichungen):

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1 \dots K \quad (3.8)$$

Bei  $\epsilon$  handelt es sich um eine Matrix in Diagonalgestalt mit Orbitalenergien  $\epsilon_i$ .

$F$  wird als *Fock-Matrix* bezeichnet und beinhaltet die Auswirkung des Feldes der übrigen Elektronen auf jedes Orbital. Für ein System mit abgeschlossener Elektronenschale („closed shell“) gilt:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (3.9)$$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$  ist eine Schreibweise für die zahlreich auftretenden Zwei-Elektronen-Integrale, die die durchschnittliche Abstoßung zwischen den Elektronen beschreiben.  $H_{\mu\nu}^{core}$  ist die Matrixrepräsentation der Energie eines einzelnen Elektrons im Feld der nicht abgeschirmten Kerne und  $P$  ist die *Dichtematrix*

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{besetzt}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (3.10)$$

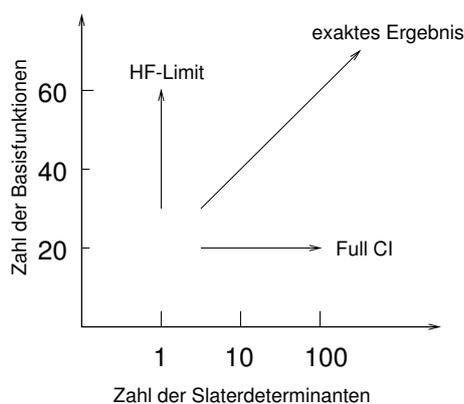
Die Koeffizienten werden nur über alle besetzten Orbitale summiert und der Faktor 2 erscheint, da jedes Orbital mit zwei Elektronen besetzt ist. Schließlich bezeichnet die Überlappmatrix  $S$  in Gl.3.8 den Überlapp zweier Orbitale. Beide, die Fock-Matrix über die Dichtematrix und die Orbitale selbst, hängen von den Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu i}$  ab, d.h. der Fock-Operator hängt von seinen Eigenfunktionen ab; daher ist die HF-Gleichung nicht linear und muss iterativ gelöst werden. Die Vorgehensweise wird Methode des selbstkonsistenten Feldes (SCF) genannt. Ist Konvergenz erreicht, befindet sich die Energie an einem Minimum und die Orbitale bewirken ein Feld, das wieder zu den gleichen Orbitalen führt. Die Lösung besteht aus *besetzten* und *virtuellen* (unbesetzten) Orbitalen.

### Grenzen der Hartree-Fock-Näherung

Die Geschichte der Quantenchemie besteht zu einem großen Teil aus Vereinfachungen und Korrekturen von Gl. (3.8). Erwähnt seien an dieser Stelle die Fülle von semiempirischen Methoden (CNDO, INDO, MNDO, AM1, PM3, ...), die in unterschiedlichem Ausmaß Teile der Überlappmatrix  $S$  und die Mehrzentrenintegrale vernachlässigen. Für

große Moleküle wie etwa Proteine sind diese Methoden auch heute noch von Interesse.

Am Ende einer HF-Prozedur liegt ein Satz  $\chi_i$  von  $2K$  Spinorbitalen vor und der HF-Grundzustand  $\Psi_0$  ist durch die Slaterdeterminante als bestmögliche Approximation (im Sinne der Variationsrechnung) bestimmt. Doch können offensichtlich weit mehr Determinanten aus  $2K$  Spinorbitalen gebildet werden. Die Einbeziehung dieser ein- und mehrfach angeregten Determinanten (Konfigurationswechselwirkung, CI) ist extrem aufwändig und man approximiert eine Full-CI-Rechnung mit wenigen ausgesuchten höher angeregten Determinanten (CISD, CASSCF). Das Zusammenspiel zwischen der Anzahl von Basisfunktionen einerseits und der Anzahl miteinander wechselwirkender Konfigurationen ist in Abb. 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Der Lösung der Schrödinger-Gleichung für Moleküle kann sich nur angenähert werden: Je mehr Basisfunktionen man verwendet, desto mehr Determinanten sind erlaubt. (Ihre Anzahl wächst gemäß dem Binomialkoeffizienten  $2K$  über  $N$ .)

Nachfolgend wird die Güte der HF-Näherung anhand einiger ausgewählter Beispiele illustriert.

Die Energieminimierung eines Moleküls führt zwangsläufig zu einer Optimierung seiner Geometrie; Bindungslängen und -winkel sind von zentralem Interesse in der Quantenchemie und Tab. 3.1 zeigt einige Ergebnisse von HF-Rechnungen für die Moleküle Wasser, Ammoniak und Benzonitril. Die verwendeten Basissätze sind alle in der Nomenklatur von *Pople* angegeben [48]. Die „split-valence“-Basissätze 6-31Gd und 6-31Gd\* liegen in akzeptabler Nähe zum HF-Limit: Für die inneren Schalen jedes Atoms wird eine Kontraktion von sechs Gaußfunktionen angesetzt, die Valenzfunktionen werden aus einer Kombination (split) aus einer primitiven und einer Kontraktion von drei Gaußfunktionen angesetzt. Die Bezeichnung „double-zeta“-Basis trifft daher nur teilweise zu, da eine höhere Flexibilität bei der Wahl der Entwicklungskoeffizienten nur für die Valenzschale eingeführt wird. Entscheidend ist die Verwendung von Funktionen vom d-Typ (Polarisationsfunktionen) für die Elemente der zweiten Periode bzw. vom p-Typ für Wasserstoff, da man damit eine sog. ausgeglichene Basis schafft. Eine schlichte Vergrößerung der Basis (double-, triple-zeta usw.) – ohne den Einbezug von Funktionen der höheren Drehimpulsquantenzahlen – führt nicht zum Erfolg; verwendet man die

Basissatz	NH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O		Benzonitril
	Å	Grad	Å	Grad	$r_{\text{CN}}/\text{pm}$
STO-3G	1.033	104.200	0.990	100.000	115.700
4-31G	0.991	115.800	0.951	111.200	114.000
6-31G	1.004	107.500	0.948	105.500	113.700
6-31Gd	1.004	107.600	0.943	106.000	
HF-limit	1.000	107.200	0.940	106.100	
Experiment	1.085	106.700	0.957	104.500	115.900

**Tabelle 3.1:** Bindungslängen und -winkel in Ammoniak, Wasser und Benzonitril in Abh. vom Basissatz. Benzonitril stellt die Grundkörper in der Homologenreihe der Cyanobiphenyle dar [46, 49].

Basissatz	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	FH	CO	Benzonitril
STO-3G	1.787	1.726	1.289	0.168	3.64
4-31G	2.300	2.608	2.280	-0.602	4.54 (3-21G)
6-31Gd	1.952	2.227	1.983	-	4.84
6-31+Gd	1.891	2.186	1.972	-0.333	4.93
HF-limit	1.660	1.995	1.942	-0.110	-
Experiment	1.472	1.850	1.820	0.044	4.3

**Tabelle 3.2:** Theoretische und experimentelle Dipolmomente (D) ausgewählter Verbindungen. Die Abfolge der Dipolmomente H<sub>2</sub>O > FH > NH<sub>3</sub> wird erst bei dem Basissatz 6-31Gd richtig wiedergegeben [46].

Basis 4-31G, gerät Ammoniak zu einem planaren Molekül. Von großem Interesse ist weiterhin die Elektronenverteilung im Molekül; leider gibt es kein eindeutiges Verfahren, die Elektronen unter den Kernen aufzuteilen, obwohl diese *Populationsanalysen* den am meisten intuitiven Einblick in die Elektronenstruktur liefern. Die Partialladungen, die man nach den Methoden von *Mullikan* oder *Löwdin* erhält, sind keine Erwartungswerte im quantenmechanischen Sinn. Das Dipolmoment und die höheren Momente der Elektronendichte sind hingegen eindeutig bestimmt. Wie sich herausgestellt hat, überschätzt die HF-Methode mit einer 6-31Gd-Basis molekulare Dipolmomente um ca. 10% (Tab. 3.2); außerdem befindet man sich noch nicht in der Nähe des HF-Limits. Die Konsequenzen dieser Tatsache werden später bei der Simulation kondensierter Phasen diskutiert (Abschn. 3.5.1). Dort wird auch ein weiterer, in dieser Arbeit verwendete Weg beschrieben, wie man vom elektrostatischen Potenzial zu einer Ladungsverteilung gelangen kann. Aus Tab. 3.2 ist ebenfalls ersichtlich, dass sich im Fall des kleinen Moleküls Kohlenmonoxid die HF-Methode pathologisch verhält. Nur einer gegenseitigen Aufhebung von Fehlern ist es zu verdanken, dass der minimale Basissatz STO-3G das

Vorzeichen des Dipolmoments richtig wiedergibt. Erst die Einbeziehung der Elektronenkorrelation führt zu einer erfolgreichen Vorhersage.

Die letzten Spalten der Tab. 3.1 und 3.2 enthalten Daten zu Benzonitril [49]. Es steht repräsentativ für große organische Moleküle und insbesondere für das Mesogen nCB im Speziellen, dessen Phasenverhalten entscheidend von der molekularen Elektrostatik geprägt wird. Allgemein lässt sich feststellen, dass die HF-Methode die Geometrie von Molekülen zufriedenstellend beschreiben kann; die Abweichungen zum Experiment liegen um 0,03Å bzw. um 1,5° bei Winkeln.<sup>1</sup> Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie sich aus Kombination von Ab-initio-Berechnungen und bewährten empirischen Parametern ein erfolgsversprechender Potenzialansatz zur Simulation von Mesophasen ergibt.

---

<sup>1</sup>Allerdings ist es gar nicht leicht, ein passendes Experiment zu finden. Die häufig verwendeten Kristallstrukturen sind immer die Folge von Packungseffekten und anderen intermolekularen Wechselwirkungen.

## 3.2 Zur Technik der MD-Simulation

### 3.2.1 Potenzialfunktionen

Allen Kräften in der MD-Simulation liegen diverse Potenzialfunktionen zugrunde. Diese sollen in diesem Abschnitt kurz klassifiziert und ihre Handhabung in der Simulation erläutert werden, bevor im nächsten Abschnitt auf die genaue Parametrisierung eingegangen wird. Für die Kraft  $\mathbf{f}_i$  auf ein Teilchen  $i$  im Feld anderer  $N - 1$  Teilchen gilt:

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}^N) = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i^N}{dt^2} \quad (3.11)$$

Bei der Beschreibung flexibler Moleküle mit ihren zahlreichen Deformationsmoden muss grundsätzlich zwischen intra- und intermolekularen Beiträgen unterschieden werden:

$$U(\mathbf{r}^N) = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (3.12)$$

$$U_{\text{inter}}(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.13)$$

Wie Gl. (3.13) verdeutlicht, läßt sich  $U_{\text{inter}}$  in die Wechselwirkung mit einem externen Feld aufteilen (etwa Behälterwände,  $u_1$ ) und in Wechselwirkungen zwischen Paaren, Tripeln usw. von Teilchen. Es kommt der praktischen Durchführbarkeit sehr entgegen, dass  $U_{\text{inter}}$  von der paarweisen Wechselwirkung dominiert ist, die nur vom Abstand  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  zwischen zwei Teilchen abhängt. Die Kraftberechnung zwischen solchen Paaren stellt den zeitaufwändigsten Teil der MD-Technik dar. Die intramolekularen Beiträge setzen sich insofern ab, als eine Kodierung von umfangreichen algebraischen Ausdrücken [50] erforderlich ist – bedingt durch die partiellen Differentiationen der Winkelterme nach den kartesischen Koordinaten –, die Durchführung der eigentlichen Berechnung aber nicht zeitkritisch ist.

### 3.2.2 Die kurzreichweitige Wechselwirkung

Zunächst legt die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen der Anzahl der Moleküle in der Computersimulation eine Grenze auf; die aktuelle maximale Systemgröße liegt in einer Größenordnung von  $10^4$  Wechselwirkungszentren. In einer Simulationsbox von solchen nanoskopischen Ausmaßen würde ohne Verwendung *periodischer Randbedingungen* (PBC) die Oberfläche dominieren ( $u_1$  in Gl. (3.13)), das System gleichsam nur aus Oberfläche bestehen. Bei Verwendung der PBC tritt ein Teilchen an einer Seite der Box aus, kehrt es an der gegenüberliegenden wieder in die Box zurück. Damit wird die Simulation einer Bulkphase ermöglicht, der allerdings Artefakte der periodischen Randbedingungen anhaften können.

Die flüssigen Edelgase stellen Musterbeispiele von Flüssigkeiten dar, in denen die kurzreichweitige Wechselwirkung dominiert. Hier liegt Pauli-Repulsion zwischen den Elektronenhüllen vor, in größerer Entfernung macht sich die attraktive Dispersionswechselwirkung bemerkbar. Setzt man für diese beiden Terme eine  $r^{-12}$  bzw. eine  $(-r^{-6})$ -

Abhängigkeit an, spricht man auch von Lennard-Jones-Flüssigkeiten:

$$U_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.14)$$

So war die erfolgreiche Simulation flüssigen Argons von *Rahman* einer der ersten Meilensteine in der Geschichte der MD-Simulation [51]. Allerdings gibt es keine eindeutige Kombination aus  $\sigma$  und  $\epsilon$  für den gesamten Dichte- und Temperaturbereich, und die gefundenen Werte weichen von denjenigen ab, die den Potenzialverlauf zwischen zwei Argonatome in der Gasphase zu beschreiben vermögen. Darin zeigt sich, dass auch Drei-Körper-Wechselwirkungen eine gewisse Rolle spielen, deren Einfluss in die Parameter einer paarweisen Wechselwirkung einfließen kann. In der Simulation kondensierter Phasen treten also *effektive Paarpotenziale* auf und Gl. (3.13) verkürzt sich somit zu

$$U_{\text{inter}}(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

Schon nach wenigen Atomdurchmessern kann das LJ-Potenzial durch einen konstanten Hintergrund beschrieben werden, so dass explizit nur Teilchen innerhalb eines bestimmten Cutt-off-Radius  $r_c$  erfasst werden müssen. Die Möglichkeit, ein Potenzial bei großen Entfernungen durch einen konstanten Hintergrund zu beschreiben, stellt die eigentliche Definition kurzreichweitiger Wechselwirkung dar. Im Zusammenspiel mit der periodischen Fortsetzung der Simulationsbox in alle Raumrichtungen wird  $r_c$  auf maximal die Hälfte der Kantenlänge der Simulationsbox beschränkt; gemäß dieser *Minimum-Image-Konvention* (MI) ist gewährleistet, dass der Abstand eines Teilchen nur zu seinen nächsten Nachbarn (bzw. Spiegelbildern) erfasst wird. Nachbarschaftslisten dienen dazu, diejenigen Teilchen um ein Zentralteilchen zu speichern, die sich innerhalb von  $r_c$  aufhalten [52, 53]. Somit verkleinert sich die Kraftschleife erheblich.

### 3.2.3 Die langreichweitige Wechselwirkung

Potenziale, die wie  $1/r$  oder langsamer abklingen, werden als langreichweitig bezeichnet, und ein Abschneideverfahren ist nicht mehr zulässig. Das Coulomb-Potenzial, essentiell zur Beschreibung von Molekülen mit einem nicht verschwindenden Ladungsmoment, fällt in diese Kategorie. Erst eine konsequente Behandlung der Elektrostatik führt dazu, dass z. B. ein DNA-Kristall in der Simulation stabil bleibt [54]. Eine im Rahmen der periodischen Randbedingungen saubere Lösung besteht darin, das elektrostatische Potenzial aller Punktladungen in der Simulationsbox und ihren  $n$  Spiegelbildern zu berechnen:

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{n} - \mathbf{r}|} \quad (3.15)$$

Bei der Bestimmung der Gitterenthalpie kristalliner Festkörper (Madelungkonstante) tritt ein ganz ähnliches Summationsproblem auf, denn diese Summe ist nicht nur langsam, sondern auch nur bedingt konvergent. Der Ansatz von *Ewald* [55] besteht darin,

die Summe geschickt in zwei Teile zu zerlegen, die schnell konvergieren:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - f(r)}{r} + \frac{f(r)}{r}$$

$f(r)$  ist im wesentlichen die Fehlerfunktion erf. Dazu wird jede Punktladung  $q$  mit einer gaußförmig verteilten Ladungswolke umgeben:

$$\rho(r) = q \left( \frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (3.16)$$

Damit ist die Poisson-Gleichung,  $-\epsilon_0 \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ , über partielle Integration zu lösen und das resultierende Potenzial aus Punktladungen und Ladungswolken fällt wie eine kurzreichweitige Wechselwirkung ab:

$$\varphi_{\text{real}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r} - \frac{1}{r} \text{erf}(\alpha r) \right\} \quad (3.17)$$

$$= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \text{erfc}(\alpha r) \quad (3.18)$$

Je breiter die Ladungsverteilung gewählt wird ( $\alpha$ ), desto schneller klingt die komplementäre Fehlerfunktion erfc bzw. das Potenzial  $\varphi_{\text{real}}$  ab.

Um allerdings das Potenzial der Punktladungen zu erhalten, müssen die künstlich eingeführten Ladungsverteilungen wieder kompensiert werden; diese periodisch im Raum schwankenden Ladungsverteilung – diesmal mit entgegengesetztem Vorzeichen – kann leicht fouriertransformiert werden und in die ebenfalls fouriertransformierte Poisson-Gleichung,  $\epsilon_0 k^2 \hat{\varphi}(k) = \hat{\rho}(k)$ , eingesetzt werden. Eine Rücktransformation ergibt dann den „reziproken“ Anteil  $\varphi_{\text{rec}}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{rec}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hat{\varphi}_{\text{rec}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_j \frac{q_j}{k^2} \exp\left[-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right] e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Es werden um so weniger reziproke Gittervektoren  $\mathbf{k}$  benötigt, je kleiner  $\alpha$  ist. Damit gerät  $\alpha$  zu einem für jede Simulation optimierbaren Parameter. Da während der Summation im reziproken Gitter weder der Fall  $i = j$  noch die gesonderte Behandlung intramolekularer Wechselwirkungen im Molekül berücksichtigt wird, sind noch folgende Korrekturterme notwendig:

**Selbstwechselwirkung** Die Wechselwirkung zwischen einer Punktladung und der sie umgebenden Ladungswolke gleichen Vorzeichens ist artifizuell und muss zurückgenommen werden.

**molekulare Selbstwechselwirkung** 1-2-, 1-3- und 1-4-Wechselwirkungen erfahren im

Molekül eine gesonderte Behandlung. In Simulationspaket MOSCITO (Abschn. 3.4.3) besteht außerdem die Möglichkeit, jede intramolekulare Wechselwirkung zu modifizieren. Folglich bleibt die intramolekulare Wechselwirkung zwischen Punktladungen zunächst unberücksichtigt.

**intramolekulare Wechselwirkung** Für jedes intramolekulare Site-Site-Paar wird die Coulomb-Wechselwirkung explizit modifiziert oder ausgeschaltet und extra ohne den Umweg der Ewald-Summation berechnet (s. Parametrisierung der intramolekularen Wechselwirkung, Abschn. 3.5.2).

Während die Summation im Realraum ähnlich der kurzreichweitigen Wechselwirkung behandelt werden kann, führt die Berechnung eines *elektrostatistischen Strukturfaktors*  $S(\mathbf{k})$  in der k-Raum-Summe dazu, dass der Algorithmus mit einem Rechenaufwand von  $O(N^2)$  skaliert:

$$U_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \varphi(\mathbf{r}_i) \quad (3.20)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{\kappa} \sum_{m>n} \sum_{\lambda} q_{n\kappa} q_{m\lambda} \frac{\text{erfc}(\alpha r_{n\kappa m\lambda})}{r_{n\kappa m\lambda}}}_{\text{Realraum-Summe}} \quad (3.21)$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) |S(\mathbf{k})|^2}_{\text{k-Raum-Summe}} + \text{Korrekturen der Selbstwechselwirkungen} \quad (3.22)$$

$$\text{mit } S(\mathbf{k}) = \sum_i q_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \quad (3.23)$$

Entscheidende Voraussetzung, um den Strukturfaktor über eine „Fast Fourier Transformation“ (FFT) berechnen zu können, ist ein regelmäßiges Gitter der Punktladungen. Die „Particle Mesh Ewald“-Methode (PME) [56] verwendet dazu die von *Essmann et al.* beschriebene Cardinal-B-Spline-Interpolation [57]. Die auf diese Weise auf ein Gitter interpolierten Ladungen lassen sich nun numerisch viel effizienter handhaben; der Algorithmus skaliert nun mit  $O(N \log N)$ .

### 3.3 Molekulare Dynamik

Die Methode der Molekulardynamik stellt ihrem Prinzip nach eine sehr intuitive Simulationemethode dar. Dabei spielt das zweite Newtonsche Axiom eine zentrale Rolle: Die Differentialgleichung (3.11) muss durch einen Integrationsalgorithmus unter Berücksichtigung von Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden. Auf die Randbedingun-

gen wurde schon in Abschn. 3.2.2 in Zusammenhang mit der Reichweite von Potenzialen eingegangen.

### 3.3.1 Integration der Bewegungsgleichung

Um die Dynamik von miteinander wechselwirkenden Teilchen berechnen zu können (Trajektorie), werden Integrationsalgorithmen benötigt. Diese Algorithmen basieren auf der Methode der finiten Differenzen, wobei die Zeit auf einem Gitter mit der Weite  $\Delta t$  diskretisiert wird. Kennt man die Positionen und einige ihre Ableitungen nach der Zeit, ergibt das Integrationsschema die gleichen Größen zu Zeit  $t + \Delta t$ .

In der molekulardynamischen Simulation kommt der Verlet-Algorithmus [52] am häufigsten zum Einsatz. Ihm liegt die Idee zu Grunde, die Positionen  $\mathbf{r}(t)$  als eine Taylor-Entwicklung dritter Ordnung auszudrücken, einmal vorwärts und einmal rückwärts in der Zeit. Mit den Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}$ , den Beschleunigungen  $\mathbf{a}$  und der dreimaligen Ableitungen von  $\mathbf{r}$  nach der Zeit  $\mathbf{b}$  schreiben sich diese Entwicklungen wie folgt:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.24)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.25)$$

Die Summe dieser beiden Gleichungen bildet die Vorschrift für den Verlet-Algorithmus:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.26)$$

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\mathbf{r}(t)) \quad (3.27)$$

Da es sich bei der Integration um Newtons Bewegungsgleichungen handelt, hängt die Beschleunigung direkt vom Ort ab.

Entwickelt sich die Dynamik des Systems mit einem Zeitschritt  $\Delta t$ , ist der Fehler von der Ordnung  $\Delta t^4$ , obwohl dreifache Ableitungen explizit überhaupt nicht erscheinen. Dieser Algorithmus ist sowohl leicht zu implementieren als auch stabil. Allerdings treten die Geschwindigkeiten nicht direkt auf, sondern müssen anhand der Positionen interpoliert werden; der Fehler dabei ist von der Ordnung  $\Delta t^2$ . Die Geschwindigkeiten gehen aber in den Ausdruck für die kinetische Energie ein, sind also zusammen mit der potenziellen Energie wesentlich, um die Energie im System kontrollieren zu können. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, sind einige Varianten des Verlet-Algorithmus entwickelt worden; diese ergeben alle die gleiche Trajektorie und unterscheiden sich nur darin, wann welche Variablen für Ort, Geschwindigkeit und Beschleunigung im Speicher stehen. Der *Leap-frog-Algorithmus*<sup>2</sup> ist eine solche Variante und behandelt sowohl die Geschwindigkeiten wie auch die Orte explizit. Für große Zeitschritte (1-2 fs) bei großen und flexiblen Molekülen hat er sich als stabil und genau bewährt und wird in MOS-

<sup>2</sup>*R.P.Feynman* verwendet diesen Algorithmus, um im neunten Kapitel des ersten Bandes seiner „Vorlesungen über Physik“ die Bewegung eines harmonischen Pendels und der Planeten auszurechnen.

CITO verwendet [58]. Die Verwendung großer Zeitschritte bei der Simulation flexibler Moleküle wird erst durch das Einfrieren der Hochfrequenzmoden möglich; der SHAKE-Algorithmus [59] bringt nach jedem Integrationsschritt den Bindungsabstand zwischen zwei Sites wieder auf den Gleichgewichtswert.

#### 3.3.2 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen einer MD-Simulation bestehen aus Anfangsorten und Anfangsgeschwindigkeiten aller Atome. Die Geschwindigkeiten stammen aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei der gewünschten Temperatur. Die Festlegung einer bestimmten Startkonfiguration gestaltet sich um ein Vielfaches schwieriger; eine ungeeignete Starkonfiguration kann dazu führen, dass Phasen, die man beschreiben möchte, sich nicht einstellen können. Im Falle von isotropen Flüssigkeiten genügt es, von Positionen auf einem Gitter auszugehen und das System sich selbst equilibrieren zu lassen. Kurze Relaxationszeiten bringen das System auf einer Zeitskala von Pikosekunden ins Gleichgewicht. Wird die Zeitskala größer (große flexible Moleküle, Proteine, Polymere), erfordert der Aufbau einer Simulation zusätzliche strukturelle Informationen, die XRD- oder NMR-Experimente liefern.

### 3.4 Thermodynamik

Die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften erfolgt in der MD-Simulation auf statistischer Grundlage, d.h. sämtliche Eigenschaften sind das Resultat von Mittelwertberechnungen. Im statistischen Sinn handelt es sich um Ensemblemittel. Die Mittelwerte einer Simulation sind nur dann korrekt, wenn diese ergodisch ist: Dem System muss während der Simulation der gesamte Phasenraum zugänglich sein, indem es jede über die Potenzialfunktion erlaubte Konformation mit charakteristischer Häufigkeit einnimmt. Im natürlichen mikrokanonischen Ensemble der MD-Simulation wird diese Häufigkeit über eine Wahrscheinlichkeitsdichte beschrieben, die  $\delta(H(\Lambda) - E)$  proportional ist.  $\Lambda$  repräsentiert einen Satz an Teilchenpositionen und -momenten mit  $H(\Lambda)$  als Hamiltonfunktion. Praktisch wird von keiner Simulation der gesamte Phasenraum erfasst, aber für viele Eigenschaften reicht auch schon ein kleinerer Teil des Phasenraums aus. Allerdings muss die prinzipielle Zugänglichkeit des gesamten Phasenraums gewährleistet sein; dies ist in der Natur – in der MD-Simulation approximiert über die Newtonschen Bewegungsgleichungen – der Fall. Im Gegensatz dazu sind die auftretenden Verschiebungen in Monte-Carlo-Simulationen hochgradig artifiziell, so dass es ausgeschlossen sein kann, den gesamten Konfigurationsraum abzudecken.

#### 3.4.1 Druck und Temperatur

Jeder Observablen  $A$  entspricht in der statistischen Thermodynamik ein Ensemblemittel  $\langle A \rangle$ . In der Natur erfolgt die Mittelung über die Zeit (Dauer einer Messung).

In der MD-Simulation wird, wie im realen Experiment, das Ensemblemittel durch ein Zeitmittel berechnet:

$$\langle A \rangle = \lim_t \frac{1}{t} \int A(\Lambda) dt = \lim_m \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m A_i(\Lambda) \quad (3.28)$$

Die Mittelung erfolgt also über Konfigurationen des gleichen Systems an unterschiedlichen Zeitpunkten.

Die Temperatur ist über die kinetische Energie  $K$  zugänglich:

$$\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / m_i \rangle = 2 \langle K \rangle = (3N - N_c) k_B T \quad (3.29)$$

$N_c$  stellen die nicht zugänglichen Freiheitsgrade des Systems dar. Darunter fallen der Gesamtimpuls und die eingefrorenen Bewegungsmoden.

Für die Berechnung des Drucks stellt das Virial  $\langle \sum \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \rangle$  die Abweichung vom idealen Verhalten dar:

$$pV = Nk_B T + \frac{1}{3} \langle \sum \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \rangle \quad (3.30)$$

### 3.4.2 Andere Ensembles

Das NVE-Ensemble hat den Nachteil, dass sich Druck und Temperatur nicht – wie im Experiment – vorgeben lassen. Um Druck und Temperatur zu beeinflussen, muss das System gezielt gestört werden; Kollisionen mit virtuellen Teilchen (Anderson-Thermostat) führen dann z.B. zu großen Artefakte in der Dynamik, aber die Verteilungsfunktionen entsprechen dann einem kanonischen Ensemble. Der Nachweis des Vorliegens eines definierten Ensembles ist theoretisch schwierig und manchmal nicht eindeutig. So ist der Nose-Hoover-Thermostat zwar für komplexe Systeme geeignet [60, 61], bewirkt beim harmonischen Oszillator aber ein pathologisches Verhalten. Für diesen speziellen Fall führen Nose-Hoover-Ketten zum Erfolg. Molekulardynamische Simulationen im isobaren Ensemble sind ebenfalls möglich, wegen eines unverhältnismäßig hohen Implementierungsaufwands aber selten anzutreffen [62, 63].

*Berendsen* [64] hat einen sehr einfachen Thermo- und Barostat vorgeschlagen, der einfach zu implementieren ist und im Grenzwert schwacher Kopplung die Dynamik des Systems nicht beeinflusst. Es gelingt zwar die Vorgabe von Druck und Temperatur, aber es liegt dafür ein artifizielles „Berendsen-Ensemble“ vor, dessen zweite statistischen Momente keine Beziehung mehr zu thermodynamischen Größen haben. So ist etwa die isotherme Kompressibilität  $\beta_T$  nicht mehr mit Volumenfluktuationen verknüpft:

$$\sigma^2(V) = V k_B T \beta_T \quad \text{mit} \quad \sigma^2(V) = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2 \quad (3.31)$$

In der Berendsen-Kopplung werden Druck bzw. Temperatur in einem Prozess erster Ordnung ihren Zielwerten angenähert (Relaxationszeiten  $\tau_T, \tau_P$ ), indem die Geschwin-

digkeiten bzw. Koordinaten mit den Faktoren  $\lambda_T$  und  $\lambda_P$  neu skaliert werden:

$$\lambda_T = \left(1 + K_T \Delta t \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right)^{1/2} \quad \text{mit} \quad K_T = \frac{2c_V}{k_B \tau_T} \approx \frac{1}{\tau_T} \quad (3.32)$$

$$\lambda_P = (1 + K_P \Delta t (P(t) - P_0))^{1/3} \quad \text{mit} \quad K_P = \frac{\beta_T}{\tau_P} \quad (3.33)$$

Einzig für den Fall  $K_T \Delta t = 1$  stellt sich ein definiertes Ensemble ein: das isokinetische Ensemble. Für  $K_T \Delta t = 0$  ergibt sich wieder das NVE-Ensemble. Für Wasser [64] konnte gezeigt werden, dass für  $\tau_T > 0,5$  ps die Dynamik des Systems nicht mehr gestört wird (schwache Kopplung). Für die Druckkopplung wird die Bedingung  $\tau_P > \tau_T$  nahegelegt.

### 3.4.3 Das Simulationspaket Moscito

Cut-off-Radius $r_c$	: 0,9Å
Cut-off-Radius der Nachbarschaftsliste	: 1,1Å
Update der Nachbarschaftsliste	: automatisch [65]
T-Kopplung $K_T$	: $1 \cdot 10^{-3}$
p-Kopplung $K_p$	: $1 \cdot 10^{-7}$
PME-Gitterweite	: 1Å
Ordnung der PME-Interpolation	: 4
Ewald-Konvergenz-Parameter $\alpha$	: $5.36 \text{Å}^{-1}$
SHAKE-Konvergenz	: 0,001
Integrationsschritt $\Delta t$	: 2,0 fs

**Tabelle 3.3:** Verwendete MOSCITO-Parameter für die Simulationen. Die Druckskalierung geschieht in allen drei Raumrichtungen unabhängig.

Im Simulationsprogramm MOSCITO kommt der Berendsen-Thermo - und Barostat zum Einsatz. Die Integration der Bewegungsgleichungen geschieht über den Leap-frog-Algorithmus, die Bindungslängen werden mit SHAKE konstant gehalten.<sup>3</sup> Die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen werden strikt getrennt behandelt. Dies erlaubt, bindende Wechselwirkungen beliebig zu modifizieren. Außerdem wird ein schwerpunktbasiertes Virial verwendet (Gl. 3.30), so dass eventuelle Zwangsbedingungen und

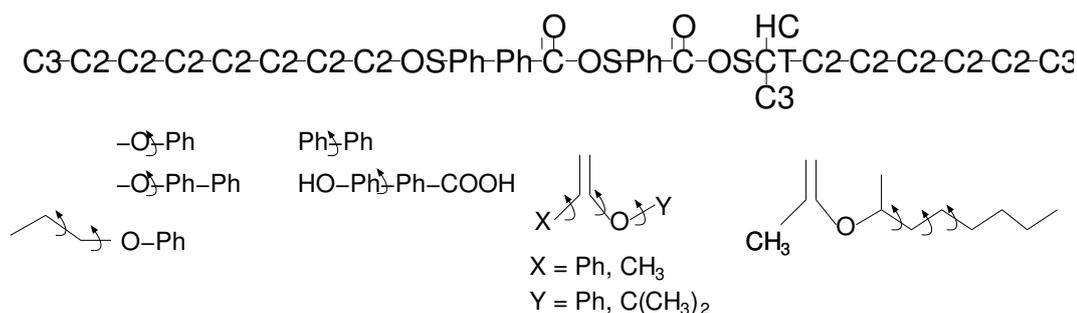
<sup>3</sup>Eine interessante Alternative zum Leap-frog-Algorithmus stellen „reversible reference system propagator algorithms“ (RESPA) dar; in einem Liouville-Operator-Formalismus kann gezeigt werden, wie die Kraftberechnung effizienter gestaltet werden kann, indem nach der Reichweite der Kräfte innerhalb des Systems unterschieden wird. Der auf diese Weise entstehende reversible Integrator ist letztlich wieder der Leap-frog-Algorithmus, diesmal allerdings mehrmals ineinander verschachtelt entsprechend den Kräften im System. Da dann auch die schnellste auftretende Dynamik erfasst wird, ist keine Fixierung der Bindungslängen mehr erforderlich. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [66].

intramolekulare Anteile nicht in die Druckberechnung eingehen; in Gl. (3.30) stellen die  $\mathbf{r}_i$  Molekülschwerpunkte dar, während die  $\mathbf{f}_i$  die Summe der Kräfte auf alle Sites des Moleküls  $i$  darstellen. Die MI-Konvention wird daher auch nur auf ganze Moleküleinheiten angewendet. Eine ausführliche Darstellung findet sich im MOSCITO-Manual [58]. Die in den Simulationen verwendeten globalen Parameter sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

### 3.5 Parametrisierung

Die Parametrisierung der Wechselwirkungspotenziale geht von experimentellen Daten von Molekülgeometrien aus. Diese hängen aber immer von der Umgebung des Moleküls ab. Die Gleichgewichtsgeometrien eines Moleküls im Kristall, in Lösung oder Gasphase können voneinander abweichen. Um diese Abhängigkeit zu vermeiden, ist man auf Experimente in der Gasphase oder Ab-initio-Berechnungen angewiesen. Erstere liegen aber nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Molekülen vor, so dass für den betrachteten Fall Ab-initio-Berechnungen herangezogen werden.

Da flüssigkristalline Substanzen zu keiner Stoffklasse wie z. B. Proteine gehören, wo empirische Kraftfelder zu Verfügung stehen, muss ein praktikabler Ansatz gefunden werden, der „korrigierend“ in die empirischen Kraftfelder eingreift. Dabei konzentriert man sich auf die Elektrostatik und die konformativ wichtigen weichen Moden. Insbesondere zur Ermittlung von Partiaalladungen, die die elektronische Struktur des Moleküls charakterisieren, muss für jedes Molekül erneut das elektrostatische Potenzial ab-initio bestimmt werden. Für die Torsionsmoden des Moleküls ist es allerdings ausreichend, sich auf geeignete Molekülfragmente zu beschränken. Die auf diese Weise erhaltenen Torsionspotenziale können später – abhängig von der Topologie des Moleküls – wieder verwendet werden. Sämtliche Torsionspotenziale des Zielmoleküls MHPOBC sind auf diese Weise ab-initio charakterisiert worden; die entsprechende Zerlegung in Fragmente zeigt Abb. 3.2 Nachfolgend findet sich eine detaillierte Beschreibung des Kraftfelds und seiner ab-initio-optimierten Parameter.



**Abbildung 3.2:** Formaler Aufbau des Zielmoleküls aus den Wechselwirkungstypen der Tab. 3.4. Der Phenylring ist mit Ph abgekürzt. Die Zerlegung in Atomquadrupel, welche wichtige Torsionspotenziale definieren, führt zu den ebenfalls dargestellten Fragmentmolekülen, an denen die berechneten Diederwinkelpotenziale markiert sind.

### 3.5.1 Intermolekulare Wechselwirkungen

Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander erfolgt paarweise additiv. Der intermolekulare Anteil der potentiellen Energie lautet:

$$\begin{aligned}
 U_{inter} = & \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_\kappa \sum_{m>n} \sum_\lambda \frac{q_{n_\kappa} q_{m_\lambda}}{r_{n_\kappa m_\lambda}}}_{\text{Coulomb-Term}} \\
 & + \underbrace{\sum_n \sum_\kappa \sum_{m>n} \sum_\lambda 4 \epsilon_{n_\kappa m_\lambda} \left\{ \left( \frac{\sigma_{n_\kappa m_\lambda}}{r_{n_\kappa m_\lambda}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{n_\kappa m_\lambda}}{r_{n_\kappa m_\lambda}} \right)^6 \right\}}_{\text{Lennard-Jones-Term}} \quad (3.34)
 \end{aligned}$$

Im verwendeten Simulationsprogramm MOSCITO erfolgt die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung mit Hilfe des PME-Verfahrens (s. Abschn. 3.2.3). Die Indizes  $m$  und  $n$  bezeichnen zwei Moleküle, deren Atome (Sites) über die Partialladungen  $q$  bzw. über die LJ-Parameter  $\epsilon_{n_\kappa m_\lambda}$  und  $\sigma_{n_\kappa m_\lambda}$  miteinander wechselwirken. Für die LJ-Wechselwirkungsparameter wird die Mischungsregel von Lorentz-Berthelot angewendet. Besonders hervorzuheben ist, dass Methylen- und Methylgruppen der Alkylketten jeweils als einzelne Wechselwirkungszentren beschrieben werden. Hierbei kommen die Parameter von *Siepmann et al* zum Einsatz [67], mit denen sich die Thermodynamik von Alkanen bis zum kritischen Punkt beschreiben lässt. Alle anderen Parameter sind dem OPLS-Kraftfeld von Jorgensen entnommen [68]. Bei dem verwendeten Kraftfeld handelt es also um eine Mischung aus einem All-atom- und United-atom-Ansatz (Tab. 3.4).

Typ	Beschreibung	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon k_B^{-1}/\text{K}$	$M/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
C	Carbonylkohlenstoff ( $\text{sp}^2$ )	3.75	52.88	12.0
C2	Methylengruppe	3.93	47.00	14.01
C3	Methylgruppe	3.93	114.00	15.01
CA	Kohlenstoff im Phenylring ( $\text{sp}^2$ )	3.55	35.25	12.0
CAB	Brückenkohlenstoff im Biphenyl	3.55	35.25	12.0
CT	$\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom	3.50	33.24	12.0
HA	Wasserstoffatom im Phenylring	2.42	15.11	1.01
HC	Alkylwasserstoff	2.50	15.11	1.01
O	Carbonylsauerstoff ( $\text{sp}^2$ )	2.96	105.76	15.99
OS	$\text{sp}^3$ -Sauerstoff in Ether/Ester	2.90	70.51	15.99

**Tabelle 3.4:** Definition der Wechselwirkungstypen

### Optimierte Parameter: Partialladungen

Partialladungen auf allen explizit behandelten Atomen sind ein Vehikel, um das elektrostatische Potenzial (ESP) eines Moleküls zu modellieren. Damit stellt sich zunächst die Frage, wie man an eine Verteilung der Elektronendichte gelangt, um das ESP berechnen zu können, und welche Konformation des Moleküls man betrachtet. Mittlerweile ermöglicht es die heutige Rechnergeneration, routinemäßig ein Molekül mit ca. 15 Atomen im HF-Limit zu beschreiben. Die Repräsentation des ESP in Form von Ladungen ist jedoch nicht eindeutig; die verwendeten Anpassungsverfahren führen oftmals zu artifiziell hohen Ladungen auf einzelnen Sites und somit auch zu starken Artefakten in der intramolekularen Dynamik.<sup>4</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome, die zudem noch stark abgeschirmt sind (z. B. sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff), tragen schlecht bestimmte, meist zu hohe Ladungen. Eine Minimierung dieser Ladungen ist gerade bei flexiblen Molekülen von besonderer Bedeutung, da es sonst zu einer starken Verschiebungspolarisation kommen kann. Die Gruppe um *Kollman* hat versucht, durch Einführung von Zwangsbedingungen dem Prozess der Ladungsbestimmung eine besser definierte Richtung zu geben: Gerade für schwere Atome wird eine möglichst geringe Partialladung angestrebt, indem für den Optimierungsprozess eine Zielladung von Null über zusätzliche Zwangsbedingungen  $g_l$  vorgegeben wird (Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_l$ ) [69]:

$$f(q_1, \dots, q_N) = \chi_{ESP}^2 + \chi_{hyp.restr.}^2 + \lambda_1 g_1 + \dots + \lambda_w g_w \quad (3.35)$$

$$\chi_{ESP}^2 = \sum_i^{\text{ESP-points}} \left( V_i - \sum_j^N \frac{q_j}{r_{ij}} \right)^2 \quad (3.36)$$

$$\chi_{hyp.restr.}^2 = a \sum_j^N [(q_j^2 + b^2)^{1/2} - b] \quad (3.37)$$

Bei  $V_i$  handelt es sich um das quantenmechanisch bestimmte elektrostatische Potenzial an den Punkten  $i$  (ESP) und  $q_i$  sind die resultierenden Ladungen (Gl. 3.36). Über eine hyperbolische Funktion (Gl. 3.37) kann eine bestimmte Ladung mit der Wichtung  $a$  vorgegeben werden, während das Verhalten der Funktion an den Randbereichen relativ willkürlich mit  $b = 0.1e$  festgelegt wird. Am Minimum der Funktion  $f$  (Gl. 3.35) gilt

$$\frac{\delta f}{\delta q_k} = 0, \quad \frac{\delta f}{\delta \lambda_l} = 0 \quad \forall k, l$$

Die resultierende Matrixgleichung der Form  $Aq = B$  muss für  $q$  iterativ gelöst werden, da die Matrix  $A$  von  $q$  abhängt. Die notwendigen Algorithmen finden sich bereits kodiert im Programm RESP („restraint electrostatic potential“), das über die AMBER-Homepage zu beziehen ist [70]. Die auf diese Weise bestimmten Ladungen tragen wesentlich zur Güte des AMBER-Kraftfelds bei. Folgende Prozedur liegt dieser Arbeit zu Grunde:

<sup>4</sup>starke Repulsion in der 1,4-Wechselwirkung

**Verfahren „wk/free“** Eine Zielladung von Null wird für die schweren Atome im Molekül angestrebt (mit einer schwacher Ankopplung von  $a = 5 \cdot 10^{-4}$ ). Für die übrigen Sites gibt es keine Nebenbedingungen.

**Verfahren „st/eq“** Außer für die Atome in Methyl- und Methylengruppen werden die erhaltenen Ladungen aus dem ersten Schritt beibehalten (diesmal stärker mit  $a = 1 \cdot 10^{-3}$ ). Für Wasserstoffatome in Methyl- und Methylengruppen wird als Nebenbedingung die Gleichheit ihrer Ladungen gefordert.

Die so erhaltenen Ladungen, die die quantenmechanisch erhaltenen Multipolmomente bestmöglich wiedergeben, haben günstige Auswirkungen: Man stellt eine geringere Abhängigkeit von der jeweiligen Molekülkonformation fest und die Torsionsbarrieren und Hydratisierungsenergien werden realistisch modelliert [70, 71, 72].

Abb. 3.3a zeigt als Beispiel die Abhängigkeit der Ladungen auf einem Atomquadrupel des entsprechenden Torsionswinkel. Dazu wurde bei jedem festgehaltenen Diederwinkel nach der quantenmechanischen Geometrieoptimierung der übrigen Molekülfreiheitsgrade das elektrostatische Potenzial berechnet und Ladungen mit dem zweistufigen RESP-Verfahren ermittelt. Am höchsten Minimum des Potenzials erkennt man deutlich, dass die Ladung stark schwankt. Aus diesem Grund bietet RESP die Möglichkeit, eine Mittelung über mehrere Molekülkonformationen vorzunehmen. Diese Option wurde im vorliegenden Fall aber nicht angewendet.

Zur Generierung der Punkte, an denen quantenmechanisch das elektrostatische Potenzial in MHPOBC und den Fragmenten für die Ladungsanpassung ausgerechnet werden soll, dienen Kugelschalen um die einzelnen Atome, deren kleinster Radius vom Van-der-Waals-Radius des betreffenden Atoms bestimmt wird. Mit dem Programm DPPOL aus der MOSCITO-Sammlung [58] wurden im vorliegenden Fall vier Kugelschalen mit einem gegenseitigen Abstand von  $0,2 \text{ \AA}$  verwendet. Die ab-initio-Rechnung erfolgte mit verkürzten Alkylketten: Die Hexyl- bzw. Octylkette wurde jeweils durch eine Ethylgruppe ersetzt.

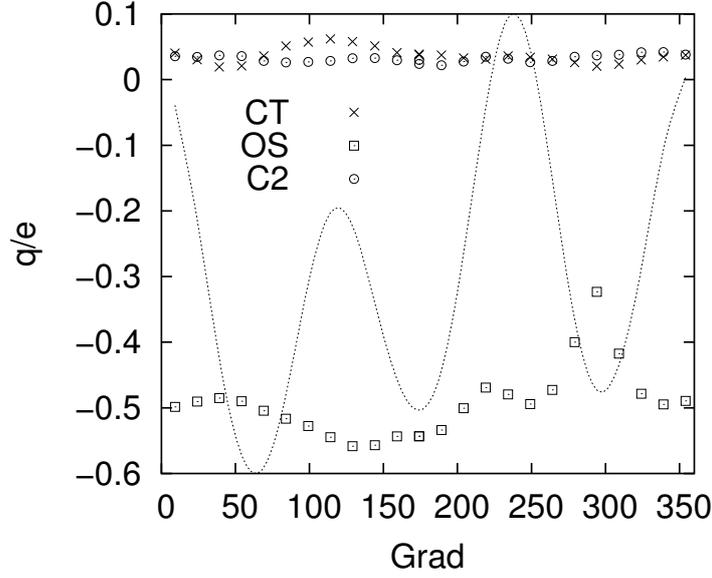
### 3.5.2 Intramolekulare Wechselwirkungen

Die bindende Wechselwirkung ist durch die Struktur des Moleküls festgelegt. Zwei benachbarte, chemisch gebundene Atome unterliegen einem Bindungslängenpotenzial. Der gesamte Bindungsbeitrag zur potenziellen Energie von  $N$  Molekülen mit jeweils  $G$  Bindungen lautet

$$U_b = \frac{1}{2} \sum_n^N \sum_g^G k_{n_g}^b \left( r_{n_g(\kappa\lambda)} - r_{n_g}^0 \right)^2 \quad (3.38)$$

Drei chemisch gebundene Atome definieren einen Bindungswinkel, das resultierende Bindungswinkelpotenzial ist eine Drei-Körper-Wechselwirkung:

$$U_a = \frac{1}{2} \sum_n \sum_g k_{n_g}^a \left( \varphi_{n_g(\kappa\lambda\omega)} - \varphi_{n_g}^0 \right)^2 \quad (3.39)$$



**Abbildung 3.3:** (a) Torsionswinkelabhängigkeit der Ladungen (Symbole) auf den Sites des Quadrupels OS-CT-C2-C2. Es sind nur die ersten drei Sites berücksichtigt. Der Verlauf des Torsionspotenzials ist ebenfalls eingetragen (gepunktete Linie, ohne Maßstab).

Um Phenylringe oder Carbonylsysteme planar zu halten, hält man die Quadrupel der Sites  $\kappa, \lambda, \omega$  und  $\tau$  mit Hilfe einer starken harmonischen Kraft in einer Ebene („improper dihedral“):

$$U_{\text{imp}} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_g k_{n_g}^{\text{di}} (\Psi_{n_g(\kappa\lambda\omega\tau)} - \Psi_{n_g}^0)^2 \quad (3.40)$$

Diese einfachen, harmonischen Ansätze erweisen sich als praxistauglich.  $g$  bedeutet im jeweiligen Fall ein Tupel  $(\kappa\lambda)$ , Tripel  $(\kappa\lambda\omega)$  oder Quadrupel  $(\kappa\lambda\omega\tau)$  aus Sites eines Moleküls. Die Gleichgewichtsbindungslängen und -winkel sowie die Kraftkonstanten sind dem OPLS-Kraftfeld [68] entnommen und finden sich tabelliert im Anhang. Reguläre Torsionspotenziale  $U_{\text{died}}$  werden im folgenden Abschnitt näher beschrieben. Die gesamte intramolekulare Wechselwirkung besteht aus der Summe der genannten Beiträge ergänzt um eine explizite Behandlung der intramolekularen Coulomb- und LJ-Wechselwirkung:

$$U_{\text{intra}} = U_b + U_a + U_{\text{imp}} + U_{\text{died}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^M \sum_{\kappa=1}^{N_n-1} \sum_{\lambda=\kappa+1}^{N_n'} \frac{q_\kappa q_\lambda}{r_{\kappa\lambda}} f_{n\kappa\lambda} \quad (3.41)$$

$$+ \sum_n \sum_\kappa \sum_\lambda 4 \epsilon_{\kappa\lambda} \left\{ \left( \frac{\sigma_{\kappa\lambda}}{r_{\kappa\lambda}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\kappa\lambda}}{r_{\kappa\lambda}} \right)^6 \right\} \quad (3.42)$$

Mit  $f_{n\kappa\lambda}$  lässt sich die intramolekulare Coulomb-Wechselwirkung modifizieren. Auch die intramolekularen LJ-Parameter sind separat wählbar<sup>5</sup>.

### Optimierter Parameter: Torsionspotenziale

Torsionspotenziale spielen im Wechselspiel zwischen inter- und intramolekularen Einflüssen eine entscheidende Rolle, besonders auf dem Gebiet der „weichen Materie“, und bestimmen maßgeblich die Gestalt eines Moleküls. Die Schwierigkeit der Modellierung von Torsionspotenzialen ergibt sich daraus, dass lediglich eine Modifizierung der (nicht bindenden) 1,4-Wechselwirkung den Verlauf nicht zufriedenstellend beschreiben kann. Somit wird ein korrigierendes Diederwinkelpotenzial  $U_{\text{died}}$  notwendig, das die 1,4-Wechselwirkung modifiziert:

$$U_{\text{died}} = \sum_n \sum_g k_{n_g}^{\text{dp}} \left[ 1 + \cos \left( m_{n_g} \psi_{n_g(\kappa\lambda\omega\tau)} - \psi_{n_g}^0 \right) \right] \quad (3.43)$$

Lässt man für jedes Quadrupel  $\kappa\lambda\omega\tau$  von Sites mehrere Cosinusterme zu, kann praktisch jeder Verlauf eines Torsionspotenzials über eine Reihenentwicklung mit  $m_{n_g} = 1 \dots \infty$  beschrieben werden. In Tab. A.3 im Anhang sind für alle Site-Quadrupel die Parameter aufgeführt, die durch Anpassung der im folgenden beschriebenen Torsionspotenziale gefunden wurden. Diese Anpassung gelingt mit Gl. (3.43) in der Regel sehr befriedigend [49], so dass in dieser Arbeit darauf verzichtet wird, neben den ab-initio erhaltenen Potenzialen die entsprechenden Anpassungen darzustellen. Man zerlegt das Zielmolekül in Quadrupel von Atomtypen A-B-C-D und führt an geeigneten Fragmentmolekülen Ab-initio-Berechnungen von Torsionspotenzialen durch. Auf dem Niveau HF/6-31G\* wird der jeweils betrachtete Torsionswinkel fixiert und das gesamte Fragmentmolekül einer Geometrieoptimierung unterzogen. Diese Fragmentierung wurde schon in Abb. 3.2 deutlich.

### Etherfragmente

Die Torsion C2-OS-CA-CA in Abb. 3.4a findet sich in Mesogenen häufig, dennoch ist sie in diversen Kraftfeldern nur unzureichend parametrisiert, wie kürzlich *Glaser et al.* zeigen konnten [73]. Im Minimum liegt eine „in plane“-Struktur vor, das zweite lokale Minimum bei 90° verschwindet unter störungstheoretischer Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (Möller-Plesset-Störungsrechnung 2.Ordnung, MP2 [73]). Ersetzt man den Phenylring durch ein Biphenylsystem, ist kaum eine Veränderung zu erkennen. Die Kristallstruktur bestätigt im wesentlichen die Lage des gefundenen absoluten Minimums [42].

Wandert man im Zielmolekül weiter Richtung Alkylkette, ergeben sich noch zwei weitere Torsionspotenziale, die Ethersauerstoff enthalten (Abb. 3.4b). Man beobachtet

<sup>5</sup>Die Striche an den Summenzeichen bedeuten, dass 1,2- und 1,3-Wechselwirkung ausgeschaltet und die 1,4-Wechselwirkungen um den Faktor  $f_{n\kappa\lambda} = 0.5$  verringert bzw. ganz abgeschaltet sind, wenn es sich um eine Torsion aus Zentren im United-atom-Ansatz handelt.

eine Angleichung der Minima und Maxima sowie eine Absenkung der trans-Barriere, wenn sich der Ethersauerstoff in Stellung 4 befindet.

#### Esterfragmente

Da es sich bei dem Zielmolekül um einen Doppellester handelt, gibt es eine ganze Reihe entsprechender Torsionen zu berücksichtigen. Die zentralen Bindungen der betrachteten Torsionen sind in Abb. 3.5a mit Ziffern bezeichnet, die Substituenten mit X und Y abgekürzt. Je nachdem ob man für Y einen Phenylring oder einen Alkylrest wählt, wird die zentrale oder die laterale Estergruppe des Zielmoleküls beschrieben. Unabhängig von Y erlaubt der Potenzialverlauf um die Bindungen 1 und 2 praktisch keine freie Drehbarkeit, es liegt wie im Kristall eine Trans-Konformation vor. Die Torsion um Bindung 3 (CA-CA-OS-C) hingegen zeigt viel niedrigere Torsionsbarrieren: In Abb. 3.5b ist dargestellt, wie sich die Torsionsbarrieren bei steigender Zahl resonanter Substituenten weiter verkleinern. Für das Zielmolekül MHPOBC bedeutet dies, dass die Vorstellung von einem starren Core nur bedingt gerechtfertigt ist, denn es ist eine interne Rotation im Core des Moleküls möglich.

#### Alkylfragmente

Wählt man für Y eine Propylgruppe (Abb. 3.6), wird damit der Übergang in die andere Seitenkette des Zielmoleküls beschrieben. Da dann nicht mehr die gleiche Resonanz wie im Core möglich ist, zeigt die Torsion C-OS-CT-C2 keine Abhängigkeit mehr von Substituent X. Rückt man in der Kette weiter nach rechts, ergeben sich drei weitere charakteristisch verschiedenen Torsionspotenziale: Das erste (OS-CT-C2-C2) unterscheidet sich von den folgenden in seinem globale Minimum, das bei  $60^\circ$  liegt. Zusammen mit dem Torsionspotenzial aus Abb. 3.5a scheint es für den starken Knick (Bent) dieser Seitenkette verantwortlich, der im Kristall besonders ausgeprägt ist; im Kristall liegt das Minimum des Potenzials, das Abb. 3.5a beschreibt, sogar noch bei einem kleineren Wert, so dass in dieser und folgenden Torsionen der Grund für den starken Knick dieser Kette von  $90^\circ$  zu sehen ist.

Obwohl in MHPOBC nicht vorhanden, sollen an dieser Stelle noch die Torsionen der Alkylkette in Gegenwart eines Phenylrings beschrieben werden, die in den Cyanobiphenylen auftreten (Abb. 3.7). In MHPOBC verläuft dieser Übergang wie schon beschrieben über einen Ethersauerstoff. Wie aus dem Vergleich mit einer reinen Alkylkette ersichtlich wird, nehmen die Barrieren in der Nähe des Phenylrings ab; verglichen mit der Torsion im Etherfragment (Abb. 3.4b), liegt jetzt ein Minimum bei ca.  $90^\circ$  vor, also eine Out-of-plane-Geometrie.

#### Biphenyl

Die zwei Phenylringe des Biphenylsystems in Abb. 3.8 zeigen eine Verkippung von  $45^\circ$ . Der Verlauf des Torsionspotenzials ändert sich nicht, wenn man das resonante  $\pi$ -System mit einer Hydroxy- und einer Carboxygruppe vergrößert. Die Packung im

Kristall hingegen führt zu einer nahezu planaren Anordnung. Die im flüssigkristallinen Zustand auftretende Verkipfung ist für die Ramanaktivität der damit verbundenen Schwingungsmode verantwortlich und wird in Abschn. 6.1.1 diskutiert. In einer Studie des gesamten Phasendiagramms dient der Winkel zwischen den beiden Phenylringen als charakteristische Sonde. In der Gasphase findet man dort einen Winkel von  $45,7^\circ$  [74].

### 3.5.3 Anmerkungen zum verwendeten Kraftfeld

Dem gewählten Kraftfeldansatz liegen ganz praktische Gesichtspunkte zu Grunde: Die Verwendung eines Hybrid-Modells, einer Mischung aus United-atom und All-atom bei der Beschreibung der atomaren Details, bringt eine große Ersparnis in der Rechenzeit mit sich. Gleichzeitig hat sich der United-atom-Ansatz bei Alkanen bewährt. Auf eine Berücksichtigung der Polarisierbarkeit wird explizit verzichtet, nur in der Verwendung leicht überschätzter Dipolmomente wird versucht, diesen wichtigen Effekt zu berücksichtigen [72]. Eine explizite Berücksichtigung hätte aufwändige Iterationen zur Folge, die das Zeitfenster der vorliegenden Simulationen weiter verkleinert hätten. Die ermittelten Ladungen gelten nur in der Minimumgeometrie exakt. Von entscheidender Bedeutung ist aber, dass bei Konformationsänderung das Dipolmoment einen ähnlichen Verlauf nimmt wie in der ab-initio-Rechnung. Dies wird in Abschn. 6.3 noch genauer untersucht.

Die Beschreibung der intramolekularen Dynamik mit Hilfe eines einfachen Diagonalkraftfelds reicht aus, da in den vorliegenden MD-Simulationen keine spektroskopische Genauigkeit angestrebt wird, sondern eine Modellierung von wesentlichen thermotropen Flüssigkristallphasen, die ganz essentiell auf dem Wechselspiel zwischen den weichen intramolekularen Moden und intermolekularer Wechselwirkung beruhen. Die vergleichsweise geringe Bedeutung der harten intramolekularen Moden kommt darin zum Ausdruck, dass für diese auch unspezifische Werte angesetzt werden könnten, die sich nur an der Bindungsordnung orientieren, ohne die Aussagekraft molekuldynamischer Simulationen zu schmälern [7, 17].

Die Verwendung möglichst vieler ab-initio berechneter Parameter hat sich im übrigen als nicht optimal herausgestellt. Die Wirkung sämtlicher Kraftfeldparameter muss darin bestehen, essentielle Größen wie Dichte, Verdampfungs- oder Sublimationsenthalpie im experimentellen Rahmen wiederzugeben. Dafür sind insbesondere die Parameter der kurzreichweitigen intermolekularen Wechselwirkung verantwortlich. Diese sind daher in dieser Arbeit dem Jorgensen-Kraftfeld entnommen. Aus einer vergleichenden Studie in [75] geht hervor, dass das MMFF94-Kraftfeld, das seine Parameter vollständig auf Ab-initio-Rechnungen zurückführt, entscheidende Schwächen zeigt. Es kommt ohne Partialladungen aus, da in ein 14-7-Potenzial die Polarisierbarkeiten der Atome einfließen.

### 3.5.4 Implementierung

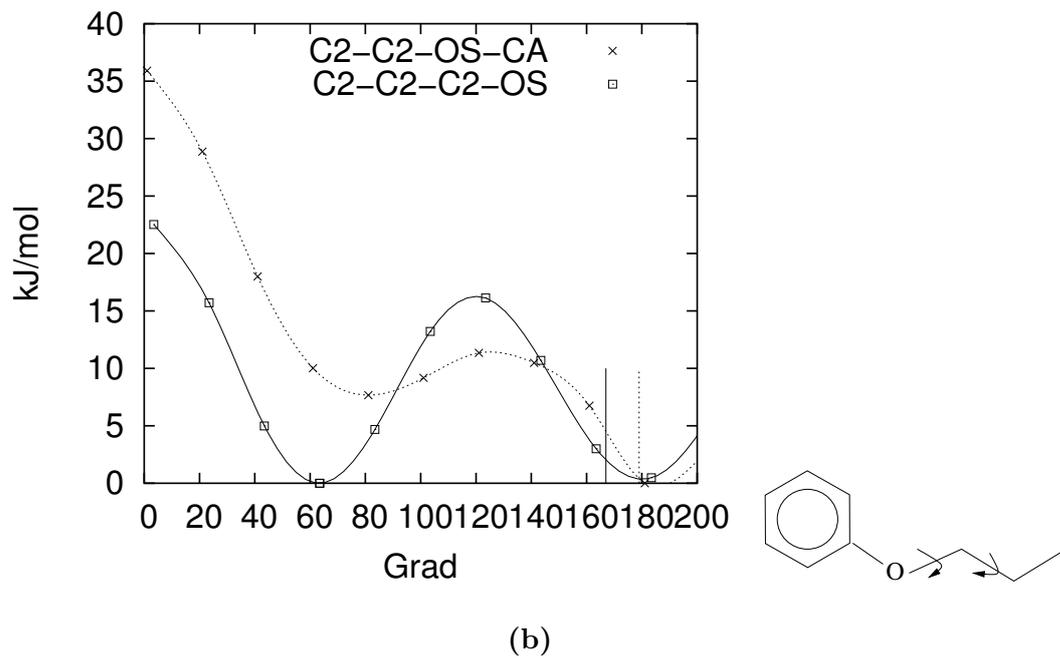
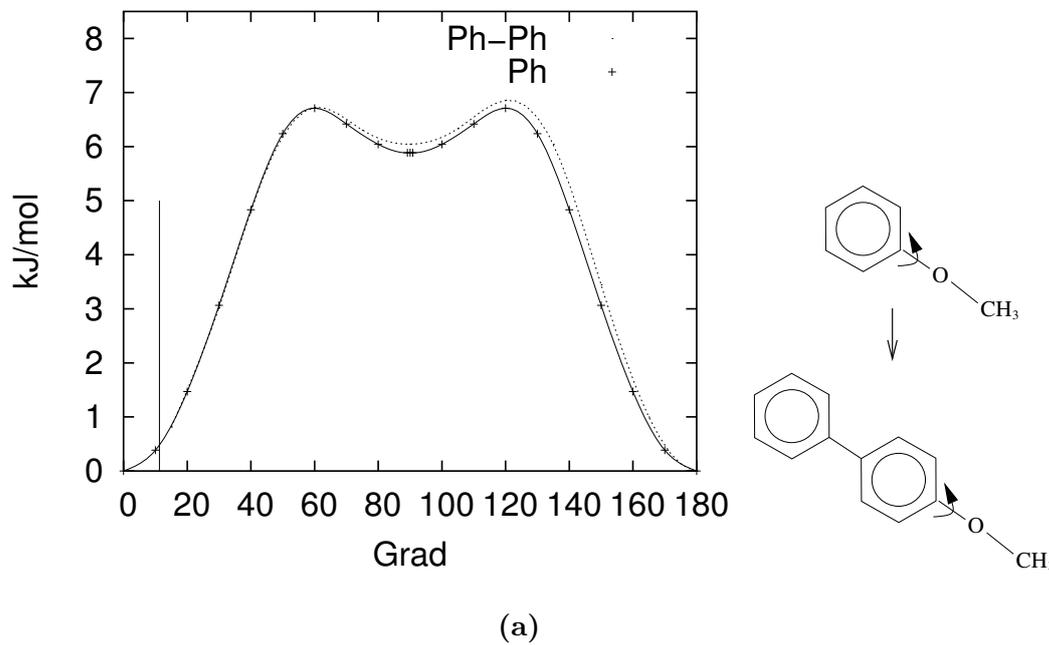
Um mit einer MD-Simulation beginnen zu können, müssen zunächst sämtliche Kraftfeldparameter in einer Datei vorliegen. Dazu eignet sich das Programm FFPARSE, das der MOSCITO-Sammlung beiliegt, in hervorragender Weise. Es erkennt die Topologie eines Moleküls anhand von kartesischen Koordinaten und versucht, alle notwendigen Parameter einer zentralen Sammlung zu entnehmen. Eine solche Sammlung existiert bereits für verzweigte Alkane und Alkohle sowie für Fettalkohlethoxylate („Henkel-Kraftfeld“). Die Ladungen können zusammen mit den kartesischen Koordinaten in einer Datei mit mol2-Format vorliegen, die mit dem Program MOLDEN [76] generiert wird und in der die einzelnen Sites zunächst mit Kraftfeldsymbolen des SYBYL-Kraftfelds versehen sind [77]. Diese können aber leicht über einen gezielten Suchprozess durch die gewünschten Symbole ausgetauscht werden. Da MOLDEN quantenchemische Berechnungen aufsetzen und darstellen kann, ist es an diesem Punkt der Implementierung günstig, die Ladungen zusammen mit den kartesischen Koordinaten in die Mol2-Datei schreiben zu lassen.<sup>6</sup> Die Ladungen sind im Anhang in Tab. A.6 aufgeführt, die Nummerierung der Sites zeigt Abb. A.1.

Die im weiteren für FFPARSE relevanten Informationen entnimmt es einer FF-Datei, in der alle Wechselwirkungstypen im Sinn von Tab. 3.4 definiert sind sowie alle bindenden Wechselwirkungen. Diese sind im Anhang in den Tabellen A.1, A.2, A.3, A.4, A.5 aufgeführt. Zur Beschreibung der Torsionspotenziale taucht ein weiterer Parameter  $n$  auf; kann das gleiche Torsionspotenzial durch mehrere Pfade beschrieben werden wie z.B. CA-CA-OS-C2, korrigiert dieser Faktor die Kraftkonstanten entsprechend der Häufigkeit des Torsionspfads. Die FF-Datei enthält auch Vorschriften zur Skalierung der 1,4-Wechselwirkung. Es können darüberhinaus zwischen beliebigen Sites die Wechselwirkungen abgeschaltet werden. Dies geschieht zwischen den United-atom-Zentren der Alkylketten. Beim Aufruf von FFPARSE wird festgelegt, welche Mischungsregeln verwendet werden sollen.

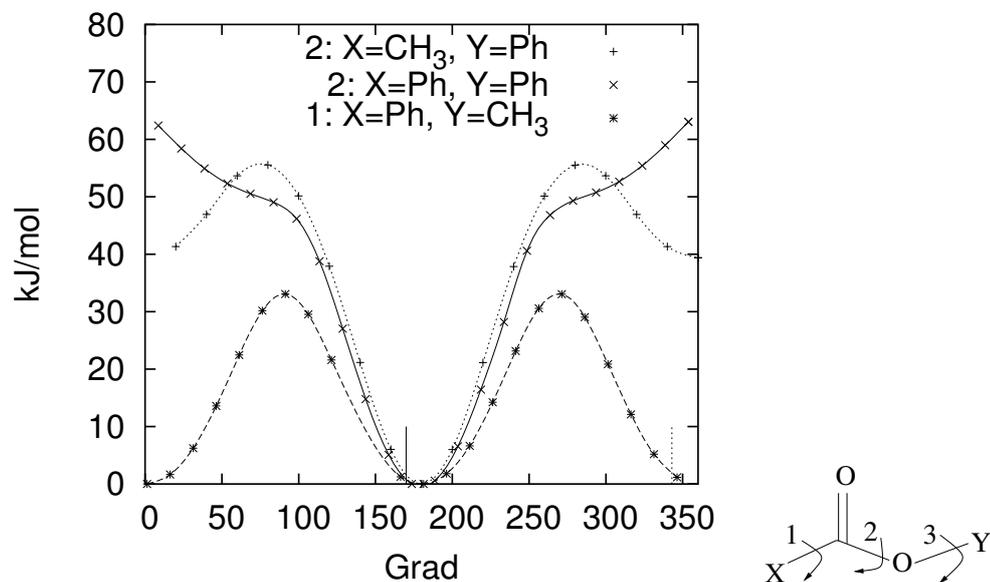
Die in dieser Arbeit zusammengestellte Parametersammlung sollte es im Prinzip ermöglichen, mit überschaubarem Aufwand Simulationen weiterer Derivate von Biphenylcarboxylaten aufzusetzen.

---

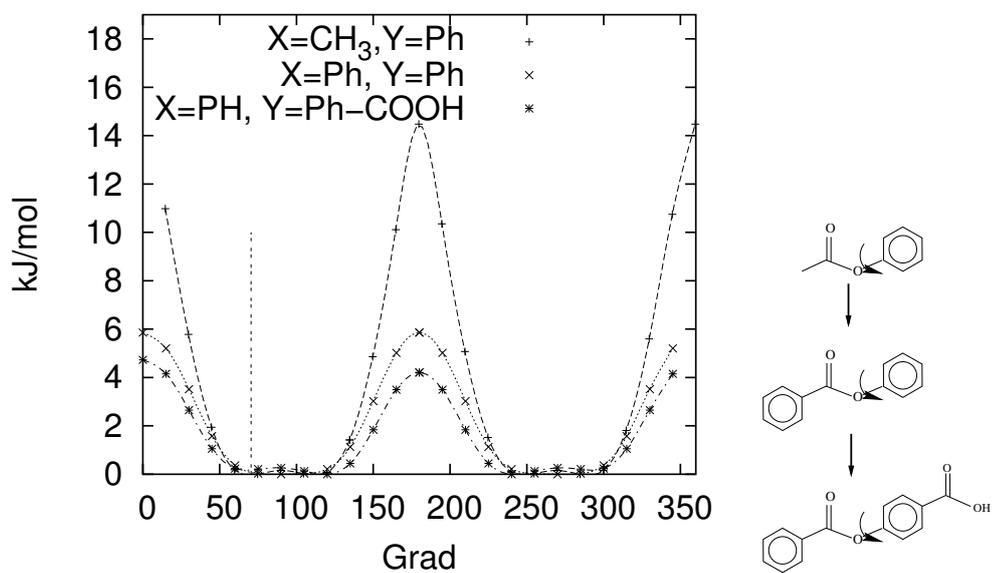
<sup>6</sup>Praktisches Detail: Man ist an dieser Stelle auf die Reihenfolge der Atome festgelegt, wie sie bei der Berechnung mit GAUSSIAN94 vorliegt. Auch das Programm RESP greift auf diesen Datensatz zurück.



**Abbildung 3.4:** a) Torsionspotenzial der Drehung um den Diederwinkel des Pfads CA-CA-OS-C2. (b) Torsionspotenziale der Alkylkette des Propylphenylethers, die das Sauerstoffatom enthalten. In allen Fällen sind die entsprechenden Winkel aus der Kristallstruktur eingezeichnet (senkrechte Linie) [42].

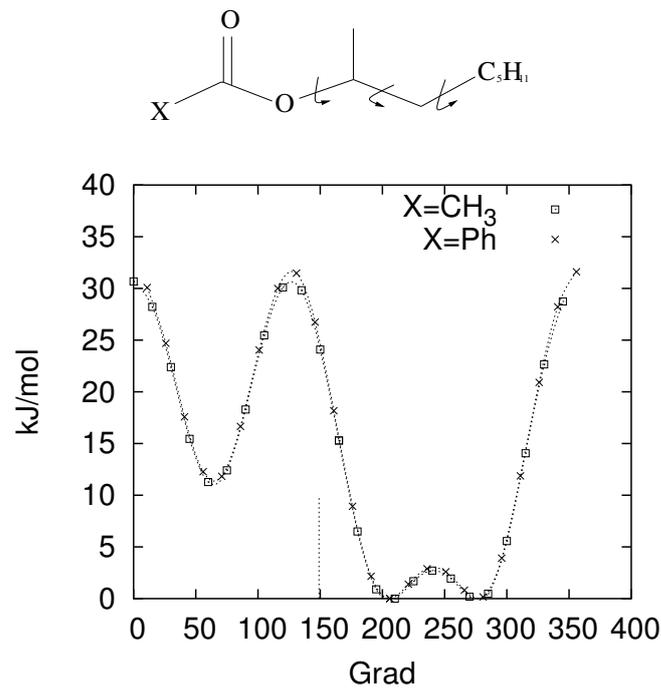


(a)

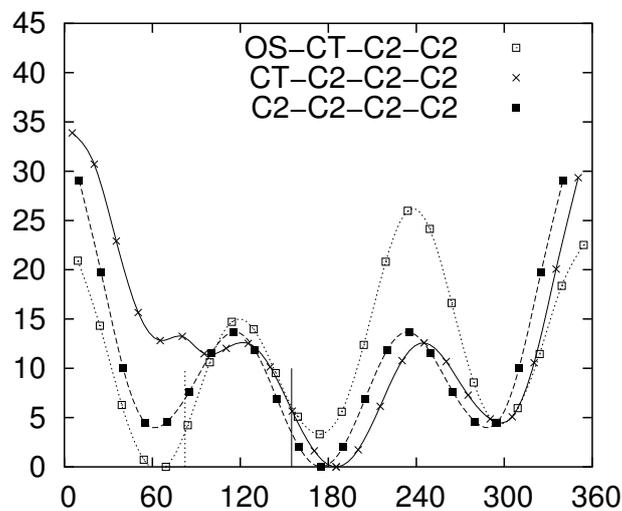


(b)

**Abbildung 3.5:** Torsionspotenziale von diversen Esterfragmenten, die im Core des Zielmoleküls vorkommen. (a) 1 und 2 zeigen durchweg eine sehr große Verwindungssteifigkeit. (b) Die Torsion um 3 als zentrale Bindung zeigt starke Abhängigkeit von den Substituenten X und Y. Der entsprechende Winkel aus der Kristallstruktur ist eingetragen (senkrechte Linie) [42].

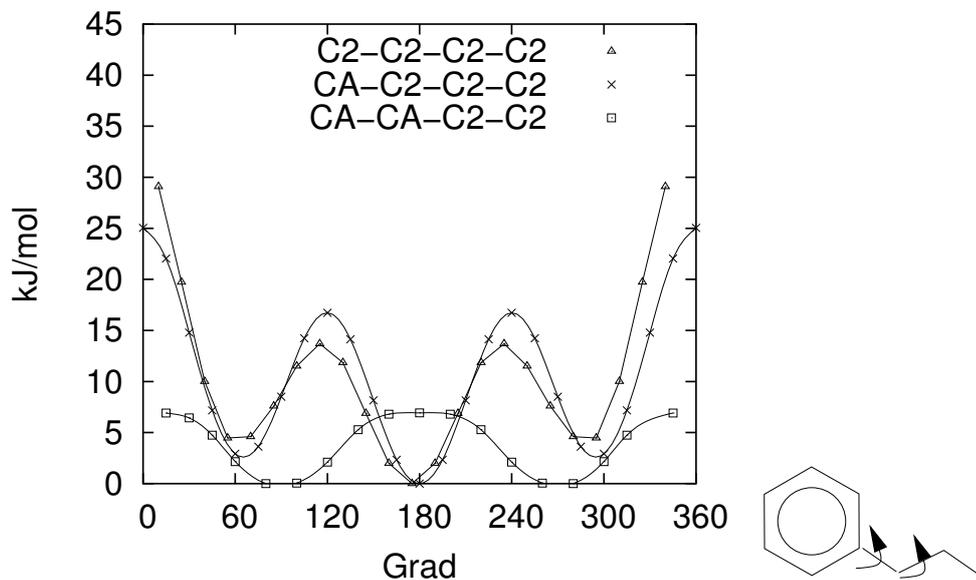


(a)

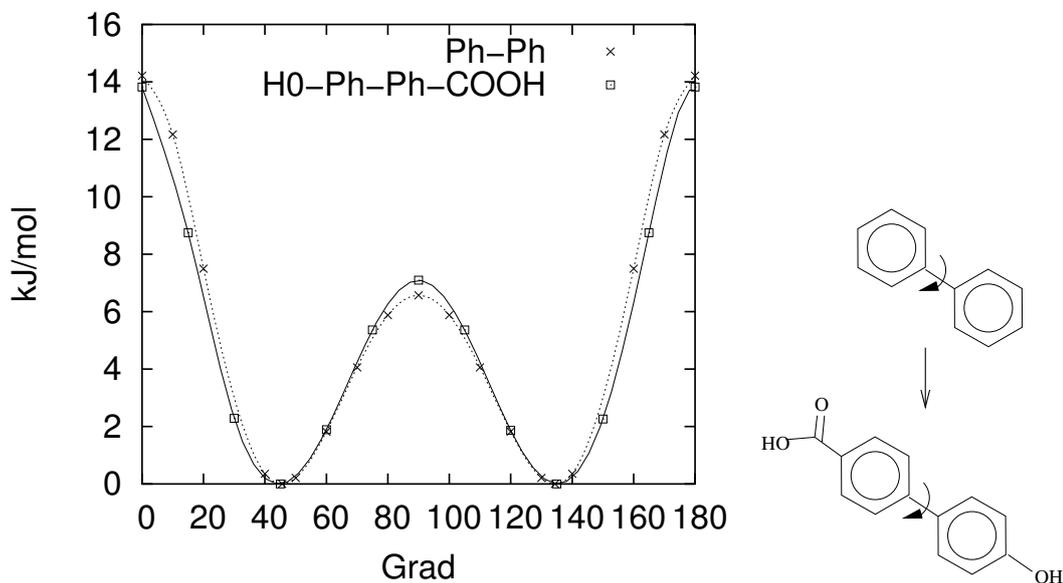


(b)

**Abbildung 3.6:** (a) Das Torsionspotenzial C-OS-CT-C2 zeigt keine Änderung, wenn für X eine Methylgruppe statt einer Phenylgruppe verwendet wird. (b) Weitere Torsionspotenziale der Alkylkette. Das ausgelöschte zweite Minimum in der Torsion CT-C2-C2-C2 rührt daher, dass die Alkylkette des Fragments zu lang ist, um bei einer Geometrieoptimierung immer im globalen Minimum vorzuliegen. Die im Kristall eingenommenen Winkel sind als senkrechte Linien für die ersten beiden Torsionen ebenfalls eingetragen [42].



**Abbildung 3.7:** Torsionspotenziale beim Übergang vom Phenylring in eine lineare Alkylkette. Je mehr aromatische C-Atome am Torsionspfad beteiligt sind, desto geringer fallen die Barrieren aus. Kein Strukturmerkmal von MHPOBC.



**Abbildung 3.8:** Verlauf des Torsionspotenzials zwischen zwei Phenylringen. Weitere Substituenten haben keinen Einfluss auf den Verlauf. Der entsprechende Winkel aus der Kristallstruktur beträgt nahezu  $0^\circ$  [42].

## 4 Frei schwebende Filme

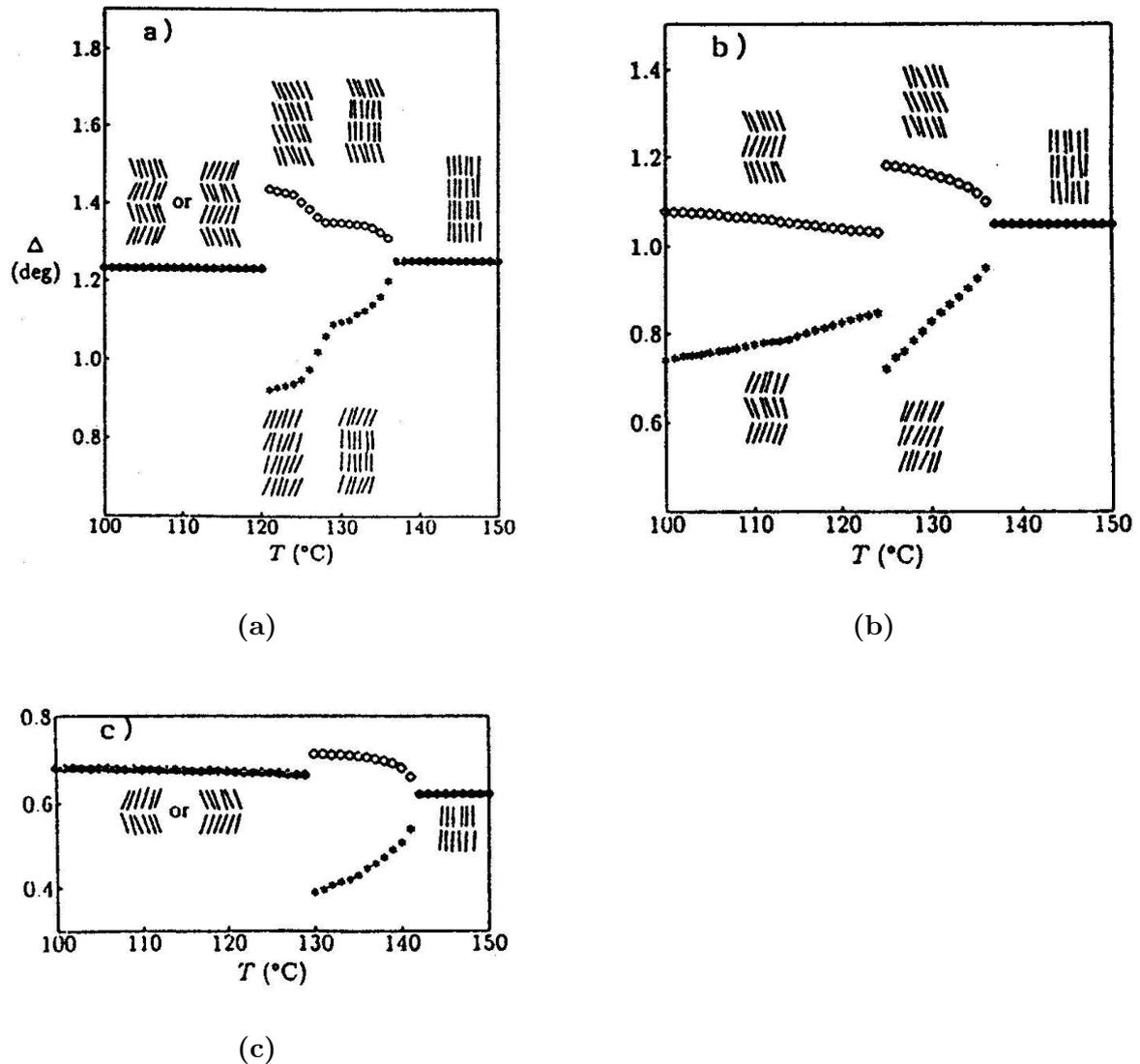
### 4.1 Experimentelles

Smektische Flüssigkristallphasen bieten die Möglichkeit, sie in frei schwebenden Filmen zu untersuchen: Wegen der geringen Dicke der Filme ist man zu Aussagen auf molekularer Ebene in der Lage. Frei schwebende Filme produziert man normalerweise in der A-Phase, sie können aber auch direkt in der C-Phase erzeugt werden. Ihre Stabilität reicht von zwei bis zu tausenden von Schichten. Dicke Filme untersucht man, wenn es um die Temperaturabhängigkeit helikaler Überstrukturen geht, deren Pitch mit Hilfe von Bragg-Reflexen bestimmbar ist. Den anderen Extremfall stellen einschichtige Filme von C-Phasen dar, die nach kurzer Zeit reißen. Die Anzahl  $N$  der Schichten kann genau bestimmt werden, so dass freie Filme von allgemeinem Interesse sind, da an ihnen die Veränderung physikalischer Eigenschaften beim Übergang von quasi zwei nach drei Dimensionen untersucht werden kann. Die Dicke der Schicht wird über die optische Reflektivität bestimmt. Zur Präparation wird die Probe auf einem rechteckigen Ausschnitt eines dünnen Glassubstrats verteilt. Ein elektrisches Feld von der Größe  $1\text{V/mm}$ , welches parallel zur Schicht angelegt wird, reicht bei ferroelektrischen Flüssigkristallen aus, um den Direktor der Schicht senkrecht zum Feld homogen auszurichten. Die Feldstärke ist um drei Größenordnungen kleiner als diejenige, die zum Schalten einer SSFLC-Probe notwendig ist, da die Probe keinen Zellwänden anhaftet. Misst man den Depolarisationsgrad des reflektierten Lichts, kann man daraus die Richtung des c-Direktors ableiten (Tiltrichtung der einzelnen Schichten).

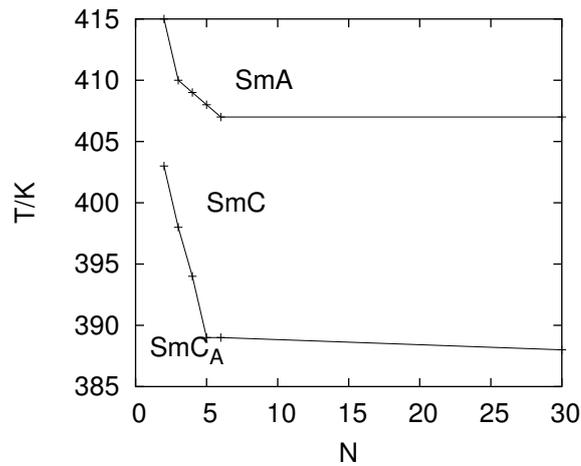
Abb. 4.1 illustriert, welche Vorstellungen man sich nach ellipsometrischen Untersuchungen von den molekularen Prozessen macht, die bei Phasenumwandlungen in smektischen Systemen mit geringer Schichtanzahl auftreten [78, 79]. Diese Untersuchungen zeigen deutlich das Auftreten antiklinischer Phasen am unteren Ende der Temperaturskala. Außerdem tritt beim Verlassen der SmA-Phase lokal unterschiedlich ein Tilt auf: Die inneren Schichten (bulkähnlich) kippen im Vergleich mit den Randschichten erst bei niedrigeren Temperaturen. Da die Untersuchungen an Filmen ganz unterschiedlicher Dicke  $N$  durchgeführt wurden, läßt sich eine Art Phasendiagramm (Abb. 4.2) konstruieren, das in einem N-T-Raum die Stabilität von SmC<sub>A</sub>-, SmC- und SmA-Phasen demonstriert. Je weniger Schichten einen Film auszeichnen, desto temperaturstabiler werden die Phasen.

### 4.2 Simulation frei schwebender Filme

Für eine molekulardynamische Untersuchung smektischer Phasen scheint ein sukzessiver Aufbau eines Systems sinnvoll. Inspiriert von den experimentellen Untersuchungen



**Abbildung 4.1:** Temperaturabhängigkeit des Ellipsometriewinkels  $\Delta$  in freischwebenden Filmen von MHPOBC und schematische Darstellung der molekularen Anordnung. Die Filmdicken betragen in a) vier Schichten, in b) drei Schichten und c) zwei Schichten. Die Symbole  $\diamond$  und  $*$  entsprechen den zwei Polaritäten eines externen Felds entlang der Filmschicht; auf diese Weise kann in den C-Phasen die Richtung des Tilts vorgegeben werden [78, 79].



**Abbildung 4.2:** Phasenumwandlungstemperaturen smektischer Phasen von MHPOBC in Abhängigkeit der Anzahl an Schichten  $N$ . Das Bulk-Limit ( $N = \infty$ ) ist beim Übergang  $\text{SmC}_A$  nach  $\text{SmC}$  erst bei 30 Schichten erreicht [78].

wird der Versuch unternommen, smektische Phasen mit einer Schicht, zwei und vier Schichten zu simulieren.

Periodische Randbedingungen eignen sich in erster Linie zur Simulation von Quasi-Bulkssystemen. FSF-Systemen fehlt diese Periodizität jedoch in Richtung der Schichtnormalen: Die äußeren Schichten befinden sich in Kontakt mit einem anderen Medium (Luft). Um eine Separation dieser Grenzschichten von folgenden Schichten zu erreichen, muss in der Simulation ein Kunstgriff verwendet werden: Die Ausdehnung der Box in Richtung der Schichtnormalen wird während der Simulation auf einen hinreichend großen Wert festgelegt, d.h. die Druckkopplung wird in  $z$ -Richtung ausgeschaltet. Eine Periodizität liegt nunmehr immer noch vor, allerdings ist der Abstand zwischen den Grenzschichten so groß, dass die Wechselwirkungen zwischen diesen Schichten weitgehend unterdrückt werden. Aus numerischen Gründen (Verwendung der PME-Summation) kann dieser Abstand nicht beliebig groß gewählt werden.

#### 4.2.1 Charakterisierung

Tabelle 4.1 zeigt wichtige Kenngrößen der Filmsimulationen. Allen Simulationen liegt eine pseudokristalline Startstruktur zu Grunde: Eine einzelne Schicht besteht aus 36 Molekülen zu gleichen Anteilen top-down orientiert, die streng auf einem  $6 \times 6$ -Gitter abwechselnd top bzw. down angeordnet sind. Es handelt sich jedes Mal um das gleiche, in seiner Geometrie energieminierte Enantiomer (R-Konfiguration).

Eine Übersicht über das zeitliche Verhalten der Systeme mit jeweils einer Schicht, zwei und vier Schichten geben Abb. B.2, B.1 und B.3 im Anhang (375 K). Beim Vier-Schichten-System ist die Anfangsphase wegen Datenverlust nicht darstellbar. Gezeigt wird der Tiltwinkel und der Ordnungsparameter  $P_2$  jeder Schicht, die jedem Molekül

#Schichten	1	2	4	2	2
Moleküle	36	72	144	72	72
T/K	375	375	375	350	400
Box(z)/nm	8	12	18	12	12
Dauer/ns	9	8	4	8	10
${}^1A/\text{nm}^2$	0,237	0,229	0,228		

**Tabelle 4.1:** Parameter zur Simulation der FSF-Systeme.  ${}^1A$  ist die einem Molekül innerhalb der Schicht zur Verfügung stehende Fläche. Die Länge der Simulationsläufe beinhaltet auch die Equilibrierungsphase.

zu Verfügung stehende Fläche innerhalb der Schicht und der Azimuthwinkel jeder Schicht, gemessen an einer raumfesten Achse. Das Ein-Schicht-System ist über einen Zeitraum von 10 ns unter großen Fluktuationen stabil, ebenso die anderen Systeme. Wie auch in nematischen Phasen stellt der Direktor einer Schicht den Eigenvektor zum größten Eigenwert der Ordnungsmatrix [4] dar:

$$\frac{1}{2N} \sum^N (3u_\alpha^j u_\beta^j - \delta_{\alpha\beta}) \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (4.1)$$

$N$  ist die Anzahl an Molekülen innerhalb einer Schicht. Als Vektor  $\mathbf{u}^j$  im Molekül  $j$  dient ein normierter Richtungsvektor entlang des starren Cores<sup>1</sup>. Der Tiltwinkel  $\theta$  zwischen dem Direktor einer Schicht und der Schichtnormalen ist zwar zu jedem Zeitpunkt von Null verschieden (Abb. B.2), die Verteilung der *molekularen* Tiltwinkel (Abb. 4.3a) zeigt aber, dass die Moleküle bevorzugt parallel zur Schichtnormalen orientiert sind. Beim 1-Schichtsystem machen sich die großen Fluktuationen in einer breiteren Verteilung bemerkbar. Trotz des kleinen Tiltwinkels, den der Direktor zeigt, ist jedoch dessen Azimuth über weite Zeitbereiche wohl definiert und es besteht selbst in diesem Fall noch eine Korrelation im Tiltverhalten zwischen den einzelnen Schichten; so erkennt man (am Ende der Simulationen) sowohl im Zwei-Schicht-System als auch zwischen den beiden mittleren Schichten (2 bzw. 3) des Vier-Schichten-Systems eine antiklinische Orientierung. Die Randschichten sind azimuthal wesentlich schlechter bestimmbar und zeigen einen kleineren Tilt (Abb. B.2).

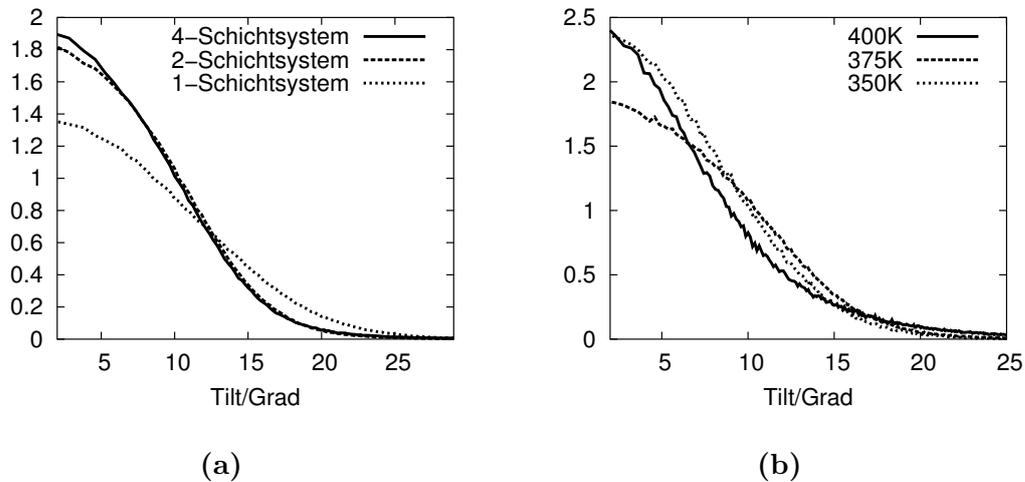
Wie aus Tab. 4.1 hervorgeht, verändert sich der Platzbedarf pro Molekül kaum, wenn die Anzahl der Schichten variiert wird. Kommt es kurzfristig zu größeren Tiltwinkeln, vergrößert sich der Platzbedarf (Abb. B.1, B.2, B.3).

#### 4.2.2 Verteilung des Tiltwinkels

Wie aus Tab. 4.1 weiter hervorgeht, wurden auch Simulationen bei 350 K und 400 K vorgenommen. Jedes System besteht aus zwei Schichten. Die Simulation bei 375 K dient

---

<sup>1</sup>Dazu wurden die Sites 4 und 23 verwendet (Abb. A.1)

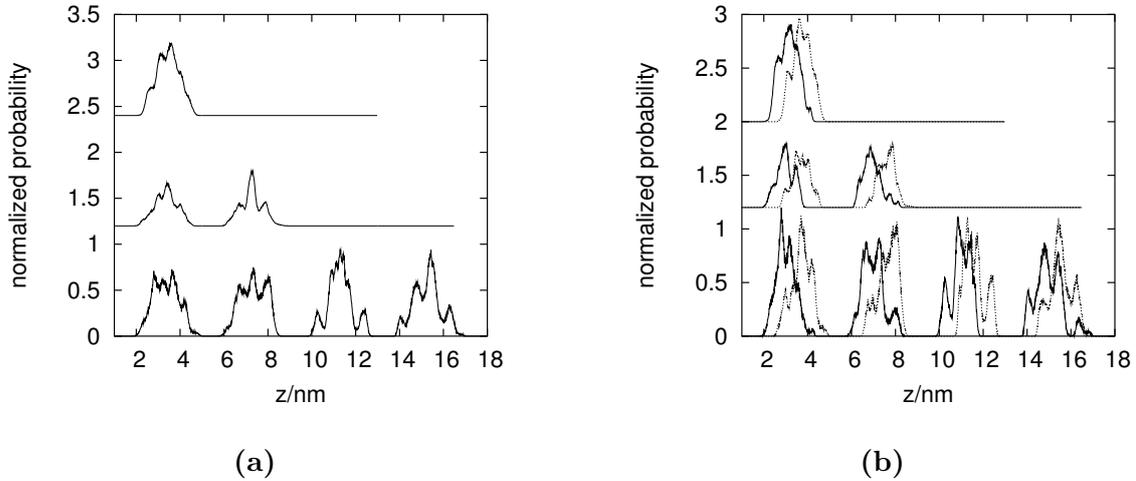


**Abbildung 4.3:** Verteilung des molekularen Tiltwinkels gemittelt über alle Schichten des Systems. (a) zeigt die Variation mit der Schichtanzahl, (b) zeigt den Temperatureinfluss auf das 2-Schicht-System. Der Auswertung liegt die zweite Hälfte der Gesamtrajektorien zu Grunde (Tab. 4.1).

gleichzeitig dazu, für die Simulationen bei den anderen Temperaturen teilweise equilibrierte Startkonfiguration zu liefern. So stellt die Simulation bei 400 K eine Fortsetzung der Simulation bei 375 K nach 4 ns dar, während die Simulation bei 350 K eine Fortsetzung der Simulation bei 400 K nach 1 ns darstellt. Einen Überblick über die Trajektorien erhält man aus den Abb. B.5 und B.4 im Anhang. Dieses Vorgehen kommt deutlich im molekularen Tiltverhalten zum Ausdruck (Abb. 4.3b), da bei 375K offensichtlich noch keine vollständige Equilibrierung stattgefunden hat, während bei 350 K und 400 K eine sehr ähnliche Verteilung vorliegt. Die weitere Entwicklung bei 400 K unterscheidet sich aber grundlegend von den anderen Systemen: Der Ordnungsparameter der Orientierung  $P_2$  nimmt auf 0.85 ab. Wie aus einer Visualisierung hervorgeht, wechselt ein Molekül in den Schichtzwischenraum (Abb. 4.5). Bei allen anderen Systemen nimmt  $P_2$  einen hohen Wert von größer 0,9 an. Während die Simulation bei 400 K also hohe Fluktuationen im Azimuthwinkel zeigt (SmA), scheinen niedrigere Temperaturen eine antiklinische Struktur mit kleinen, aber von Null verschiedenen Tiltwinkeln zu stabilisieren. Auch bei 350 K zeigt sich eine antiklinische Struktur.

### 4.2.3 Dichteprofile: Schwerpunktsverteilung und Massendichte

Die Verteilungen der Schwerpunkte oder der Massendichte entlang der Schichtnormalen zeigen am deutlichsten, dass es sich bei den Simulationen um (stabile) smektische Phasen mit einem konstanten Schichtabstand handelt. Abb. 4.4a stellt die Struktur dieser Profile bei Variation der Schichtanzahl dar. Die näherungsweise symmetrische Struktur der einzelnen Schichten ergibt sich aus den asymmetrisch aufgebauten aber



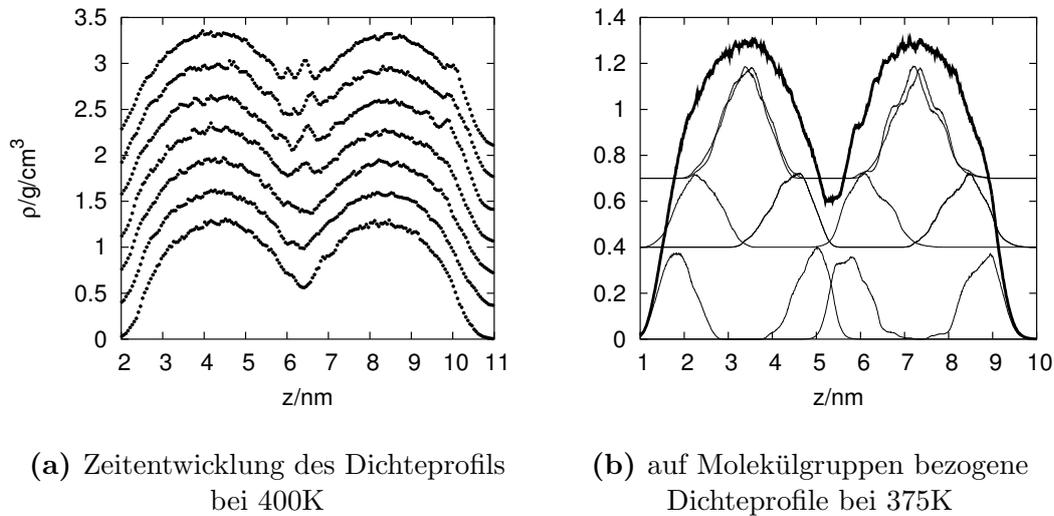
**Abbildung 4.4:** (a) Die Massenschwerpunktverteilungen entlang der Schichtnormalen zeigen eine Schichtstruktur. (b) Die Profile lassen sich aufteilen in Beiträge von Molekülen mit paralleler und antiparalleler Ausrichtung zur Schichtnormalen (jeweils für die Systeme mit ein, zwei und vier Schichten; von oben nach unten).

spiegelbildlich angeordneten Subprofilen, welche man erhält, wenn man nur jeweils Moleküle gleicher Orientierung bezüglich der Schichtnormalen berücksichtigt (Abb. 4.4b).

Für alle gezeigten Profile gilt, dass sich die Schichten untereinander nur grob ähneln. Dies ist ein Hinweis auf eine nicht ausreichende Mittelwertbildung, bedingt durch zu kurze Simulationsläufe. Bei dem System mit vier Schichten wurde ein Zeitbereich von vier Nanosekunden simuliert, aber auch die längere Simulationsdauer des Systems mit zwei Schichten ergibt noch keine exakt gleich verlaufenden Profile der Schwerpunktsverteilungen.

Eine bessere Statistik erzielt man, wenn man sich nicht auf einen einzelnen Punkt des Moleküls, den Schwerpunkt, bezieht, sondern die Dichteverteilung bestimmt, zu der alle Atome beitragen. Durch getrennte Auftragung unterschiedlicher Regionen im Molekül können dann auch die Überlappungen bestimmter Teile des Molekülgerüsts identifiziert werden. Zunächst ist in Abb. 4.5a jedoch die Entwicklung des Gesamtdichteprofiles im Laufe der Simulation bei 400 K dargestellt. Wie schon aus dem Verlauf des Ordnungsparameters ersichtlich wurde, bildet dieses System im Gegensatz zu den anderen keine stabile smektische Phase aus. In den alle zwei Nanosekunden berechneten Profilen füllt sich der Schichtzwischenraum mit der Zeit auf.

Die Frage, welche Molekülteile innerhalb der Schichten überlappen, lässt sich über die auf Molekülgruppen bezogene Dichteverteilung beantworten: Abb. 4.5b zeigt Dichteprofile von unterschiedlichen Molekülsegmenten, wiederum aufgelöst in Beiträge von Molekülen mit paralleler und antiparalleler Orientierung zur Schichtnormalen. Wie man erkennt, sind es die Biphenylringe, die praktisch exakt überlappen. Dies scheint die zen-

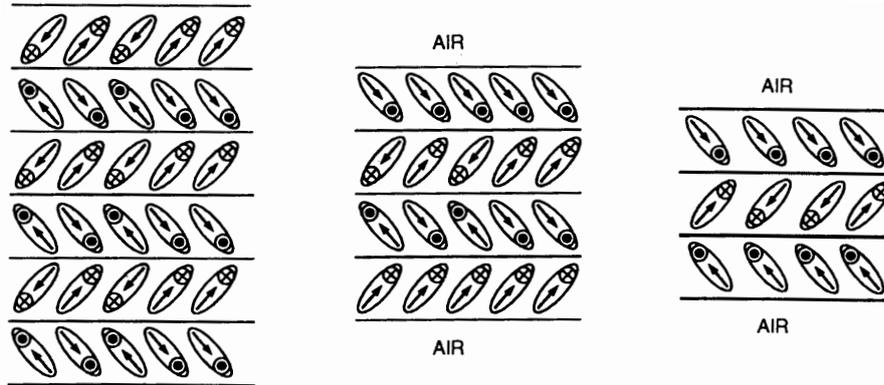


**Abbildung 4.5:** (a) Das Gesamtdichteprofil bei 400 K verändert sich im Laufe der Simulation (im Abstand von 2 ns, von unten nach oben). (b) Eine Aufteilung der Gesamtdichte (fett) in Molekülgruppen bezogene Beiträge getrennt nach der Orientierung der Moleküle (gemittelt über die zweite Hälfte der Simulation): Oben: Biphenylsystem, um 0,7 nach oben verschoben. Mitte: achirale Alkylkette (um 0,4 nach oben verschoben). Unten: chirale Alkylkette.

trale strukturierende Wechselwirkung zu sein (vgl. Abb. 5.7). Als geometrische Konsequenz ergibt sich dann, dass sich die Dichteverteilungen der chiralen Alkylketten im Schichtzwischenraum überschneiden, die nicht chiralen jedoch kaum. Die entsprechenden Auftragungen für die Systeme mit anderer Schichtanzahl finden sich in Abb. C.1 im Anhang und zeigen ein vollkommen äquivalentes Verhalten.

### 4.3 Resümme

Die in diesem Kapitel vorgestellten FSF-Simulationen zeigen Strukturen, die man auch in Experimenten an frei schwebenden Filmen findet (Abb. 4.1). Die Zwei-Schicht-Systeme zeigen bei 350 K und 375 K eine antiklinische Struktur. Der Tiltwinkel ist verglichen mit einer Bulkphase gering. Leider liegen keine Tiltwinkel aus frei schwebenden Filmen vor. Erhöht man die Temperatur auf 400 K treten Fluktuationen im Azimutwinkel der beiden Schichten auf. Dies kann als Hinweis auf das Vorliegen einer orthogonalen Phase (SmA) gedeutet werden, da keine einheitliche Tiltrichtung innerhalb der Schichten mehr vorliegt. Die Kippung in den Schichten eines Vier-Schicht-Systems ist komplizierter und kann im Experiment unterschiedliche Anordnungen durchlaufen; allerdings sind es experimentell die inneren zwei Schichten, zwischen denen zunächst die Korrelation im Azimutwinkel verloren geht. In der Simulation sind es die äußeren Schichten, die dieses Verhalten zeigen.



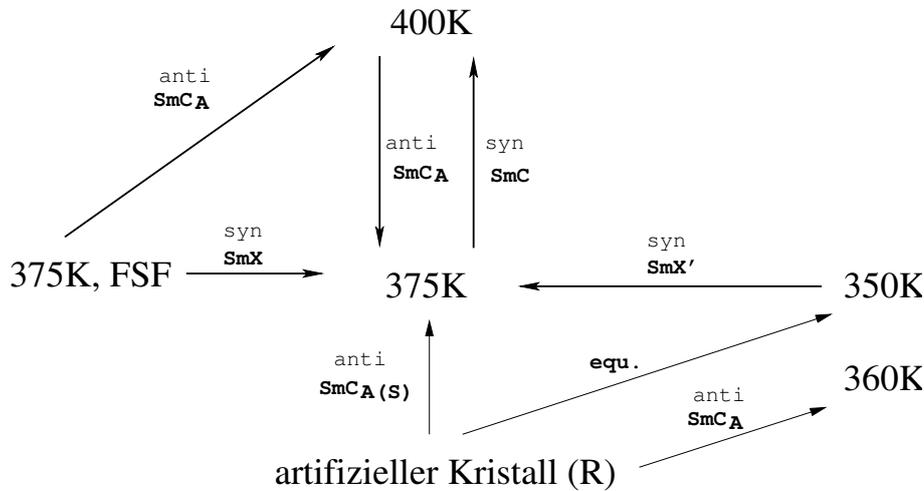
**Abbildung 4.6:** Transversal- und Longitudinalkomponenten der Polarisation innerhalb der Schichten für verschiedene Fälle:  $N = \infty$ ,  $N = 4$  und  $N = 3$ . Der erste Fall entspricht dem Bulkzustand: In jeder Schicht sind die Moleküle gemäß der Top-down-Äquivalenz dargestellt. Die einzige nicht verschwindende Komponente der Polarisation  $P_s$  in den einzelnen Schichten ist auf den transversalen Anteil zurückzuführen. In dünnen Filmen hingegen ist die Situation eine andere: Für Schichten an der Oberfläche stellt  $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$  keine Symmetrioperation mehr dar. Die  $C_2$ -Achse entfällt und es kommt zu einer longitudinalen Komponente der Gesamtpolarisation entlang dem c-Direktor, welcher in der Tiltenebene liegt, wenn die Anzahl der Schichten geradzahlig ist [80].

Der Aufbau der Startkonfiguration für die Simulationen erfolgte nach einem einfachen Prinzip: Unabhängig von der Lage der Schicht bezüglich der Grenzfläche enthält jede Schicht die gleiche Anzahl an top und down orientierten Molekülen; für die Grenzschicht (Normalenvektor  $\mathbf{s}$  mit Richtung aus dem Medium heraus) ist diese Zusammensetzung jedoch nur gerechtfertigt, wenn die Orientierung  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{s} < 0$  die gleiche Energie wie  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{s} > 0$  besitzt ( $\mathbf{n}$  ist der Direktor der Schicht.). Dies ist aber nicht wahrscheinlich. Abb. 4.6 zeigt schematisiert den Aufbau antiferroelektrischer Dünnschichtfilme, wie er von *Lagerwall* [80] diskutiert wird: Die Grenzschichten zeigen bevorzugte Orientierung. Unsere FSF-Simulationen entsprechen daher experimentell nicht präparierbaren ideal frei schwebenden Filmen. Ein weiteres Phänomen in AFLC-Filmen betrifft die Polarisation: Aus Symmetriegründen kommt es zu einer endlichen Polarisation in Richtung des c-Direktors, wenn die Schichtanzahl geradzahlig ist (Der c-Direktor zeigt in der Schichtebene in Richtung des Tilts.) [80].

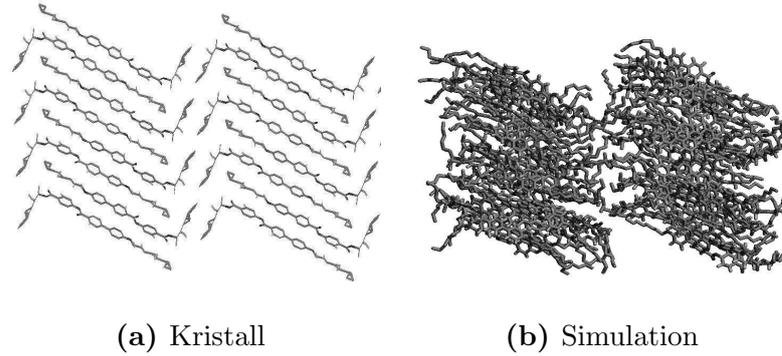
Die Diskussion von Schichtabständen und Breiten der Schwerpunktsverteilungen erfolgt im Zusammenhang mit der Simulation von Bulksystemen, die im nächsten Kapitel beschrieben werden. Die FSF-Simulationen dienen dabei teilweise dazu, eine teilequilibriumierte Startstruktur zu Verfügung zu stellen.

## 5 Systeme mit periodischer Schichtstruktur

Anders als im Kap. 4 weisen die Simulationen dieses Kapitels eine kontinuierliche periodische Schichtstruktur auf. Es handelt sich durchweg um zwei Schichten mit je 36 Molekülen, die periodischen Randbedingungen unterliegen. Die FSF-Simulationen des letzten Kapitels haben dabei den Zweck, equilibrierte Starkonfigurationen bereit zu stellen. Zum Vergleich werden aber auch Simulationen mit einer artifiziellen Startkonfiguration aufgesetzt. Die Simulationen dieses Kapitels, die im nachfolgenden als Bulksysteme bezeichnet werden, zeigen alle einen ausgeprägten Tilt. Die Diskussion der in Abb. 5.1 in ihrer Gesamtheit dargestellten Systeme soll wie folgt stattfinden: Die Simulationen werden durch Vergleich mit der experimentell bestimmten Phasenabfolge klassifiziert. Hierzu fließen Strukturinformationen aus XRD-Experimenten wie auch Informationen zum optischen Tilt aus ellipsometrischen Messungen ein.



**Abbildung 5.1:** Übersicht über die Bulksimulationen von MHPOBC mit 72 Molekülen und zwei Schichten. Als Ausgangspunkt dient zum einen die equilibrierte FSF-Simulation, zum anderen eine artifizielle Kristallstruktur. Allen Simulationen liegt das R-Enantiomer zu Grunde, lediglich eine Simulation geht auf eine gespiegelte Konfiguration zurück (S-Konfiguration). Diese, SmC<sub>A</sub>(375K,S), und SmC<sub>A</sub>(360K,R) werden hauptsächlich in Abschn. 7.2.2 behandelt. An den Pfeilen sind die Strukturen angegeben, die sich nach der Equilibrierung bei der gegebenen Temperatur einstellen.



**Abbildung 5.2:** (a) Ausschnitt aus der (metastabilen) Kristallstruktur I von MHPOBC (Entlang der b-Achse betrachtet, a und c schließen einen Winkel von  $95,3^\circ$  miteinander ein und die b-Achse steht senkrecht auf der a,c-Ebene.) [42]. In der monoklinischen Elementarzelle mit einer Dichte von  $1,123 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  liegt ein sehr kleiner Schichtabstand von 3.21 nm ( $\theta \approx 30^\circ$ ) und eine starke Abknickung der chiralen Alkylketten vor („bent“). (b) Snapshot der Simulation SmX

## 5.1 Synklinische Tieftemperaturphase (SmX)

Als synklinische Tieftemperaturphasen werden die beiden Simulationen bei 375 K und gleichsinnigem Tilt der Schichten bezeichnet. Die Bezeichnung „syn“ wird gewählt, wenn die Differenz der Azimutwinkel der beiden Schichten bei Null liegt. Der Azimutwinkel wird gegen eine feste Raumachse gemessen. Der zeitliche Verlauf von Tilt, Azimut und Orientierungsordnung in jeder Schicht sowie Dichte dieser Simulationen finden sich im Anhang D. Die Simulation, an deren Beginn eine equilibrierte, nahezu orthogonale FSF-Simulation steht (Abb. D.3), entwickelt einen Tilt, dessen Richtung in beiden Schichten die gleiche ist (SmX). Ein Snapshot dieser Simulation ist in Abb. 5.2 der Kristallstruktur gegenübergestellt. Bei der Simulation, die – ausgehend von einer artifiziellen Kristallstruktur – zunächst bei 350 K equilibriert wurde, ist eine synklinische Geometrie noch nicht erreicht (Abb. D.1). Die Fortführung dieser Simulation bei 375 K generiert die Struktur SmX', die schnell eine synklinische Geometrie einnimmt (Abb.D.2). Der Grund für die Bezeichnung SmX/SmX' wird im folgenden erläutert. Der Ordnungsparameter  $P_2$  nimmt für alle Systeme den hohen Wert von 0,9 an.

### 5.1.1 Schichtabstand und Tilt

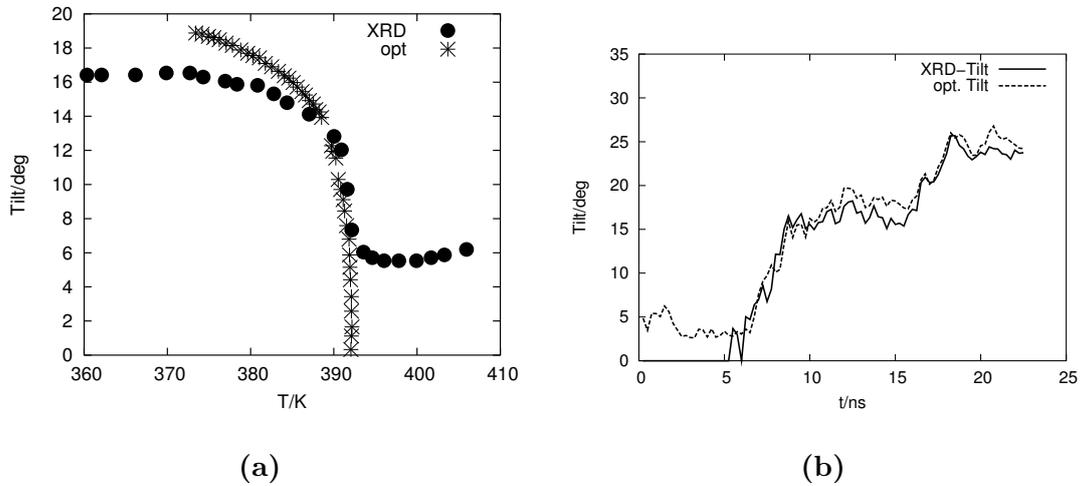
Tilt  $\theta$  und Schichtabstand  $d$  sind sehr eng miteinander verwandte Größen. Man kann  $\theta$  daher definieren über:

$$\cos \theta = \frac{d}{d_0} \quad (5.1)$$

$d_0$  ist der Schichtabstand in der SmA-Phase. Außerdem kann der Tilt als derjenige Winkel bestimmt werden, den der Direktor einer Schicht mit der Schichtnormalen einschließt (s. Kap. 4). Man spricht auch von einem XRD-Tilt und von einem optischen Tilt: Dem ersteren liegt der mit Hilfe von Röntgenbeugung ermittelte Schichtabstand zu Grunde, letzterer ist aus ellipsometrischen Messungen zugänglich. Die beiden Methoden unterscheiden sich in ihren Ergebnissen, da die optische Methode die  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Core des Moleküls detektiert. Für MHPOBC ist der Verlauf des nach beiden Methoden experimentell bestimmten Tilts in Abb. 5.3a dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen ist deutlich zu erkennen, dass das Core stärker geneigt ist als im Mittel das ganze Molekül. Dieses „Zig-Zag-Modell“ wurde bereits 1978 von *Bartolino et al.* aufgestellt [27]. In der Simulation kann der XRD-Tilt über den Schichtabstand nach Gl. (5.1) berechnet werden, der optische Tilt ist der Winkel zwischen dem Direktor einer Schicht, berechnet aus dem molekülfesten Vektor definiert in Abschn. 4.2.1, und der Schichtnormalen. Verwendet man nun als Startkonfiguration einer Bulksimulation eine (nahezu) orthogonale FSF-Konfiguration, kann die Entstehung eines Tilts verfolgt werden (Abb. 5.3b). Bei 375 K zeigt sich in den ersten 5 ns noch keine erhöhte Kippung der Schichten, dann entsteht für etwa 7 ns ein Plateau mit einem XRD-Tilt von  $15^\circ$ , der nach 15 ns auf einen Wert von über  $20^\circ$  ansteigt; experimentell taucht dieser Wert in den flüssigkristallinen Phasen nicht auf. Experiment und Simulation stimmen darin überein, dass das Core einen etwas höheren Neigungswinkel aufweist.  $d_0$  wird in der Simulation ermittelt, indem man eine Auftragung von momentan auftretenden Werten von  $d$  gegen die zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Werte von  $1/\cos\theta$  vornimmt und gegen  $\theta = 0$  extrapoliert (Abb. D.4 im Anhang).

### 5.1.2 Vergleich mit der Kristallstruktur

Zieht man die Ergebnisse aus Beugungsexperimenten am Einkristall zu Rate, ergibt sich folgendes Bild: Abhängig vom verwendeten Temperaturprofil führt der „monotrope Polymorphismus“ [42] von MHPOBC zu verschiedenen Phasen, deren Struktur von den vorausgegangenen thermodynamischen Prozessen abhängt. Die in [42] diskutierte kristalline Phase mit einer ausgeprägten Bent-Struktur (I) wandelt sich bei Temperaturerhöhung über eine weitere metastabile Form (II) in die stabile kristalline Phase III um, die schließlich in die erste flüssigkristalline Phase mündet ( $\text{SmC}_A$ ). Dies geschieht irreversibel, da bei Abkühlung die Modifikationen I und II nicht mehr erscheinen. Bei der Struktur I handelt sich um eine *synklinische* Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von 3,214 nm. Der Kristall wird als hochpolar beschrieben. Den geringen Schichtabstand bringen die Experimentatoren mit der Bent-Struktur in Zusammenhang: Die chirale Alkylkette (all-trans) schließt mit dem Core einen Winkel von ca.  $90^\circ$  bzw. mit der Schichtnormalen einen Winkel von ca.  $45^\circ$  ein. Der viel höhere Schichtabstand in Modifikation III (3,71 nm, Pulverspektrum) läßt die Autoren spekulieren, ob nicht auch in der  $\text{SmC}_A$ -Phase die chirale Alkylkette in einer gestreckten Konformation vorliegt. Die Simulation zeigt jedoch, dass die Konformationen der Alkylketten in jeder untersuchten kondensierten Phasen die gleiche Verteilung einnehmen (Abschn. 5.5).



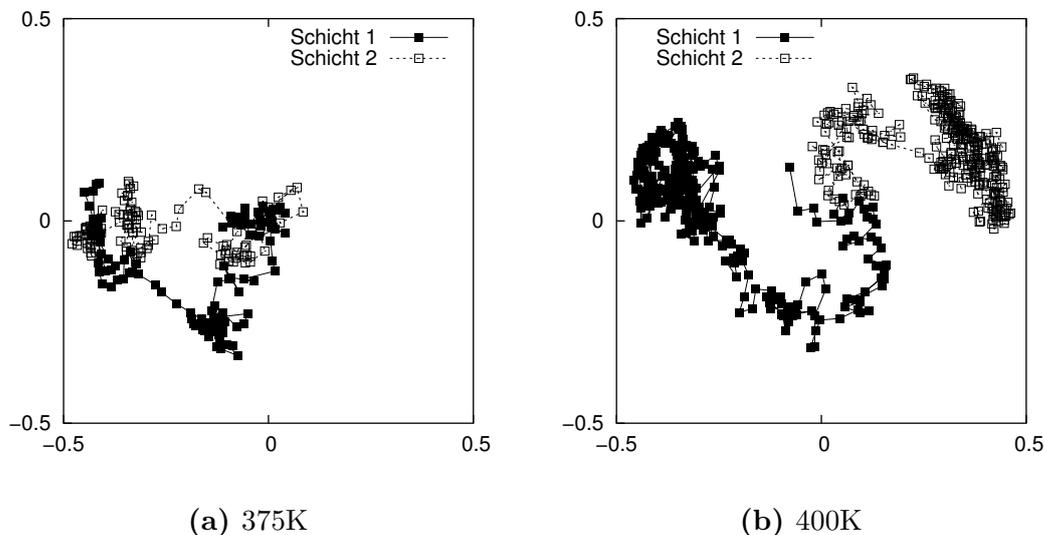
**Abbildung 5.3:** (a) Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels im Experiment. Es wird zwischen optischen und XRD-Tilt unterschieden. Der optische Tilt stammt aus ellipsometrischen Messungen [34] (Daten in der  $\text{SmC}_A$ -Phase nicht vollständig), der XRD-Tilt geht auf den Schichtabstand zurück [37](Gl. (5.1)). (b) Entwicklung des optischen und XRD-Tiltwinkels während der Simulation SmX bei 375 K (Mittelung über beide Schichten).

In diesem Zusammenhang erweist sich die Extrapolation des Schichtabstands in die orthogonale Phase als gerechtfertigt. Der so berechnete Wert liegt bei 3,74 nm, der experimentelle Schichtabstand der  $\text{SmA}$ -Phase beträgt 3,54 nm (5,6% Abweichung)<sup>1</sup>. In den Simulationen synklinischer Geometrie werden also, vornehmlich über das Core, die kristallinen Eigenschaften betont, wie auch der Vergleich eines Snapshots mit der Kristallstruktur zeigt (Abb. 5.2). Als Bezeichnung für diese Simulationen werden die Abkürzungen SmX bzw. SmX' gewählt.

### 5.1.3 Entstehung eines Tilts

Am Anfang von Simulation SmX steht eine (nahezu) orthogonale Struktur aus der FSF-Simulation (Abb. 5.1). Der zeitliche Verlauf der Orientierung des Direktors während der Simulation ist in Abb. 5.4a als Projektion des Einheitsvektors auf die Ebene senkrecht zur Schichtnormalen dargestellt. Der Direktor jeder Schicht ist durch ein jeweils anderes Symbol gekennzeichnet und befindet sich am Anfang in Stellung (0,0). Das einsetzende Kippen verläuft in den Schichten unterschiedlich: Zunächst verlaufen die Kipp-Prozesse senkrecht zueinander und schwenken erst danach in die gleiche Richtung (synklinische Geometrie). Den Verlauf des Tiltwinkels dieser Simulation zeigt bereits Abb. 5.3b. Bei einer höheren Temperatur von 400 K entsteht eine antiklinische Geometrie; der Verlauf dieser Simulation ist in Abb. 5.4b dargestellt und wird im Abschn. 5.2 näher diskutiert. Die Kippung in beiden Schichten verläuft von Anbeginn in entgegen-

<sup>1</sup>In der  $\text{SmA}$ -Phase ist der Einfluss der Temperatur auf den Schichtabstand vernachlässigbar.



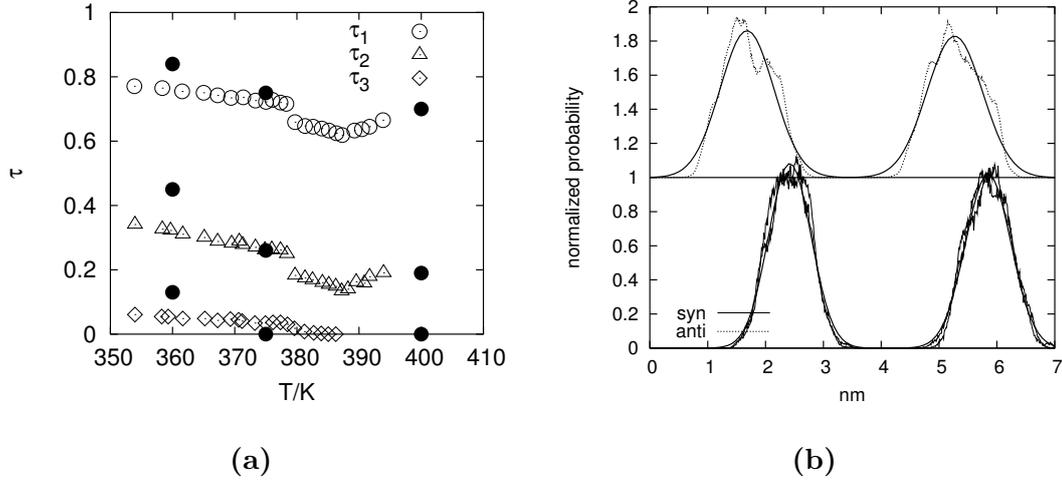
**Abbildung 5.4:** Zeitliche Entwicklung der Direktororientierung der beiden Schichten in den Simulationen SmX und SmC<sub>A</sub>(400K). Gezeigt wird die Projektion der Spitze des Direktors (Einheitsvektor) auf die Ebene senkrecht zur Schichtnormalen. Zum Zeitnullpunkt befindet sich das System in der Nähe des Ursprungs.

gesetzte Richtungen. Zwischendurch tritt eine kollektive Drehung um  $90^\circ$  ein, so dass die antiklinische Geometrie erhalten bleibt.

## 5.2 SmC<sub>A</sub> und SmC

Alle Simulationen, bei denen sich eine antiklinische Struktur ausbildet (Abschn. D.2 im Anhang), weisen einen höheren Schichtabstand auf als diejenigen synklinischer Geometrie und werden daher als flüssigkristalline SmC<sub>A</sub>-Phase bezeichnet. Geht man von der FSF-Simulation zweier Schichten bei 375 K aus, entwickelt sich bei 400 K eine antiklinische Geometrie (Abb. 5.1 und Abb. D.5 im Anhang). Eine Fortsetzung dieser Simulation bei 375 K wurde durchgeführt, um das Auftreten polarer Eigenschaften zu studieren (s. Abschn. 7.2) und um mit den synklinischen Simulationen (SmX) vergleichen zu können. Man erhält Dichten von  $1,04 \text{ g/cm}^3$  bei 375 K bzw. von  $1,06 \text{ g/cm}^3$  bei 400 K. *Jang et al.* finden bei einer Simulation von 100 MHPOBC-Molekülen in der antiklinischen Geometrie eine Dichte von  $1,046 \text{ g/cm}^3$  ( $T = 363 \text{ K}$ ) [18]<sup>2</sup>. Für die Si-

<sup>2</sup> Die Simulation hat eine Länge von 15 ns (NPT-Ensemble). Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden mit der PME-Methode behandelt (multiple time step integrator). Periodische Randbedingungen, die eine monoklinische Simulationsbox berücksichtigen, werden verwendet. Eine Antiklinische Struktur wird künstlich über ein elektrisches Feld von  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  erhalten (während der ersten 5.6 ns).



**Abbildung 5.5:** (a) Experimentell bestimmte McMillan-Parameter [81]. Die berechneten McMillan-Parameter der Simulationen  $\text{SmC}_A(360\text{K})$  (Abschn. 7.2.2),  $\text{SmC}_A(375\text{K})$  und  $\text{SmC}(400\text{K})$  sind als schwarze Punkte eingezeichnet. (b) Verteilung der Massenschwerpunkte in Richtung der Schichtnormalen für die Simulationen  $\text{SmC}_A(375\text{K})$  (anti, oben) und  $\text{SmX}'$  (syn, unten), an die zusätzlich Gaußfunktionen angepasst werden.

mulationen  $\text{SmC}_A(360\text{K})$  und  $\text{SmC}_A(375\text{K},\text{S})$ , der das S-Enantiomer zu Grunde liegt, wird auf Abschn. 7.2.2 verwiesen.

Wird die Simulation  $\text{SmX}$  bei 400 K fortgesetzt, sind die strukturellen Veränderungen so groß, dass für diese Simulation die Bezeichnung  $\text{SmC}$  eingeführt wird. Die Orientierungsordnung ( $P_2$ ) in beiden Schichten fällt und erreicht auch nach 30 ns noch keinen konstanten Wert (Abb. D.7 im Anhang). Es stellt sich eine Dichte von  $1,02 \text{ g cm}^{-3}$  ein, die signifikant verschieden von derjenigen bei 400 K in antiklinischer Geometrie ist. Die Kippung der Schichten nimmt ab.

### 5.2.1 Smektische Ordnungsparameter

*McMillan* hat in seiner Theorie smektischer Phasen [82] folgende Entwicklung der Massenschwerpunktverteilung  $f(z)$  und die damit zusammenhängenden Ausdrücke für die Ordnungsparameter  $\tau_l$  (McMillan-Parameter) für die Molekülschwerpunkte entlang der Schichtnormalen eingeführt:

$$f(z) = \rho_0 \left[ 1 + \sum_{l=1}^{\infty} 2\tau_l \cos\left(\frac{2\pi l}{d}z\right) \right] \quad (5.2)$$

$$\tau_l = \langle \cos \frac{2\pi l}{d}z \rangle = \int_0^d f(z) \cos\left(\frac{2\pi l}{d}z\right) dz \quad (5.3)$$

Je höher die McMillan-Parameter  $\tau_l$  sind, desto idealer ist die eindimensionale Translationsordnung. Je weniger  $\tau_l$  benötigt werden, desto sinusförmiger ist der Verlauf des Profils. Aus den integrierten Beugungsreflexen höherer Ordnung erhält man zunächst nur Quotienten aus McMillan-Parametern  $\tau_l$ .<sup>3</sup> In [81] wählt man zur Bestimmung der absoluten McMillan-Parameter eine Gaußverteilung zur Beschreibung von  $f(z)$ . Mit diesem Kunstgriff ist zugleich eine Aussage über die Breite  $\langle z^2 \rangle$  der Verteilung möglich, da diese ein expliziter Parameter der Gaußverteilung ist.<sup>4</sup> Den Autoren gelingt auf diese Weise eine anschauliche Beschreibung der smektischen Phasen von MHPOBC: Die Ordnung in der antiklinischen Geometrie (unterer Temperaturbereich) wird mit einem  $\tau_1$  zwischen 0,8 und 0,7 beschrieben (Abb. 5.5a). Beim Übergang in die synklinische Phase erfolgt ein Sprung, und  $\tau_1$  fällt weiter bis auf 0,6. In der SmA-Phase bei  $\sim 390$  K erhöht sich die Ordnung wieder leicht. Die Parameter  $\tau_2$  und  $\tau_3$  zeigen im Trend alle den gleichen Verlauf. Für die relative Breite (bezogen auf den Schichtabstand) finden die Autoren in der SmC<sub>A</sub>-Phase einen Wert zwischen 0,12 und 0,14. Die relative Breite erhöht sich in der SmC-Phase spontan auf 0,15-0,16.

Die molekulardynamische Simulation erlaubt es, Schwerpunktsverteilungen direkt auszurechnen. In Abb. 5.5b sind diese Verteilungen bei 375 K in anti- und syn-Geometrie dargestellt (Simulationen SmC<sub>A</sub>(375K) und SmX'). Eine Gaußsche Glockenkurve stellt in allen Fällen eine gute Näherung dar [83]. Eine gaußverteilte Schwerpunktsverteilung findet man experimentell nicht bei dem „einfachen“ Smektogen 8CB, hier ist  $\tau_2 = \tau_3 = 0$ . Die Simulation spiegelt also den deutlich anderen Schichtcharakter der smektischen Phasen von MHPOBC wieder. Die McMillan-Parameter, die relativen Breiten und die Schichtabstände, die aus dem Abstand der Schwerpunktsverteilungen ermittelt werden, finden sich in Tab. 5.1. Im nachfolgenden werden die Strukturparameter hinsichtlich der experimentellen Ergebnisse erläutert.

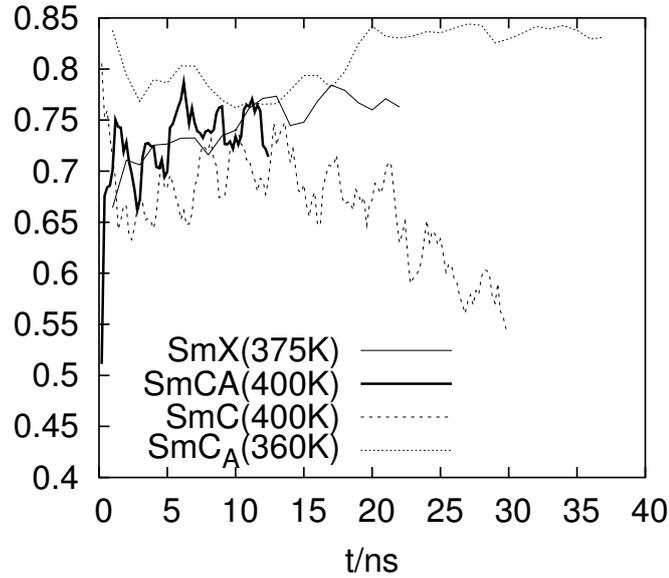
### 5.2.2 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

**relative Breite  $\sqrt{\langle z^2 \rangle}/d$**  Die synklinische Simulation SmC(400K) zeigt die breiteste Verteilung. Bei der gleichen Temperatur zeigt die antiklinische Phase SmC<sub>A</sub>(400K) eine weniger breite Verteilung. Dies entspricht den experimentellen Befunden in der flüssigkristallinen Phase. Gemäß ihres pseudokristallinen Charakters zeigt Simulation SmX' eine schmale Verteilung (Abb. 5.5b).

**McMillan-Parameter  $\tau_l$**  Die Systeme SmX und SmX' zeigen Werte, die zu hoch für eine flüssigkristalline SmC<sub>A</sub>-Phase sind. Die Werte für die antiklinischen Systeme SmC<sub>A</sub>(400K) und SmC<sub>A</sub>(375K) liegen im antiklinischen Bereich. In Abb. 5.5a sind auch die McMillan-Parameter zweier Simulationen mit aniklinischer Geome-

<sup>3</sup>Um die einzelnen Parameter  $\tau_l$  getrennt ermitteln zu können, ist die Kenntniss des molekularen Strukturparameters notwendig: Die Berechnung desselben in [81] erfolgt anhand einer Molekülgeometrie mit der „geringsten sterischen Energie“.  $\tau_l$  sei außerdem unabhängig von den Details der Konformation, die Konformation selbst nicht abhängig von der eingenommenen Phase.

<sup>4</sup> $\frac{1}{\sqrt{2\langle z^2 \rangle \pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\langle z^2 \rangle}\right)$



**Abbildung 5.6:** Entwicklung des McMillan-Parameters  $\tau_1$  in den Systemen SmX, SmC<sub>A</sub>(360K), SmC<sub>A</sub>(400K) und SmC(400K).

trie (bei unterschiedlicher Temperatur) aufgeführt, die den experimentellen ungefähr folgen. Das SmC-System bei 400 K zeigt eine deutliche Erniedrigung von  $\tau_1$ , wie man auch experimentell für die synklinische Phase findet; es stellt aber keine stabile SmC-Phase dar, sondern zerfällt langsam in die isotrope Phase. In Abb. 5.6 ist dargestellt, wie sich  $\tau_1$  während der Simulationen SmX, SmC<sub>A</sub>(360K), SmC<sub>A</sub>(400K) und SmC entwickelt. Die von einer equilibrierten FSF-Struktur ausgehenden Simulationen erreichen ein Plateau, das allerdings stark fluktuiert; hier macht sich die geringe Systemgröße bemerkbar. Die SmC-Simulation verbleibt 15 ns bei einem Ordnungsparameter zwischen 0,70 und 0,75 bevor der Zerfall beginnt. Auch  $P_2$  in Abb. D.7 fällt in diesem System kontinuierlich.

**Schichtabstand  $d$**  Der Schichtabstand im SmX-Systems liegt nicht im flüssigkristallinen Bereich. Der Schichtabstand von 3,44 nm bei SmC<sub>A</sub>(400K) passt zu dem experimentellen Wert von 3,39 nm, den man bei Eintritt in die SmC<sub>A</sub>-Phase findet. Eine Absenkung der Temperatur führt allerdings wieder zu einem Anstieg von Schichtabstand und Tilt. Im SmC-System liegen sehr große Fluktuationen vor<sup>5</sup>, so dass der Schichtabstand anfangs weiter fällt; wenn der Zerfall der Schichtstruktur beginnt, ist allerdings wieder ein Anstieg zu erkennen, da der Tiltwinkel wieder kleiner wird. Im Anhang (Abb. D.8) findet sich die Schwerpunktsverteilung am Anfang und am Ende dieser Simulation. Dabei ist eine zunehmende Population des Schichtzwischenraums zu beobachten.

<sup>5</sup>Experimentell liegt die SmC-Phase in einem Temperaturintervall von drei Grad.

		$\frac{\sqrt{\langle z^2 \rangle}}{d}$	$\langle z^2 \rangle$	$d$	$\tau_1$	Dauer/ns	$\rho/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
SmX	375 K	0,111	0,145	3,43	0,82	22,5	1,06
SmX'	375 K	0,115	0,148	3,35	0,77	50	1,06
SmC <sub>A</sub>	400 K	0,131	0,204	3,44	0,75	12,5	1,04
SmC <sub>A</sub>	375 K	0,132	0,224	3,59	0,75	37,5	1,06
SmC <sub>A</sub>	360 K	0,112	0,130	3,24	0,84	37,5	1,063
SmC <sub>A</sub> (S)	375 K	0,118	0,168	3,47	0,81	22,5	1,06
SmC	400 K	0,140	0,190	3,10	0,70	37,5	1,02
FSF		0,13	0,26	3,90			
exp.	SmA			3,52			
	SmC <sub>A</sub>	0,12-0,14		3,39	0,7-0,8		
	krist.			3,21			1,123

**Tabelle 5.1:** Charakteristische Größen der simulierten smektischen Phasen zusammen mit experimentellen Werten [81]. Der Schichtabstand  $d$  (exp.) der SmC<sub>A</sub>-Phase bezieht sich auf die Temperatur am Phasenübergang von kristalliner zur SmC<sub>A</sub>-Phase. Kristalldaten aus [42]. Längenangaben in nm. Nicht aufgeführt ist der Schichtabstand von 3,74 nm, der aus der Extrapolation der Simulation SmX nach  $\theta = 0$  resultiert. Alle Mittelwerte stammen aus equilibrierten Abschnitten der Simulationen. Simulationen SmC<sub>A</sub>(360K) und SmC<sub>A</sub>(375K,S) werden in Abschn. 7.2.2 näher behandelt.

## 5.3 Strukturierung der Schichten

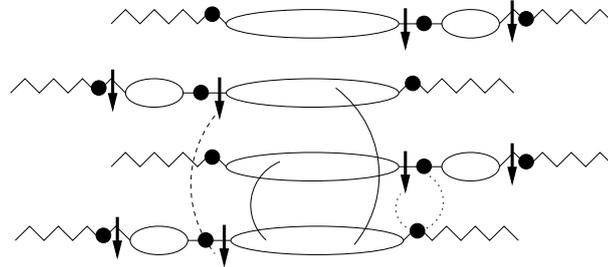
In diesem Abschnitt soll die Struktur der Schichten mit radialen Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  beschrieben werden. Diese beschreiben die Aufenthaltswahrscheinlichkeit anderer Teilchen um ein Zentralteilchen als Abweichungen von einer Gleichverteilung ( $g(r) = 1$ ):

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{i=1, i \neq j}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \quad (5.4)$$

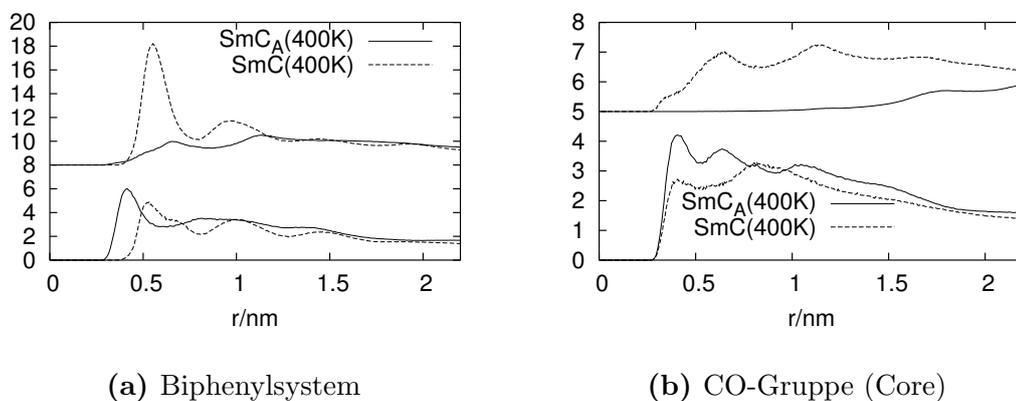
In der Computersimulation atomistischer Molekülmodelle ergeben sich damit eine Vielzahl von möglichen Paarverteilungsfunktionen. Diskutiert werden sollen an dieser Stelle ausgewählte  $g(r)$  zwischen einem Brückenatom des Biphenylsystems wie auch zwischen den Kohlenstoffatomen der Core-Carbonylgruppen, wobei parallele und antiparallele orientierte Paare unterschieden werden. Desweiteren werden  $g(r)$  von Paaren ausgewählter Sauerstoffatome ermittelt, welche in der Kristallstruktur einen besonders engen Kontakt haben.

### 5.3.1 Parallele und antiparallele Paare

Betrachtet man die Paarverteilungen zwischen den Brückenatomen des Biphenylsystems (Site 17, Abb. A.1) und unterscheidet man zwischen parallelen und antiparallelen



**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung einer Schicht der smektischen Phase von MH-POBC. Die Zeichnung berücksichtigt die Überlappung des Biphenylsystems benachbarter Moleküle. Pfeile symbolisieren die Carbonylgruppen der chiralen Kette und im Core, Punkte die  $sp^3$ -Sauerstoffatome. Die Paare, zwischen denen ein  $g(r)$  berechnet wird, wurden durch Linen verbunden.

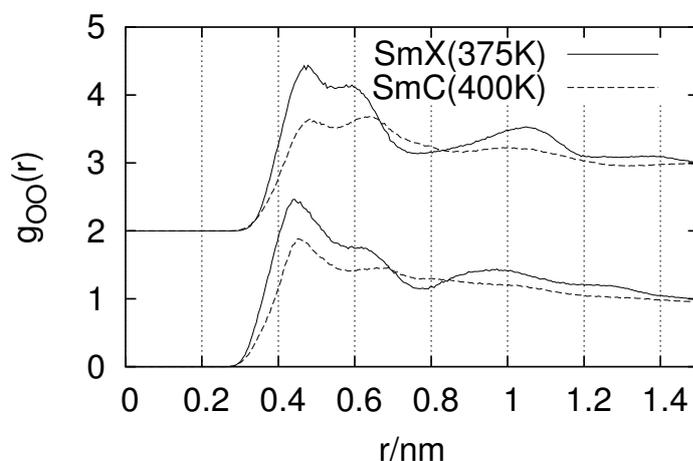


**Abbildung 5.8:** (a) Paarverteilungen zwischen den Brückenatomen des Biphenylsystems (Site 17, Abb. A.1) (b) Paarverteilungen zwischen den C-Atomen der Core-Carbonylgruppe. Oben: antiparallele Molekülpaare. Unten: parallele Molekülpaare. Es sind Ergebnisse aus zwei Simulationen dargestellt.

Paaren (Linien in Abb. 5.7), kommt man zu ähnlichen Ergebnissen (Abb. 5.8a). Der Peak resultierend aus den antiparallelen Paaren ist jedoch ca. drei Mal höher, d.h. die Bildung antiparalleler Paare ist deutlich bevorzugt; desweiteren liegen die Maxima praktisch an gleicher Stelle: Wie schon aus der Analyse der Schichtprofile deutlich wurde, liegt ausgeprägte Affinität zwischen den Biphenylsystemen vor. Es sind die Simulationen  $\text{SmC}_A(400\text{K})$  und  $\text{SmC}(400\text{K})$  dargestellt, da nur diese sich grundsätzlich voneinander unterscheiden: Die Signale in der  $\text{SmC}$ -Simulation (gestrichelt) sind um die Hälfte verringert und breiter. Eine ganz andere Beobachtung macht man bei den CO-Gruppen im Core (gestrichelte Linie in Abb. 5.7) In Abb. 5.8b sind die Maxima jetzt zwischen parallelen und antiparallelen Paaren verschoben und die Korrelation zwischen den parallelen Paaren bevorzugt: Zwischen den parallelen Molekülpaaren ist eine günstige Anordnung der CO-Gruppen möglich. (Auf die Orientierung der CO-Gruppen wird in Abschn. 7.3.1 noch näher eingegangen.)

In der  $\text{SmC}$ -Simulation verliert sich die starke Korrelation zwischen den parallelen Paaren beinahe vollständig, während das bei größeren Abständen auftretende Maximum zwischen antiparallelen Paaren erhalten bleibt. Die laterale CO-Gruppe der chiralen Kette ist Gegenstand von Abschn. 7.3.1.

### 5.3.2 Sauerstoffabstände



**Abbildung 5.9:** Intermolekulare Paarverteilungsfunktionen zwischen Ethersauerstoff (OS) und den Sauerstoffatomen der zentralen Estergruppe (O, OS). Es handelt sich um die Phasen  $\text{SmX}$  und  $\text{SmC}$ . Oben: OS-OS. Unten: OS-O

An dieser Stelle wird die Lagebeziehung zwischen den Sauerstoffatomen der zentralen Estergruppe (des Core) und des Ethersauerstoffs der achiralen Kette untersucht. Dabei wird der  $\text{sp}^3$ -Ethersauerstoff als auch der  $\text{sp}^3$ -Sauerstoff der Estergruppe mit OS bezeichnet. Diese Nomenklatur deckt sich mit dem verwendeten Kraftfeld; die chemisch unterschiedlichen Umgebungen werden durch die Partialladungen berücksichtigt.

Die Atompaaire sind in Abb. 5.7 als gepunktete Linien eingezeichnet. Der  $sp^3$ -Sauerstoff der Estergruppe liegt auf der Moleküllängsachse; die Amplitude seiner Rotationsbewegung ist daher schwächer ausgeprägt als für den Carbonylsauerstoff (O). Die Paarverteilung zwischen Carbonyl- und Ethersauerstoff (OS-O) in Abb. 5.9 (unten) zeigt daher das erste Maximum bei kleinerem Abstand (bei 0,437 nm) und eine breite Schulter, während das Maximum der Paarverteilung zwischen OS und OS bei 0,478 nm liegt und ein zweites Maximum zeigt. In der Kristallstruktur sind die Verhältnisse wegen der fehlenden Beweglichkeit umgekehrt: Der Kontakt OS-O beträgt 0,454 nm, der Kontakt OS-OS wird mit 0,403 nm bzw. mit 0,412 nm angegeben.

In der SmC-Simulation ist eine deutliche Abnahme der Maxima und eine Angleichung der Höhen der Maxima zu beobachten. Sämtliche antiklinischen Simulationen unterscheiden sich nicht von SmX.

## 5.4 Lokale Ordnung in den Alkylketten

### 5.4.1 Experimentelle Situation

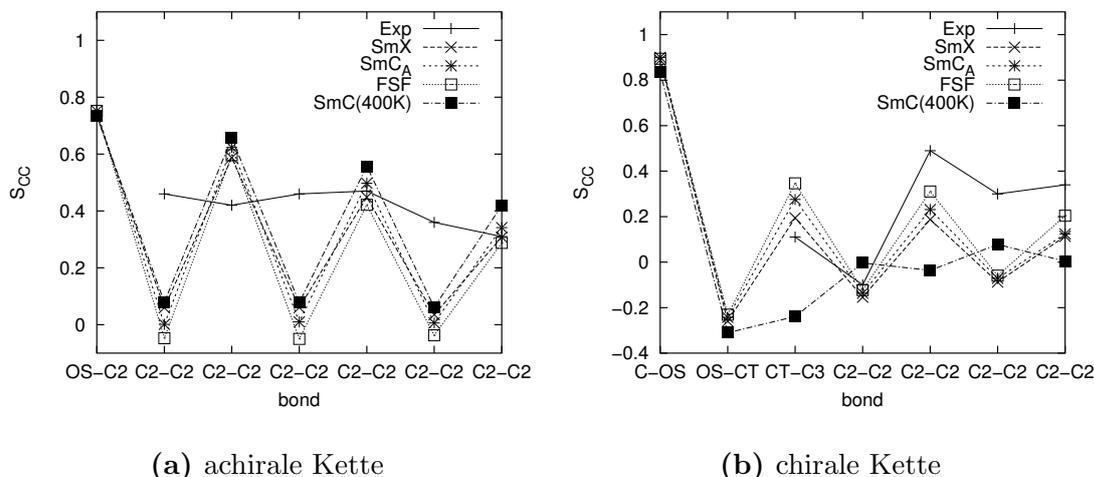
Um das unterschiedliche Verhalten von chiraler und achiraler Alkylkette zu zeigen, sind von experimenteller Seite einige Anstrengungen unternommen worden. Qualitative Aussagen ergeben sich aus  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren [44, 84], aus IR-Untersuchungen der deuterierten Alkylketten [45] und aus  $^2\text{H}$ -NMR-Experimenten [85]: Sowohl in der isotropen wie auch den smektischen Phasen unterscheiden sich die eingenommenen Konformationen aber nicht wesentlich. Allerdings wird bei der chiralen Kette eine Bewegung mit großer Amplitude festgestellt, die sich in den smektischen Phasen charakteristisch ändert und zur Biaxialität beitragen soll. In [44] wurden Ordnungsparameter der Alkylketten qualitativ bestimmt. Die Bestimmung von Bindungsordnungsparametern in der  $^{13}\text{C}$ -NMR setzt die Kenntnis der Anisotropie der chemischen Verschiebung voraus (CSA). Bei Alkylketten in der All-trans-Konformation zeigt der Hauptwert des diagonalisierten CS-Tensors in Richtung der C-C-Bindungsachsen. Diese Annahme liegt der folgenden Auswertung der Daten aus der Simulation zu Grunde.

### 5.4.2 C-C-Ordnungsparameter

Die Berechnung des Orientierungsordnungsparameters  $S_{\text{CC}}$  der einzelnen Bindungen aus den Simulationsdaten geschieht über folgenden Ausdruck:

$$S_{\text{CC}} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle \quad (5.5)$$

Die Ermittlung der Ordnungsparameter aus  $^{13}\text{C}$ -Experimenten ist nur in der orthogonalen SmA-Phase mit vertretbarem Aufwand möglich. Direktor und Schichtnormale fallen hier zusammen. In der Simulation liegen aber auch gekippte Phasen vor, so dass jede Schicht ihren eigenen Direktor besitzt. In der Simulation wird für  $\alpha$  der Winkel zwischen der gewählten C-C-Achse und der Moleküllängsachse gewählt (vgl. Definition



**Abbildung 5.10:** Lokale Ordnung in der achiralen (a) und chiralen (b) Alkylkette von MH-POBC. Es sind die experimentellen Werte (wo vorhanden [44]) und die Ergebnisse der Simulationen SmX, SmC<sub>A</sub>(400K), FSF (orthogonal) und SmC dargestellt. Die Auftragung entspricht der Reihenfolge längs der Alkylketten zum jeweiligen Kettenende hin.

des Direktors in Abschn. 4.2.1). Die Referenzachse besteht also aus dem molekularen Direktor. Die Verwendung eines molekularen Direktors hat sich als brauchbar herausgestellt, wie etwa die Untersuchung der anisotropen Diffusionsdynamik gezeigt hat [49]. Anisotrope Diffusionskoeffizienten, denen einmal der molekulare Direktor und zum anderen der (makroskopische) Direktor der nematischen Phase zu Grunde gelegt werden, unterschieden sich praktisch nicht. In Abb. 5.10 sind die Ordnungsparameter der Verbindungsachsen zwischen den C-Atomen längs der Alkylketten dargestellt. Obwohl im Experiment nicht zugänglich wurden auch Ordnungsparameter von O-C-Bindungen zu Beginn der jeweiligen Ketten berechnet. Achirale Kette (a) und chirale Kette (b) unterscheiden sich deutlich voneinander. In der achiralen Kette alternieren die Ordnungsparameter zwischen 0 und einem von 0,75 nach 0,4 abnehmenden Wert. Die typische All-trans-Ordnung nimmt also in Richtung Kettenende ab (Es gilt  $\lim_{S \rightarrow 1} \alpha = 0^\circ$ )<sup>6</sup>. Die Simulationen mit unterschiedlicher Kippung unterscheiden sich untereinander nur gering. Die experimentellen Werte hingegen sind anscheinend stark gemittelt; eine All-trans-Anordnung ist kaum noch wahrzunehmen.

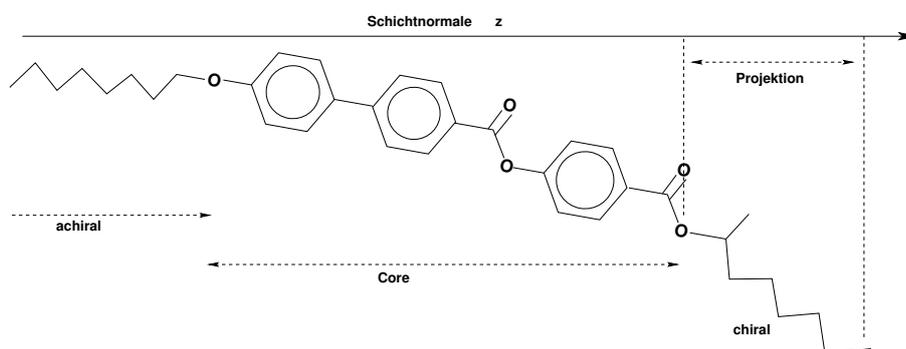
In der chiralen Kette liegt eine zufriedenstellendere Übereinstimmung mit dem Experiment vor; der All-trans-Charakter am Ende der Kette wird überschätzt. Insgesamt verlaufen die simulierten Parameter stärker im negativen Bereich und scheinen sich um Null einzupendeln. Stark negative Werte von  $S_{CC}$  lassen auf einen großen Winkel  $\alpha$  schließen ( $\lim_{S \rightarrow -0,5} \alpha = 90^\circ$ ). Der kleinste mit der Molekülachse eingenommene Win-

<sup>6</sup>Unter Verwendung des Ausdrucks  $\alpha = \arccos(+\sqrt{(2S+1)/3})$  (Gl. (5.5))

kel beträgt  $43^\circ$  (entsprechend einem Maximalwert von  $S_{CC}$  von 0,4 für die Bindung CT-C3), alle anderen sind größer. Auffallend ist die Veränderung in der SmC-Phase bei 400 K: Die Alternierung verschwindet zugunsten eines Plateaus um Null. Dies entspricht dem magischen Winkel von  $54,7^\circ$ , den jede Bindung einnimmt. Wahrscheinlicher ist allerdings ein vollständig ungeordneter, „flüssiger“ Zustand der chiralen Alkylkette.

## 5.5 Molekular aufgelöster Tilt

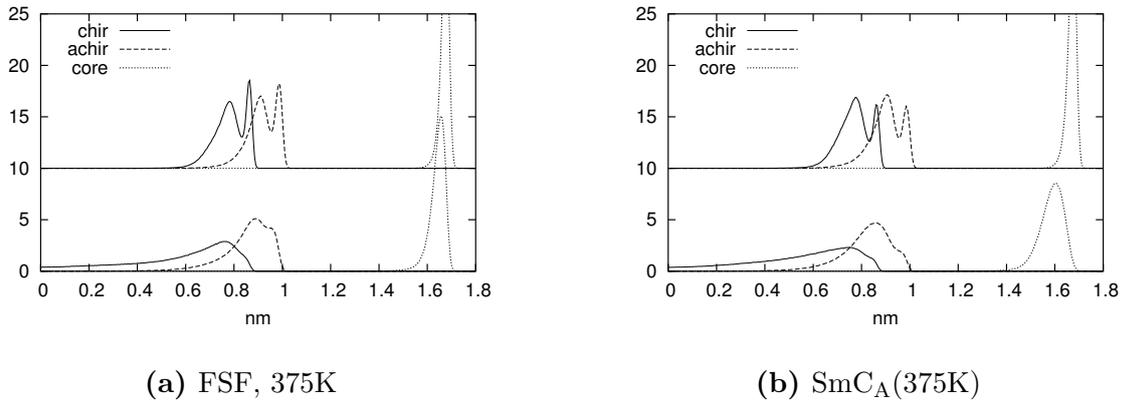
### 5.5.1 Orientierung einzelner Molekülfragmente



**Abbildung 5.11:** Definition der chiralen und der achiralen Kette sowie des Cores in MHPOBC. Die Projektion der einzelnen Molekülfragmente auf die Schichtnormale ist schematisch dargestellt.

Die Unterscheidung zwischen XRD-Tilt und optischem Tilt zeigt, dass verschiedene Molekülfragmente unterschiedlich stark zur mittleren Kippung des Gesamtmoleküls beitragen. In MHPOBC werden zur genaueren Untersuchung folgende Abstandsvektoren definiert: Der Vektor zwischen Ethersauerstoff und terminalem Methylkohlenstoff der achiralen Alkylkette, der Vektor zwischen  $sp^3$ -Carbonylsauerstoff und terminalem Methylkohlenstoff der chiralen Alkylkette und der Vektor zwischen  $sp^3$ -Carbonylsauerstoff und Ethersauerstoff (Core). Für jedes Fragment werden, wie in Abb. 5.12 gezeigt, die Verteilung der End-to-end-Abstände  $l_{ee}$  und die Verteilung deren Projektion  $l_{\parallel}$  auf die Schichtnormale. Eine Analyse erlaubt es nun, die Beiträge der Molekülfragmente zur Gesamtschicht zu ermitteln. Auch ihr individueller Tilt kann auf diese Weise nach Gl. (5.1) ermittelt werden.

Es überrascht nicht, dass  $P(l_{ee})$  für das starre Core des Moleküls ein scharfes Maximum bei 1,675 nm aufweist, einen Wert, den man auch im Einzelmolekül misst. In den FSF-Simulationen ohne Tilt (Abb. 5.12a) liegt auch das Maximum von  $P(l_{\parallel})$  an dieser Stelle, während in Simulation SmC<sub>A</sub>(375K) (Abb. 5.12b) – stellvertretend für die übrigen Simulationen aus Tab. 5.1 – das Maximum zu einem kleineren Wert verschoben ist. Letzteres steht in direktem Zusammenhang mit dem optischen Tilt. Für chirale und achirale Ketten zeigen sich in  $P(l_{ee})$  immer zwei Maxima; die weiter rechts liegenden



**Abbildung 5.12:** End-to-end-Abstände  $l_{ee}$  des Cores und der beiden Alkylketten (jeweils oben) und deren Projektion  $l_{\parallel}$  auf die Schichtnormale (jeweils unten) (a) 2-Schicht-FSF-Simulation ohne Tilt (375 K). (b) Simulation SmX stellvertretend für alle Bulksysteme.

Maxima lassen sich gut mit einer All-trans-Konformation der Ketten in Einklang bringen. Das andere Maximum entspricht einem bestimmten Trans-gauche-Verhältnis, das im Bulk (b) dominiert, wohingegen in der orthogonalen FSF-Simulation (a) der Anteil an ungestreckten Konformationen abnimmt. Betrachtet man  $P(l_{\parallel})$ , so besteht die intrinsische Eigenschaft der chiralen Kette darin, dass die Verteilung stark asymmetrisch und zu sehr kleinen Werten ausgedehnt ist. Dies läßt sich durch das Auftreten stark abgewinkelter Konformationen erklären. Obwohl sich die Form von  $P(l_{\parallel})$  der chiralen Kette von den übrigen unterscheidet, verschiebt sich jedoch ihr Maximum verglichen mit  $P(l_{ee})$  kaum. D. h., in der wahrscheinlichsten Konfiguration liegen die chiralen Ketten repräsentiert durch den jeweiligen Verbindungsvektor parallel zur Schichtnormalen.

Die deutliche Unterscheidung einer gestreckten und einer geknäulten Konformation, welche zu getrennten Maxima in den Verteilungen führen, findet sich auch in kürzlich veröffentlichten Ergebnissen einer MD-Simulation von MHPOBC in antiklinischer Geometrie [18]. Der starke Knick der chiralen Kette wird ebenfalls bestätigt. In Tab. 5.2 finden sich Maxima der Verteilungen  $P(l_{ee})$  und  $P(l_{\parallel})$  ausgewählter Simulationen. Auch die Resultate aus [18] sind zum Vergleich aufgeführt. Man kann feststellen, dass achirale Kette und Core in allen Fällen den gleichen Tilt  $\theta$  aufweisen. Die Ergebnisse aus [18] zeigen dieses Verhalten ebenfalls. Der Unterschied zwischen optischem und XRD-Tilt liegt also am Verhalten der chiralen Alkylkette. Die Angabe eines Tilts für die chirale Kette ist allerdings wegen der Breite der Verteilung  $P(l_{\parallel})$  nicht besonders aussagefähig. Außerdem unterscheiden sich in den durchgeführten Simulationen die Maxima von  $P(l_{ee})$  und  $P(l_{\parallel})$  kaum. Die chirale Kette durchläuft eher den ganzen Bereich von 0 bis 90°. Die in [18] gefundenen Zahlenwerte für die Kettenlängen und Projektionen sind durchweg deutlich größer; dort wurden für die Gleichgewichtswinkel und -abstände Daten aus den ab-initio-Berechnungen verwendet, während den hier vorgestellten Simulatio-

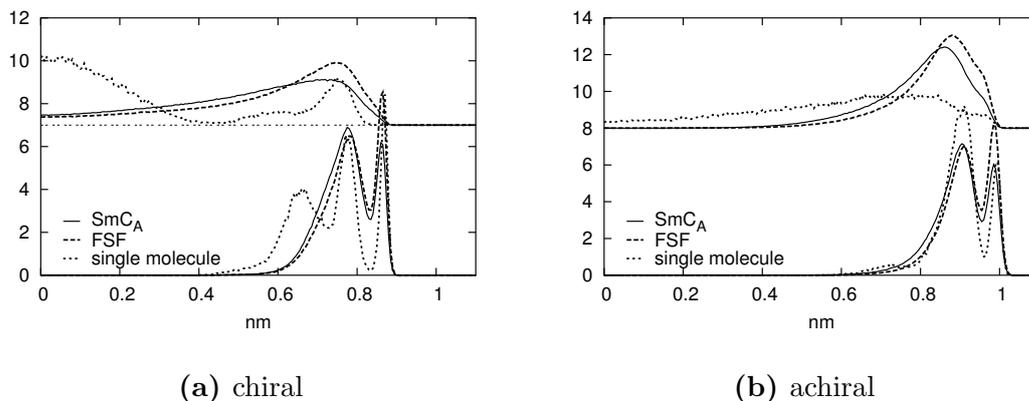
System		chir	nchir	Core
SmX'	$l_{\parallel}$	0,745	0,830	1,510
	$l_{ee}$	0,780	0,905	1,675
	$\theta/^{\circ}$	-	23	26
SmC <sub>A</sub> (375K)	$l_{\parallel}$	0,750	0,870	1,605
	$l_{ee}$	0,775	0,905	1,675
	$\theta/^{\circ}$	-	16	17
SmC <sub>A</sub> (400K)	$l_{\parallel}$	0,700	0,835	1,570
	$l_{ee}$	0,775	0,905	1,675
	$\theta/^{\circ}$	-	23	20
[18]	$l_{\parallel}$	0,545	0,785	1,685
	$l_{ee}$	0,685	0,885	1,815
	$\theta/^{\circ}$	37	27	22

**Tabelle 5.2:** Längen der wahrscheinlichsten gestreckten Konformation der chiralen und achiralen Kette sowie des Cores ( $l_{ee}$ ) und deren Projektionen ( $l_{\parallel}$ ) auf die Schichtnormale als Maß für den Tilt der einzelnen Fragmente. Alle Längen in nm. Es wurden die Maxima in Abb. 5.12 und Gl. 5.1 verwendet.

nen die entsprechenden Parameter aus dem Jorgensen-Kraftfeld zu Grunde liegen [68]. Die Autoren finden einen verglichen mit dem Experiment ( $d = 34,0 \text{ \AA}$ ) sehr kleinen Schichtabstand von  $31,0 \text{ \AA}$  (363 K). Sie führen dies ausschließlich auf die Alkylketten zurück, die sie als zu stark abgelenkt beschreiben. Allerdings liegt auch ein hoher optischer Tilt (Tilt des Core) vor, wie Tab. 5.2 zeigt.

### 5.5.2 Konformationen der Alkylketten

Während eine Projektion der Alkylketten auf die Schichtnormale den jeweiligen Beitrag zum Schichtabstand ergibt, erlaubt eine Projektion auf die Moleküllängsachse einen Vergleich mit einem Molekül in der Gasphase. Diese Projektionen sind in Abb. 5.13a für die chirale Kette, in Abb. 5.13b für die achirale Kette dargestellt. Betrachtet werden ein Einzelmolekül in der Gasphase, eine FSF-Simulation und die Simulation SmC<sub>A</sub> bei 375 K. Zu einem überwiegenden Teil liegt die Orientierung der chiralen Kette in der Gasphase senkrecht zur Hauptachse. Diese stark gewinkelten Konformationen sind auch in den kondensierten Phasen vorhanden, sie sind aber von den gestreckten Konformationen dominiert. Die Orientierung der achiralen Kette verläuft durchweg entlang der Hauptachse; in der Gasphase findet keine Verschiebung des Maximums statt, es liegt nur eine sehr breite Verteilung vor. Die Verteilungen der Absolutwerte der End-to-end-Abstände haben mehrer Maxima. In der Gasphase stellt sich bei der chiralen Kette sogar ein drittes Maximum ein, das einem besonders niedrigen trans/gauche-Verhältnis entspricht. Der Anteil an gestreckten Konformationen dominiert nur bei den FSF-Simulationen ohne Tilt.

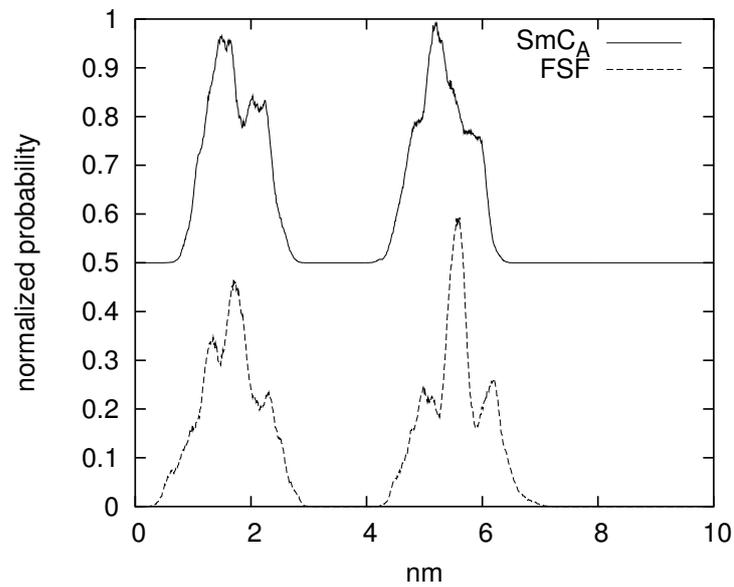


**Abbildung 5.13:** Längenverteilung von (a) chiraler und (b) achiraler Alkylkette. Betrachtet werden ein Einzelmolekül in der Gasphase, eine FSF-Simulation und die Simulation  $\text{SmC}_A$  bei 375 K. Jeweils oben: Verteilungen der Projektion der End-to-end-Abstände auf die Moleküllängsachse. Jeweils unten: Verteilungen der End-to-End-Abstände

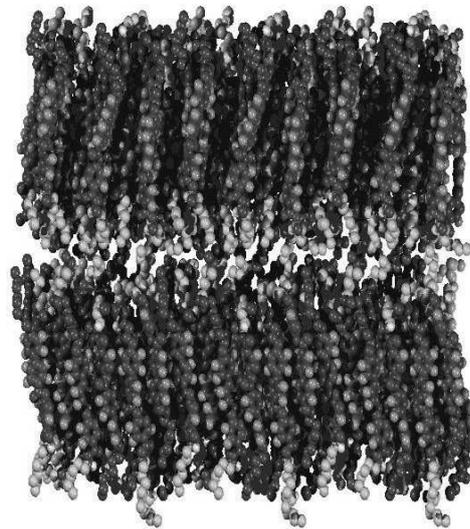
## 5.6 Resümme

Das Kapitel schließt mit Bezugnahme zu den FSF-Simulationen. Die dort berechnete Dichte innerhalb der Schichten als Platzbedarf pro Molekül zeigt die Tendenz, mit wachsendem Tilt abzunehmen. Um einen anschaulichen Eindruck dieser Simulationen zu erhalten, zeigt Abb. 5.15 eine Momentaufnahme der Simulation FSF(375K). In den stark gekippten Simulationen dieses Kapitels bestätigt sich dieser Trend: Die Simulationen  $\text{SmX}'$  bzw.  $\text{SmC}_A(375\text{K})$  zeigen einen Platzbedarf pro Molekül von  $0,258\text{ nm}^2$  bzw.  $0,242\text{ nm}^2$ . Diese Größe spielt allerdings eher bei der Untersuchung von Modell-Lipidmembranen eine Rolle, nichtsdestoweniger stellen smektische LC-Phasen ebenso selbstorganisierte Strukturen dar. In DMPC beispielsweise führt die voluminöse Kopfgruppe zu einem Platzbedarf von  $0,597\text{ nm}^2$ . Dieser Wert wurde auch von einer MD-Simulation gefunden [2]. Eine Momentaufnahme der Simulationen  $\text{SmX}(375\text{K})$  und  $\text{SmC}_A(400\text{K})$  zeigt Abb. 5.16.

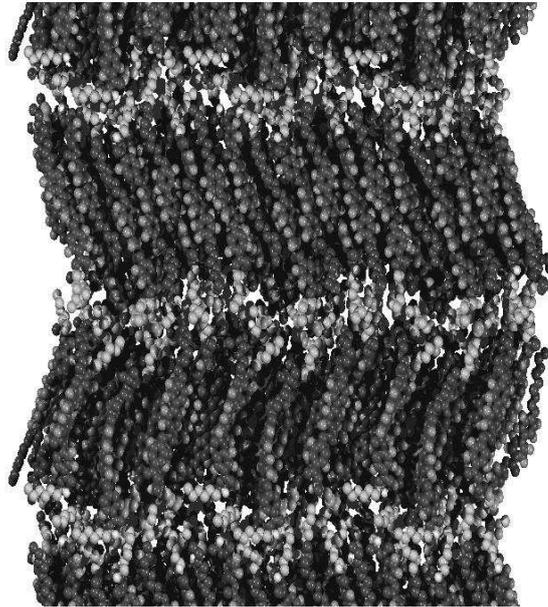
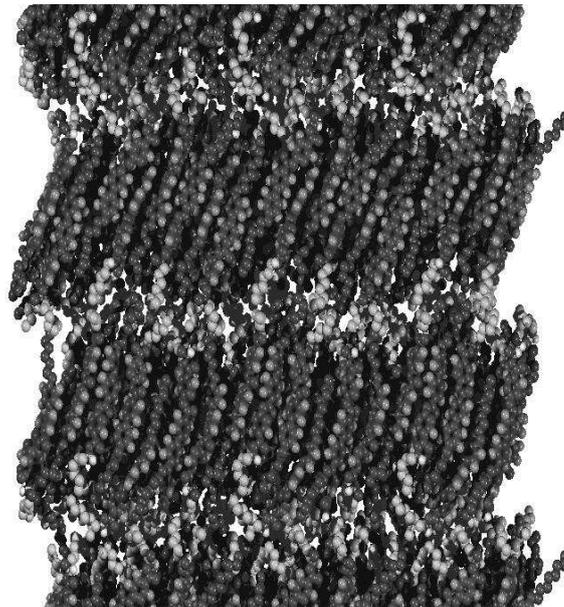
Die FSF-Simulationen zeigen von allen Simulationen den höchsten Schichtabstand von  $3,90\text{ nm}$ . Der am besten damit übereinstimmende Wert wird in einer ansonsten schlecht charakterisierten Kristallmodifikation gefunden und beträgt  $3,71\text{ nm}$  (s. Abschn. 5.1.2). Leider liegen keine Schichtabstände in frei schwebenden Filmen vor. Aus den Schwerpunktsprofilen in Abb. 5.14 kann man erkennen, dass jede einzelne Schicht einer FSF-Simulation deutlich mehr Struktur aufweist als eine Bulksimulation. Die Zusammensetzung dieses Profils wurde schon in Abschn. 4.2.3 untersucht. Die relative Breite unterscheidet sich nicht von den Bulksimulationen, die absolute Breite ist aber deutlich größer.



**Abbildung 5.14:** Profile der Schwerpunktverteilung der FSF-Simulation (unten) und der Simulation SmC<sub>A</sub> bei jeweils 375 K (oben).



**Abbildung 5.15:** Momentaufnahme der FSF-Simulation bei 375K. Die Schichten stehen geringfügig antiklinisch zueinander. Die Abbildung enthält auch einige periodische Bilder der Simulationsbox.

(a)  $\text{SmC}_A$ (b)  $\text{SmX}$ 

**Abbildung 5.16:** Momentaufnahme der Simulationen  $\text{SmC}_A(400\text{K})$  und  $\text{SmX}(375\text{K})$ . Deutlich erkennt man in (a) eine antiklinische und in (b) eine synklinische Geometrie. Die Abbildung enthält auch einige periodische Bilder der Simulationsbox.



## 6 Dynamik

In der Literatur wurde versucht, das Phasenverhalten von MHPOBC über Veränderungen im Ramanspektrum zu beschreiben [86]. Am erfolgreichsten gelingt dies im Temperaturbereich zwischen den kristallinen Modifikationen und der ersten flüssigkristallinen Phase ( $\text{SmC}_A$ ). Sämtliche nachfolgende Flüssigkristallphasen zeigen im Ramanspektrum keine Unterschiede mehr (Abb. 6.1). Die einzige Zuordnung im Bereich zwischen 200 und 1000 Wellenzahlen, die von den Autoren vorgenommen wird, ist die sogenannte „Twistmode“ des Biphenylsystems bei  $418\text{ cm}^{-1}$ . Wie aus Vorstudien gezeigt werden konnte [87], liegt diese Bande nur vor, wenn die Phenylringe nicht planar zueinander, sondern gegeneinander gedreht sind. Festes Biphenyl zeigt diese Bande nicht. Die Packung in kristallinem MHPOBC bewirkt ebenfalls, dass die Phenylringe gegeneinander keine Verdrehung aufweisen und somit die zugehörige Mode im Ramanspektrum inaktiv bleibt.

Das experimentelle Ramanspektrum hat nun im Rahmen dieser Arbeit die folgenden Untersuchungen motiviert:

- Es wurde eine Analyse der Normalschwingungen eines Einzelmoleküls vorgenommen; das Programm GAUSSIAN bietet dabei auf Ab-initio-Niveau zusätzlich eine Unterscheidung in IR- und ramanaktive Banden an.
- Ausgehend von einem equilibrierten System der MD-Simulation wurden Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen und deren Frequenzspektren berechnet.
- Mit Hilfe des Visualisierungsprogramms MOLDEN [76] wurden weitere niederfrequente Moden identifiziert und dem Spektrum zugeordnet.

### 6.1 Normalmoden

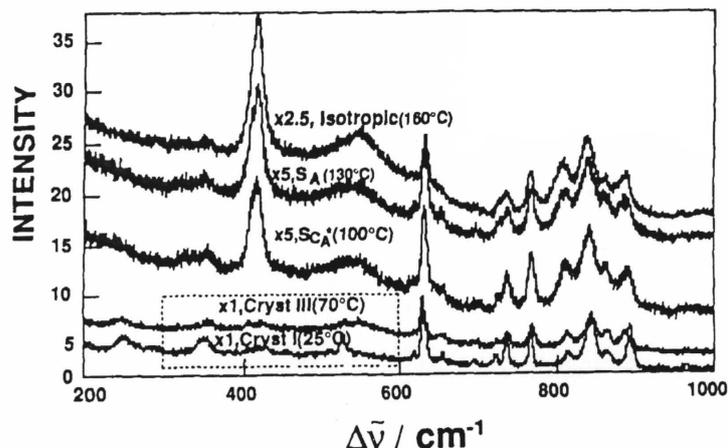
#### 6.1.1 Berechnung

Ein System von  $N$  Atomen in einem Molekül hat in harmonischer Näherung  $3N - 6$  Normalmoden mit Frequenzen  $\omega_k$ . Befindet sich das Molekül in einem lokalen Minimum seiner potenziellen Energie  $U$ , sind diese Frequenzen alle reell und ergeben sich als Lösung eines Eigenwertproblems mit  $I$  als Einheitsmatrix:

$$(F - I\lambda)Q = 0 \quad \text{mit} \quad \lambda_k = \omega_k^2 \quad (6.1)$$

$$F_{ij} = \frac{\delta^2 U}{\delta q_i \delta q_j} \quad (6.2)$$

$$k, i, j = 1, \dots, 3N \quad \text{und} \quad q_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$$



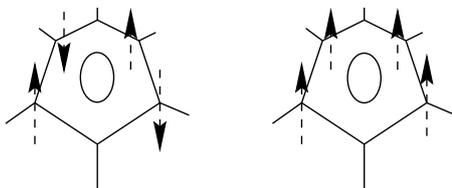
**Abbildung 6.1:** Experimentelles Ramanspektrum von MHPOBC [86]. Es sind Spektren zweier kristalliner Phasen, der  $\text{SmC}_A$ -, der  $\text{SmC}$ - und der isotropen Phase dargestellt.

Die Matrix  $Q$  enthält nach der Diagonalisierung die massegewichteten Auslenkungen (Amplituden)  $Q_{ik}$  des Atoms  $i$  in der Normalschwingung  $k$ , der Vektor  $\lambda$  die  $3N$  Eigenwerte.

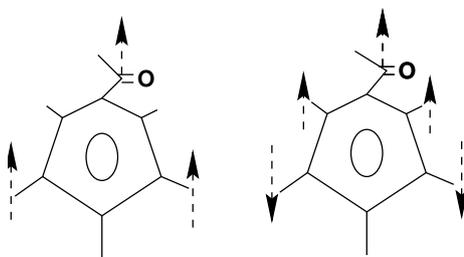
Die Berechnung wurde mit dem Programm GAUSSIAN an einer verkleinerten Variante von MHPOBC durchgeführt: Die Hexyl- bzw. Octylkette wurde jeweils durch eine Ethylgruppe ersetzt. Allerdings wird nun der kleinere Basissatz 3-21G benutzt. Bei der Berechnung von Schwingungsfrequenzen mit der HF-Methode ist es üblich, die erhaltenen Werte basissatzabhängig zu skalieren (hier 0,89), um so die systematischen Schwächen der Methode empirisch auszugleichen. Da die resultierenden Intensitäten mit Vorsicht zu bewerten sind, geschieht die Zuordnung visuell, und die von GAUSSIAN vorgenommene Unterscheidung in IR- und ramanaktive Banden wird nicht diskutiert (s. Abschn. 6.2.2).

### 6.1.2 Zuordnung

Wie in Tab. 6.1 angedeutet ist, lässt sich das Spektrum grob in drei Teile untergliedern. Es handelt sich um den Bereich zwischen 300 und 1000 Wellenzahlen, der typisch für die weichen Deformationsmoden ist. Im Bereich der kleinen Wellenzahlen ( $< 562\text{cm}^{-1}$ ) erkennt man zwei Moden von Gerüstschwingungen der Kohlenstoffatome in den Phenylringen: Die asymmetrischen Moden erscheinen vor den symmetrischen; beide können dem isolierten Phenylring und dem Biphenylsystem zugeordnet werden (Abb. 6.2). Der folgende Bereich im Spektrum (711-804 Wellenzahlen) ist durch die Beteiligung der Carboxylgruppe (COO) gekennzeichnet. Die aromatischen Protonen der Ringe vollziehen Biegeschwingungen. Nahe beieinander liegen die symmetrischen Moden der Ringsysteme, während die asymmetrischen jedem einzelnen Ring zuzuordnen sind (Abb. 6.3). Am oberen Ende des dargestellten Spektrums liegen die Biegeschwin-



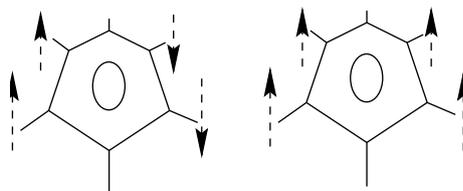
**Abbildung 6.2:** Deformationsmoden im Bereich von 426 bis 562 Wellenzahlen. Die Moden sind schematisch an einem Phenyling dargestellt, finden sich aber auch im Biphenylsystem. Unterschieden wird zwischen symmetrischen und asymmetrischen Gerüstdeformationen.



**Abbildung 6.3:** Schematische Darstellung der Normalschwingungen, die eine Out-of-plane-Bewegung der Carboxylgruppen beinhalten. Sowohl im symmetrischen Fall (rechts) als auch im unsymmetrischen Fall (links) sind Biegeschwingungen der aromatischen Protonen beteiligt.

Deformation	Wellenzahl/cm <sup>-1</sup>
Biphenyl, asym.	426-434
Phenyl, asym.	443
Phenyl, sym.	527
Biphenyl, sym.	562
COO/Biphenyl, sym.	711
COO/Phenyl, sym	716
COO/Biphenyl(1), asym.	760
COO/Biphenyl(2), asym.	795
COO/Phenyl, asym.	804
HA-Biphenyl, asym	873
HA-Biphenyl, sym.	883
HA-Phenyl, sym.	935

**Tabelle 6.1:** Zugeordnete Banden im ab-initio berechneten Schwingungsspektrum. (Basissatz:3-21G).



**Abbildung 6.4:** Auftretende Biegeschwingungen der aromatischen Protonen. Die symmetrische Variante (rechts) lässt sich besonders gut am isolierten Phenylring auflösen.

gungen der aromatischen Protonen. Die symmetrische Variante im isolierten Phenylring setzt sich deutlich zu höheren Wellenzahlen hin ab (Abb. 6.4). Die Diskussion der an dieser Stelle aufgeführten Moden wird im Zusammenhang mit dem Spektrum der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen fortgeführt (Abschn. 6.2.2).

## 6.2 Autokorrelation der Geschwindigkeiten

### 6.2.1 Berechnung

In der MD-Simulation erscheinen die Geschwindigkeiten  $v_i$  der Teilchen notwendigerweise. Deren (Zeit-) Autokorrelationsfunktion (AKF) ist somit leicht zugänglich. Im Kurzzeitbereich beschreibt diese Funktion, die Auslenkung eines Teilchens  $i$  im gemittelten Feld seiner Nachbarn [65]:

$$\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle = \langle v_i^2 \rangle \left( 1 - \frac{1}{2} \omega_E^2 t^2 + \dots \right) \quad (6.3)$$

Im Rahmen des Einstein-Modells von Festkörpern ist  $\omega_E$  die Einstein-Frequenz des Teilchens. Im vorliegenden Fall ist der Kurzzeitbereich aber nicht von Interesse, da ein Vergleich mit den weichen Moden angestrebt wird. Da im gesamten Zeitbereich der AKF die Bewegung vollständig beschrieben wird – das Integral ist dem Diffusionskoeffizienten  $D$  proportional –, erhält man aus einer fouriertransformierten AKF der Geschwindigkeiten die Verteilung der Normalmoden für ein als harmonisch angenommenen Festkörper. Es gilt:

$$D = \frac{1}{N} \sum_i^N \int_0^\infty \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \quad (6.4)$$

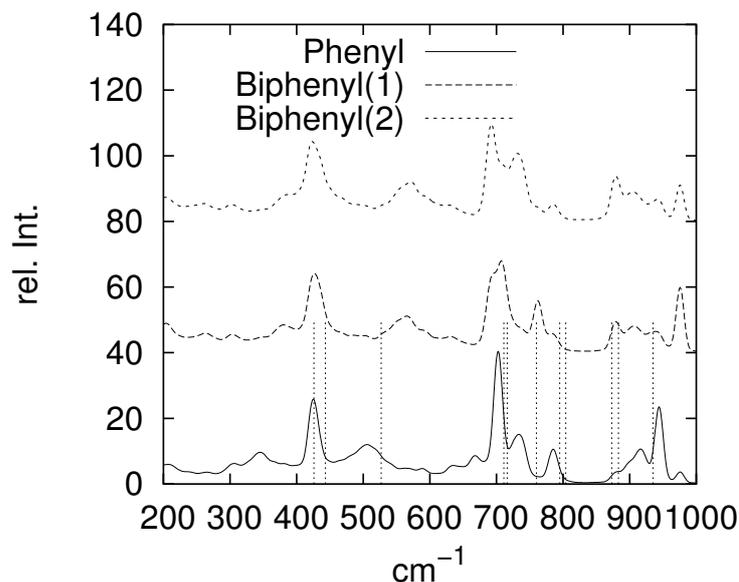
$$f(\omega) = \frac{1}{N} \sum_i^N \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (6.5)$$

Sämtliche Frequenzen des Festkörpers sind im Spektrum  $f(\omega)$  nur enthalten, wenn über alle  $N$  Teilchen gemittelt wird; da in der MD-Simulation die Geschwindigkeiten aller Atome bekannt sind, kann somit im Umkehrschluss auch zwischen verschiedenen Molekülteilen und deren Beitrag zum Spektrum unterschieden werden.

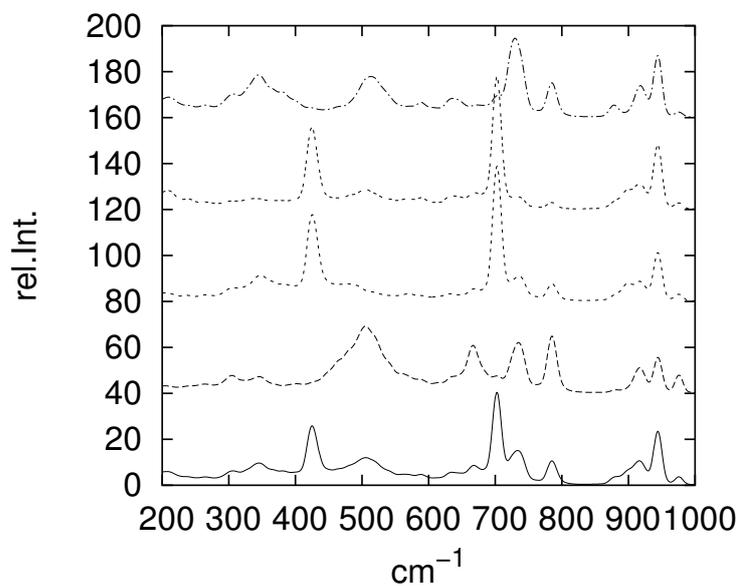
### 6.2.2 Spektrum

Zur Berechnung der AKF wird eine molekulardynamisch equilibrierte Struktur von MH-POBC verwendet. Es handelt sich um ein System von 72 Molekülen. Die Aufzeichnung der Geschwindigkeiten erfolgt während einer separaten Simulation von 40 ps Dauer. Die Berechnung der AKF und deren Spektren erfolgt getrennt für die Kohlenstoffatome der Biphenylgruppe sowie für die Kohlenstoffatome des einzelnen Phenylrings. Vor der Fourier-Transformation wurden die AKF mit einer Blackman-Fensterfunktion multipliziert [65]. Abb. 6.5a zeigt die Spektren der drei im Molekül vorkommenden Phenylringe. Zusätzlich als Linien eingezeichnet sind die in Abschn. 6.1.2 ab-initio gefundenen Banden. Die charakteristische Bande bei 426 Wellenzahlen ist überall zu beobachten und entspricht der experimentell gefundenen dominanten „Twist-Mode“ der Biphenylgruppe bei 418 Wellenzahlen. Löst man das Spektrum des isolierten Phenylrings in die einzelnen Beiträge der beteiligten Kohlenstoffatome auf (Abb. 6.5b), erkennt man, dass die nicht axialen Kohlenstoffatome an der Schwingung bei 426 Wellenzahlen beteiligt sind. Im Gegensatz dazu sind die axial angeordneten Atome an der symmetrischen Variante der betrachteten Schwingungsmode bei  $527\text{cm}^{-1}$  beteiligt. Diese ist im Biphenylsystem zu höheren Wellenzahlen verschoben, wie auch die Ab-initio-Rechnung ergibt ( $562\text{cm}^{-1}$ ).

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass eine erstaunliche Übereinstimmung zwischen den Banden der molekulardynamischen Simulation und der Ab-initio-Normalmodenanalyse besteht; auch die weiteren Bereiche von Banden zeigen eine übereinstimmende Abfolge symmetrischer und asymmetrischer Banden (Tab. 6.1), auch wenn die absoluten Positionen teilweise leicht verschoben sind. Allerdings ist im vorliegenden Fall das Spektrum bewusst in einen Bereich ausgedehnt worden, in dem streng genommen



(a)



(b)

**Abbildung 6.5:** Spektren der AKF der Geschwindigkeiten ausgewählter Atome in MHPOBC.

Abb.(a) zeigt die Beiträge der einzelnen Phenylgruppen des Moleküls. Die Phenylgruppen des Biphenylsystems geben ein sehr ähnliches Spektrum. Gestrichelte vertikale Linien: Lage der ab-initio berechneten Banden. Abb.(b) zeigt die Beiträge zum Spektrum des isolierten Phenylrings (von unten nach oben): Spektrum des Phenylrings (wie (a)), axiales C, nicht axiales C(meta), nicht axiales C(ortho), axiales C.

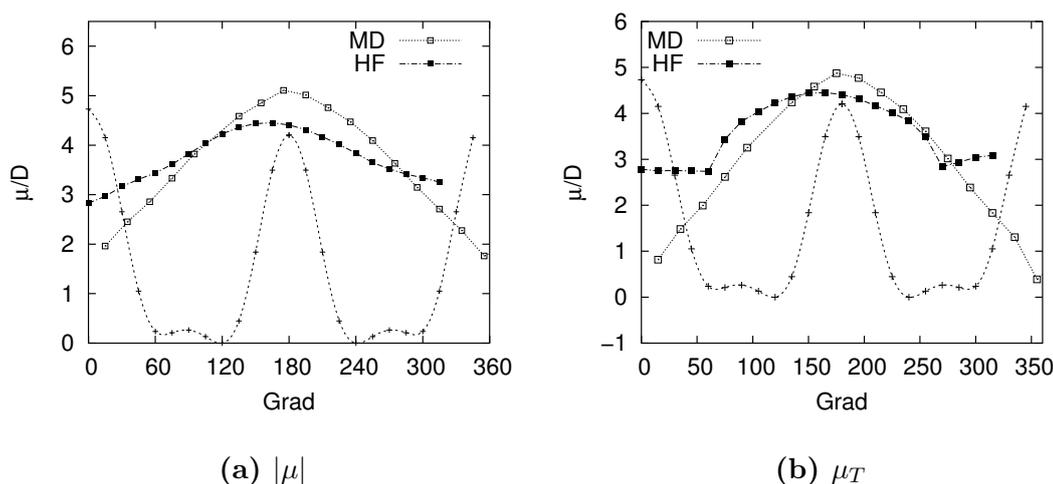
die klassische Mechanik nicht mehr zulässig ist; aus der Bedingung  $\hbar\omega < k_B T$  folgt, dass eine klassische Beschreibung von inelastischen Moden nur bei Wellenzahlen kleiner  $200\text{cm}^{-1}$  Gültigkeit besitzt. Unproblematisch sind daher in einem Flüssigkristall die diffusive Translations- und Rotationsdynamik und die Torsionsmoden, während die gekoppelten Deformations- und Torsionsmoden und vor allem die reinen Deformationsmoden des Molekülgerüsts schon nicht mehr in diesen Bereich fallen.

Vergleicht man mit dem experimentellen Spektrum aus Abb. 6.1 erkennt man qualitativ die schon in Abschn. 6.1.2 diskutierten drei Bereiche. Außer der Twistmode kann aber eine genaue Zuordnung nicht durchgeführt werden.

### 6.3 Betrachtungen zum Dipolmoment

Die große Beweglichkeit im Core von MHPOBC, die im Raman-Spektrum und im Verlauf der Torsionspotenziale zum Ausdruck kommt, wirft die Frage auf, in welcher Weise das molekulare Dipolmoment beeinflusst wird, wenn eine Vielzahl von Konformationen zu berücksichtigen sind. Insbesondere die Torsion entlang der Atome CA-CA-OS-C (Abb. 3.5b) gibt Anlass zur Vermutung, dass einige Konformationen zu einem transversalen Dipolmoment von nahe Null führen; hierbei kommt es vor allem auf die gegenseitige Orientierung der beiden Carbonylgruppen im Molekül an. Zudem gilt es zu überprüfen, ob eine Ladungsverteilung, die sich an der Minimumstruktur orientiert, auch den Verlauf des Dipolmoments bei einer Konformationsänderung zu beschreiben in der Lage ist.

#### 6.3.1 Ab-initio Berechnung an einem Modellfragment



**Abbildung 6.6:** Veränderungen der Konformation führen zu einer Änderung des molekularmechanisch (MD) und ab-initio (HF) berechneten Dipolmoments: (a) Der Betrag des Dipolmoments verläuft durch ein Maximum. Zur Charakterisierung der Konformationsänderung ist der Verlauf des Torsionspotenzials CA-CA-OS-C eingezeichnet (ohne Skalierung). (b) Komponenten des Dipolmoments senkrecht zur Hauptträgheitsachse (transversales Dipolmoment). Für zwei Torsionswinkel liegt kein HF-berechnetes Dipolmoment vor.

Zunächst kommt ein Fragmentmolekül zum Einsatz, das schon zur Bestimmung der Torsionspotenziale verwendet wurde (Abb. 3.5). Es beschreibt das bewegliche Core von MHPOBC mit seinen zwei Carboxylgruppen; die randständige Carboxylgruppe ist verkürzt und liegt nicht verestert vor (COOH). In Abb. 6.6a ist der Betrag des Dipolmoments als Funktion des Torsionswinkels CA-CA-OS-C dargestellt. Die Ab-initio-Daten

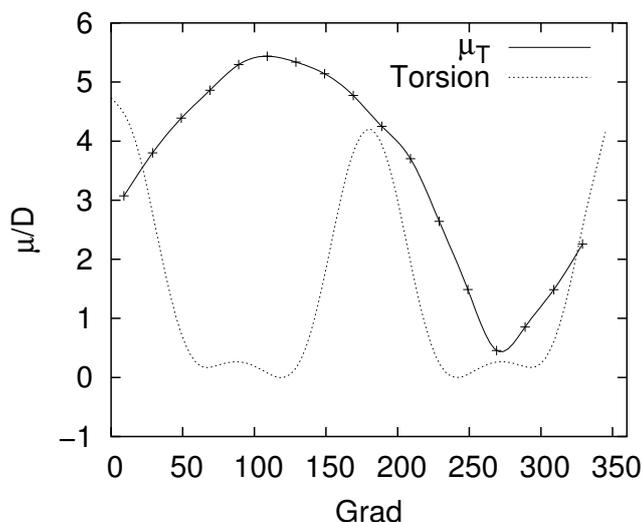
werden erhalten, indem zu jedem geometrioptimierten Konformer des Fragments, dessen Struktur aus der Bestimmung des Torsionspotentials bekannt ist, eine Single-point-Rechnung durchgeführt wird, die das zugehörige Dipolmoment liefert. Berechnet man die Ladungen gemäß Abschn. 3.5.1 und führt die Drehung im molekularmechanischen Kraftfeld aus, ergibt sich eine exakte Übereinstimmung nur in derjenigen Konformation, die dem elektrostatischen Potenzial zu Grunde liegt (Minimumstruktur). Stehen die beiden Carbonylgruppen parallel ( $180^\circ$ ), ergibt sich ein um 20% größeres Dipolmoment, stehen sie antiparallel ( $0^\circ$ ), stellt sich ein zu niedriger Wert mit etwa gleicher Abweichung ein. An den Stellen der beiden Energieminima sind die Werte praktisch gleich. Die Fortsetzung des Dipolmoments nach einer Drehung um  $360^\circ$  gelingt nicht zufriedenstellend. Da bei jedem Winkel eine Geometrieoptimierung des gesamten Moleküls vorgenommen wird, ist es möglich, dass nach einer Umdrehung die Konformationen nicht deckungsgleich sind, also ein anderes lokales Minimum eingenommen wird.

Abb. 6.6b zeigt das transversale Dipolmoment. Dazu werden die Molekülkoordinaten zunächst in das Hauptachsensystem des Trägheitstensors transformiert. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse aus der HF-Rechnung und molekularmechanischen Rechnung mit den Partiaalladungen der MD-Simulation; die Komponenten des Dipolmoments entlang der Hauptträgheitsachse (Längsachse) sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt, auch weil diese kaum eine Abhängigkeit von der Konformation zeigen. Dagegen zeigt die Transversalkomponente  $\mu_T$  des Dipolmoments eine deutliche Abhängigkeit von der Konformation. Der Verlauf des HF-berechneten Dipolmoments wird durch die Ladungen des Kraftfelds über weite Bereiche qualitativ richtig wiedergegeben. Nur an den konformationellen Minima liegt wegen der dort erfolgten Anpassung quantitative Übereinstimmung vor. Im Gegensatz zur HF-Rechnung führt bei antiparalleler Stellung der Carbonylgruppen die berechnete Ladungsverteilung zu einem Dipolmoment von nahe Null. Im untersuchten Fragmentmoleküle ist also die Abhängigkeit des Dipolmoments von der Konformation molekularmechanisch vergleichsweise stark ausgeprägt, während ab-initio die randständige Carboxylgruppe bei jedem Winkel zu einem deutlich von Null verschiedenen Dipolmoment führt. Der Effekt dieser entfernt liegenden Gruppe wird anscheinend molekularmechanisch zu wenig berücksichtigt.

### 6.3.2 Dipolmoment des Gesamtmoleküls

#### Konformation

Für das MHPOBC-Molekül kann nur der molekularmechanisch berechnete Verlauf des Dipolmoments gezeigt werden, da das ab-initio Dipolmoment nur für die Minimumstruktur vorliegt. Die Komponenten des im Hauptachsensystem berechneten Dipolmoments zeigt Tab. 6.2. Aus Abb. 6.7 kann man erkennen, dass an den beiden Minima im Torsionspotenzial die elektrostatischen Verhältnisse nun unterschiedlich sind: Je nach eingenommenem Minimum ist das transversale Dipolmoment nahe an seinem Minimal- bzw. Maximalwert: Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Extremalwerte des Di-



**Abbildung 6.7:** Transversale Komponente des Dipolmoments des vollständigen MHPOBC-Moleküls bezüglich der Hauptträgheitsachse. Zusätzlich eingetragen ist der Verlauf des Torsionspotenzials.

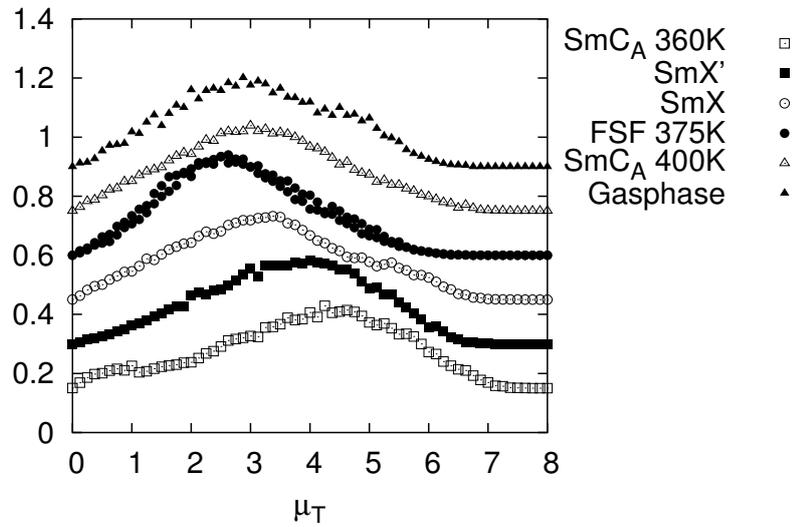
polmoments jeweils im Zentrum der beiden breiten Bereiche minimaler Torsionsenergie eingenommen werden ( $90^\circ$  bzw.  $270^\circ$ ).

	$\mu_T$	$\mu_x/D$	$\mu_y/D$	$\mu_z/D$	$\mu/D$
Fragment, HF	2.8	2.7	0.61	2.1	3.4
MHPOBC, HF	3.3	1.08	3.1	3.1	4.6

**Tabelle 6.2:** Vergleich des ab-initio berechneten Gesamtdipolmoments  $\mu$  und seiner Komponenten  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$  und  $\mu_T$  in der energieminierten Struktur von Fragment (Abb. 3.5) und MHPOBC-Molekül (im Hauptachsensystem)

### Spontane Polarisation und Dipolmoment

Ferroelektrizität – eine Eigenschaft chiraler Phasen mit niedriger Symmetrie – hat eine transversale Komponente des Dipolmoments zur Voraussetzung. Zwar hängt der Wert der Polarisation hauptsächlich vom Tiltwinkel (s. Kap. 7) ab, wenn sich aber die Konformerenverteilung des Moleküls mit der Temperatur stark ändert, kann damit auch die Polarisation beeinflusst werden. Insbesondere bei Substanzen mit kleiner Polarisation  $\mathbf{P}_s$  – MHPOBC zählt nicht dazu – findet man, dass das Vorzeichen von  $\mathbf{P}_s$  wechseln kann [88]. Diese Beobachtung lässt sich nur erklären, wenn die transversale Komponente im Molekül ihre Richtung ändert. Aber auch für MHPOBC kann gezeigt werden, dass die Größe des transversalen Dipolmoments von der eingenommenen Phase beeinflusst



**Abbildung 6.8:** Verteilung des Betrags des transversalen molekularen Dipolmoments in diversen durchgeführten Simulationen (bezogen auf die Hauptträgheitsachse). Die Maxima verschieben sich entsprechend dem Ordnungsgrad der Phase (für eine Übersicht über die Simulationen vgl. Abb. 5.1).

wird. Abb. 6.8 zeigt die Verteilung des transversalen Dipolmoments ohne die Wechselwirkung mit anderen Molekülen (Gasphase), in einer Phase ohne Tilt (FSF), in einer syn- und einer antiklinischen Phase. In der Reihenfolge dieser Aufzählung verschiebt sich das Maximum der Verteilungen zu höheren Werten. Dieser Effekt kann nur auf die Umgebung des Moleküls zurückgeführt werden, da alle Verteilungen bei der gleichen Temperatur (375 K) aufgezeichnet sind.

## 6.4 Diffusion und Rotation

### 6.4.1 Diffusion

#### Experimentelle Ergebnisse

Diffusionskoeffizienten von MHPOBC wurden experimentell durch die Anwendung einer indirekten Methoden ermittelt, die nicht die translatorische Dynamik des LC-Moleküls verfolgt, sondern diejenige eines als „Tracer“ verwendeten Farbstoffmoleküls [89]. Die Annahme ist, dass sich die Dynamik der aktuellen LC-Phase auf dieses Molekül („dye“) aufprägt. Im Experiment erfolgt primär die optische Detektion eines intramolekularen Relaxationsprozesses („forced Rayleigh scattering method“, FRS), der vom diffusiven Prozess überlagert wird.

Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten  $D_{\parallel}$  und  $D_{\perp}$  beschreiben dann die Dynamik senkrecht und parallel zum Direktor und damit die Anisotropie der translatorischen Diffusion. Mit der gleichen Methode ermitteln die Autoren auch Diffusionskonstanten für die Homologenreihe der Cyanobiphenyle [90]. Sie finden in den smektischen Phasen für  $n > 7$ , dass das Anisotropieverhältnis beim Übergang von der nematischen in die smektische Phase im wesentlichen bestehen bleibt, die Dynamik also entlang des Direktors bzw. der Schichtnormalen erhöht ist ( $D_{\perp} < D_{\parallel}$ ).

Für MHPOBC hingegen finden die Autoren eine schwache Anisotropie mit  $D_{\perp} > D_{\parallel}$ , die wegen des experimentellen Fehlers nur in der  $\text{SmC}_A$ -Phase als gesichert gelten kann. Die Mehrheit der in der Literatur untersuchten Smektogene zeigt tatsächlich eine in den Schichten erhöhte Dynamik. Es muss betont werden, dass in nicht orthogonalen smektischen Phasen ( $\text{SmC}_A$ ,  $\text{SmC}$ ) die Definition von  $D_{\perp}$  und  $D_{\parallel}$  ihre Eindeutigkeit verliert: So legt das Experiment auch weiterhin die Schichtnormale zu Grunde, die aber nur in der  $\text{SmA}$ -Phase mit dem Direktor zusammenfällt. Die Diffusion entlang des Direktors trägt damit sowohl zu  $D_{\perp}$  also auch zu  $D_{\parallel}$  bei. In der Simulation erfolgt die Berechnung nach beiden Möglichkeiten. Experimentell kommt man für MHPOBC zu folgenden Ergebnissen (Phasen nach steigender Temperatur geordnet):

**SmC<sub>A</sub>** In diesem Temperaturbereich wird  $D_{\parallel} < D_{\perp}$  gefunden. Die Werte liegen im Bereich von 4 bis  $10 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ .

**SmC** Nach einer Unstetigkeitsstelle liegen die Werte zwischen 20 und  $100 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ .

**SmA** Nach einer besonders stark ausgeprägten Unstetigkeitsstelle liegen die Werte zwischen 10 und  $50 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ . Die Dynamik hat sich also wieder verlangsamt.

Das bemerkenswerte Ergebnisse dieser Studie besteht also darin, dass die Mobilität der Tracer-Moleküle in der  $\text{SmC}$ -Phase sowohl gegenüber der  $\text{SmC}_A$ -Phase wie auch gegenüber der  $\text{SmA}$ -Phase erhöht ist. Um dieses Verhalten zu erklären, kann man also durchaus eine Segregation der Tracer-Moleküle unterstellen: Innerhalb der smektischen Schichten kann sich das Tracer-Molekül entweder im mehr flüssigen Bereich der Alkylketten oder im Bereich des Cores aufhalten. Die in keinem Fall erfüllte Bedingung

$(2 * D_{\perp} + D_{\parallel})/3 = D_{\text{iso}}$  weist deutlich darauf hin, dass es sich im strengen Sinn nicht um Selbstdiffusionskoeffizienten handelt.

### Anisotrope Diffusion in der Simulation

Die Simulation erlaubt es, die (Selbst-)Diffusionskoeffizienten auch in anisotropen Medien zu berechnen. Die entsprechenden Tensorkomponenten  $D_{\alpha\alpha}$  mit  $\alpha = x, y, z$  sind durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$D_{\alpha\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \sum_i^N (R_{i,\alpha}(t) - R_{i,\alpha}(0))^2 \right\rangle \quad (6.6)$$

Dieser Ausdruck stellt die Steigung der mittleren quadratischen Verschiebung (MQV) gemittelt über alle Teilchen dar.  $R_i$  sind die Teilchenschwerpunktskoordinaten. Aus dem Größenverhältnis der Komponenten  $D_{\alpha\alpha}$  kann der Grad der Biaxialität der Phase abgelesen werden. In der Simulation erfolgt die Berechnung der Komponenten bezüglich folgender zugehöriger Hauptachsen, die zur Projektion der mittleren Verschiebung dienen:

- in Richtung der Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  ( $D_z$ )
- in Richtung der Moleküllängsachse  $\mathbf{n}$  ( $D_n$ )
- in Richtung parallel zur Tiltbenennormalen ( $D_Y$ ):  $\mathbf{Y} = \mathbf{n} \times \mathbf{z}$
- in Tiltrichtung ( $D_X$ ):  $\mathbf{X} = \mathbf{Y} \times \mathbf{z}$

### Parallel zur Schichtnormalen bzw. Moleküllängsachse

Zunächst wird die MQV verschiedener Systeme entlang der Moleküllängsachse bei 375 K ausgewertet (Abb. E.1 im Anhang). Diese beschreibt für lange Zeiten eine Interschichtdiffusion. Dargestellt sind die SmX'-Simulation (a) und die SmC<sub>A</sub>-Simulation (b). Aus der Auswertung in Tab. 6.3 geht hervor, dass die Diffusion in den gekippten Phasen in Richtung der Moleküllängsachse ( $D_n$ ) gegenüber der Diffusion in Richtung der Schichtnormalen begünstigt ist. Bei der Ermittlung von  $D_n$  bzw.  $D_z$  durch Anpassung an eine Gerade muss berücksichtigt werden, dass ein Plateauwert erreicht wird; dieser ist in den FSF-Simulationen real, in den übrigen durch ein zu kleines Zeitfenster bedingt, da die Diffusion zwischen den Schichten sehr langsam verläuft. Daher wird zur Auswertung stets der erste lineare Bereich verwendet.

Der Verlauf der MQV ist von Oszillationen überlagert, die in der Simulation bei 360 K (SmC<sub>A</sub>) Plateaugebiete darstellen. Die besondere Stellung dieser Simulation kommt bei der Projektion auf die Moleküllängsachse zum Ausdruck, deren MQV im Anhang in Abb. F.4a dargestellt ist: Diese Simulation weist in der Translationsdynamik noch teilweise die kristallinen Eigenschaften der artifiziiellen Startkonfiguration auf (s. a. Abschn. 7.2.2).

In Abb. E.2 im Anhang sind die MQV der Simulationen bei 400 K dargestellt. Die orthogonale FSF-Simulation (a) zeigt hier die höchste Dynamik. Bei den gekippten Phasen tritt in antiklinischer Geometrie (b) eine Verdopplung, in synklinischer (c) Verdreifachung der Dynamik ein (Tab. 6.3).

### Senkrecht zu Schichtnormalen

Die Diffusion innerhalb der Schicht – beschrieben durch  $D_x$  und  $D_y$  – läuft langsamer ab ( $\approx 5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  bzw.  $23 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  in der FSF-Simulation). Diese Beobachtung macht man auch bei der Simulation nematischer Phasen, wo man allerdings von einer Dynamik senkrecht zum Direktor sprechen muss [49]. Auch Experimente kommen zu diesem Ergebnis [90]. Im Gegensatz dazu kommen die Autoren in [91] zu einer Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung mit einem periodischen Potenzial vom McMillan-Typ, die eine höhere Dynamik innerhalb der Schichten nahelegt. Die Autoren betonen allerdings, dass ihre Lösung für eine Zeit- und Raumskala des Feldgradienten-NMR-Experiments gilt, wo es einem Molekül innerhalb eines Pulses möglich ist, das Hundertfache seines Durchmessers zu diffundieren.

In der vorliegenden Simulation von MHPOBC ist die Diffusion innerhalb der Schichten ebenfalls herabgesetzt und es zeigt sich eine weitere Anisotropie: In der  $\text{SmC}_A$ -Phase bei 375 K scheint die Diffusion innerhalb der Tiltenebene schneller abzulaufen als senkrecht dazu. Alle übrigen Simulationen zeigen diese Eigenschaft, aber weniger ausgeprägt. Dieses Verhalten kann seine Ursache in der bereits diskutierten Packung des Biphenylsystems haben (Abschn. 4.2.3). Allgemein verläuft die Dynamik in smektischen Phasen um eine Größenordnung langsamer als in nematischen Phasen. Die diffusive Dynamik ist in den nicht orthogonalen Phasen besonders verlangsamt; der Grund dafür kann im hohen Tiltwinkel dieser Simulationen liegen. Die orthogonale FSF-Simulation zeigt sowohl die höchste Dynamik wie auch ein Anisotropieverhältnis, das nematischen Phasen entspricht [49].

	SmX'(375K)	SmC <sub>A</sub> (375K)	SmC <sub>A</sub> (400K)	SmC(400K)	FSF(400K)
$D_x$	5,6	4,5	11	20	23
$D_y$	2,8	0,60	5,7	15	23
$D_z$	5,8	5,1	18	23	33
$D_n$	7,6	5,2	21	25	33

**Tabelle 6.3:** Richtungsabhängige Diffusionskoeffizienten in  $10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  in den angegebenen Simulationen.

## 6.4.2 Orientierungsdynamik

### Spin-Gitter-Relaxation

In der Literatur wird die Orientierungsdynamik um die Moleküllängsachse breit diskutiert. Prinzipiell sind NMR-Experimente die richtige Wahl, will man die Dynamik auf molekularer Zeitskala verfolgen. Das primäre Ergebnis einer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung besteht aber zunächst einmal aus Spin-Gitter- oder  $T_1$ -Zeiten, denen die Relaxation eines (identifizierbaren) Kernspins zurück ins thermische Gleichgewicht zu Grunde liegt. Die relaxationsauslösenden Prozesse hierfür können vielfältig sein: translatorische und rotatorische Diffusion („spinning“, „tumbling“) oder alle möglichen Arten intramolekularer Bewegungen. Für den Mechanismus wird allgemein eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung angenommen; Damit kommt der Bewegung der C – H Bindungen in einem Molekül eine besondere Bedeutung zu: In [43] interpretiert man nun die  $T_1$ -Zeiten ( $\approx 1$  s) derart, dass sie die Umorientierung der C – H Bindungen auf Grund der Rotation des Moleküls um seine Längsachse beschreiben. Vergleicht man nun die  $T_1$ -Zeiten ausgewählter C-Atome des Moleküls, stellt man fest, dass sich beim Eintritt in eine gekippte Phase keine signifikante Verlangsamung der Dynamik einstellt (kein „critical slowing down“ [43]). Dieses Ergebnis ist in Einklang mit  $^2\text{H}$ -NMR-Experimenten [85], die keine Änderung der Rotation um die Moleküllängsachse aufzeigen, wenn ein Phasenübergang zwischen orthogonaler und gekippter Phase stattfindet. Die in [43] berechneten Aktivierungsenergien zeigen, dass diese sich beim Phasenübergang nur bei drei bestimmten C-Atomen deutlich verändern: die C-Atome der beiden Carbonylgruppen und das C-Atome des Chiralitätszentrums. In diesen Fällen tritt eine deutliche Erhöhung der Aktivierungsenergie ein.

### Zeitkorrelationsfunktionen

Die MD-Simulation bietet die Möglichkeit, die Dynamik der relaxationsauslösenden Prozesse direkt darzustellen. Dazu dienen Zeitkorrelationsfunktionen  $C(t)$ , deren Zeitintegral den  $T_1$ -Zeiten des NMR-Experimentes proportional sind:

$$C(t) = \frac{\langle A(0)A(t) \rangle - \langle A(0) \rangle^2}{\langle A(0)^2 \rangle - \langle A(0) \rangle^2} \quad (6.7)$$

Vor der Berechnung müssen allerdings noch Festlegungen vorgenommen werden:

- Die Wechselwirkung der an der C – H-Bindung beteiligten Kernspins ist dipolarer Natur:

$$A(t) = P_2[\cos(\alpha(t))]$$

$P_2$  ist das Legendre-Polynom 2.Ordnung:

$$P_2[x] = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

- Der Winkel  $\alpha$  wird nicht direkt zwischen zeitlich aufeinanderfolgenden C – H-Vektoren gemessen, sondern zwischen diesen Vektoren und einer ausgezeichneten Achse des anisotropen Systems (Schichtnormale  $\mathbf{z}$ ).
- Da die Simulationen im United-atom-Modell durchgeführt wurden, müssen die CH-Einheitsvektoren der Alkylketten aus zwei aufeinander folgenden Einheitsvektoren von CC-Bindungen  $u_i$  und  $u_{i+1}$  konstruiert werden:

$$\mathbf{u}_{\text{CH}} = \frac{\mathbf{u}_i \times \mathbf{u}_{i+1}}{|\mathbf{u}_i \times \mathbf{u}_{i+1}|} + \frac{\mathbf{u}_i + \mathbf{u}_{i+1}}{|\mathbf{u}_i + \mathbf{u}_{i+1}|} \quad (6.8)$$

Die einzige explizite CH-Bindung liegt am chiralen Kohlenstoff vor; vergleicht man die Dynamik mit einer konstruierten Bindung, erhält man eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Die nicht normierten Korrelationsfunktionen  $\langle A(0)A(t) \rangle$  erreichen also für große Zeiten die quadrierten Ordnungsparameter der betrachteten Bindungen, wenn als Bezugsachse der Direktor verwendet wird.

## Ergebnisse

Die experimentellen Daten können nur schwer zum Vergleich mit der Simulation dienen. Ein Grund besteht darin, dass in der Simulation keine Temperaturserien einer Phase vorliegen. In der Simulation lassen sich gut die Korrelationsfunktionen verschiedener Phasen bei 400 K bzw. 375 K heranziehen. Es werden dabei die CH-Bindungen betrachtet, da sie der im Experiment gefundenen Dynamik zu Grunde liegen. Als Bezugsachse wird wie im Experiment die Schichtnormale verwendet.

Als allgemeines Charakteristikum fällt auf, dass sich sämtliche Korrelationsfunktionen nur mit einer Summe aus drei Exponentialfunktion beschreiben lassen [49]:

$$C(t) = a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + a_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad \text{mit} \quad 1 = a_1 + a_2 + a_3 \quad (6.9)$$

Es wird angenommen, dass die Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  die Librations- und Transgauche-Dynamik (TG-Dynamik) charakterisieren, während in  $\tau_3$  die Rotation des Moleküls um seine Längsachse eingeht (Langzeitdynamik). Die Diskussion der einzelnen Dynamiken  $\tau_i$  und ihrer zugehörigen Amplituden  $a_i$  soll im folgenden anhand der Struktur der Phasen erfolgen. Dabei werden unterschiedliche Klinizität (syn/anti) bei jeweils gleicher Temperatur verglichen. Zur Auswertung der Dynamik finden die Simulationen SmX' (synklinisch) und SmC<sub>A</sub>(375K) bzw. SmC(400K) und FSF(400K) Verwendung. Besondere Berücksichtigung findet die Veränderung der Dynamik entlang der beiden Alkylketten im Molekül, die getrennt voneinander diskutiert werden sollen. Die Parameter  $\tau_i$  und  $a_i$  nach Gl. (6.9) findet man in den Tabellen E.1 und E.2 im Anhang. Diese werden im weiteren diskutiert.

### Achirale Kette

Mit der achiralen Alkylkette, die über einen Ethersauerstoff an das Core geknüpft ist, liegt ein Strukturelement vor, das in Mesogenen häufig anzutreffen ist. Wie schon qualitativ aus Abb. 6.9 hervorgeht, erreicht die ACF der ersten beiden CH-Bindungen nur sehr langsam Null. Nahe am Core des Moleküls macht sich eine eingeschränkte Beweglichkeit bemerkbar, da eine Top-down-Umorientierung nicht möglich ist. An dieser Stelle geht also noch eine weitere Dynamik ein, die langsamer ist als  $\tau_3$ . Wie Tab. E.1 im Anhang zeigt, unterscheiden sich die Korrelationszeiten nicht signifikant. Man erkennt aber einen Struktureinfluss in der Langzeitdynamik  $\tau_3$ : Bei 400 K ist diese Mode in der SmC-Simulation stark gegenüber der FSF-Simulation beschleunigt. Die Librationsdynamik  $\tau_1$  in der Größenordnung von wenigen Pikosekunden ist sowohl unabhängig vom Ort im Molekül wie auch von der Phase; die TG-Dynamik dagegen hängt stark vom Ort ab und scheint in der orthogonalen FSF-Simulation schneller abzulaufen.

Von Interesse ist weiterhin der Anteil der einzelnen Dynamiken am Gesamtprozess; der Anteil der Langzeitdynamik ( $a_3$ ) nimmt in Richtung Kettenende deutlich ab, der Anteil der Librationsdynamik entsprechend zu ( $a_1$ ). Die einzige Ausnahme bildet die FSF-Simulation: hier ist es der große Anteil  $a_2$  an TG-Dynamik, der abnimmt, während der Anteil  $a_3$  an Langzeitdynamik gleich bleibt.

### Chirale Kette

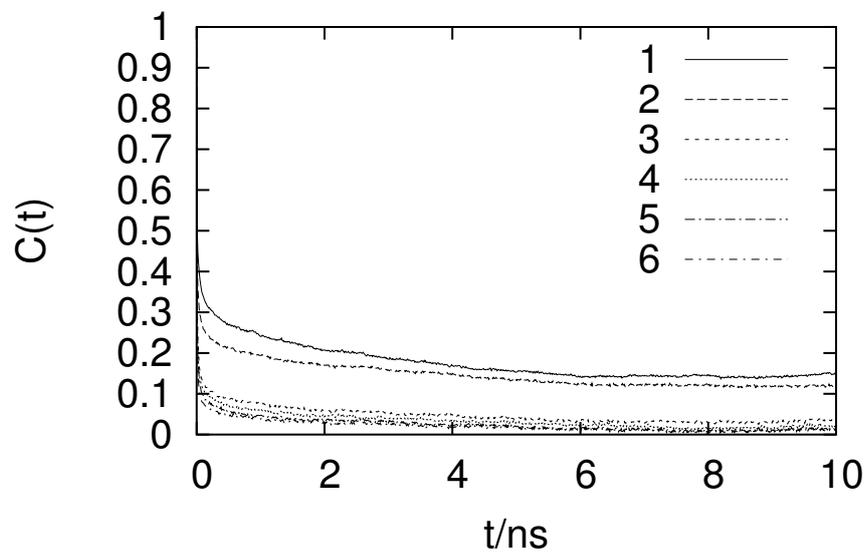
Die zu den chiralen Ketten gehörigen Korrelationsfunktionen sind in Abb. 6.10 für zwei ausgewählte Simulationen dargestellt. Das Vorliegen einer Estergruppe und eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms tragen dazu bei, dass die Orientierungsdynamik der einzelnen CH-Bindungen weiter als im Fall der achiralen Kette auffächert. Außerdem fällt – verglichen mit der achiralen Kette – eine große Amplitude  $a_2$  der TG-Dynamik ins Auge (Tab. E.2).

Die Simulation SmX' zeigt die langsamste Langzeitdynamik  $\tau_3$ ; die schnellste Langzeitdynamik zeigt die SmC-Simulation. Es fällt auf, dass die TG-Dynamik ( $\tau_2$ ) diesen Trend nicht zeigt: Die TG-Dynamik der SmC-Simulation ist eher verlangsamt und scheint durch ein Maximum zu laufen. Dieses Maximum zeigen die anderen Simulationen nicht. In der orthogonalen Phase verdoppelt sich Langzeitdynamik der CH-Bindungen der chiralen Alkylkette.

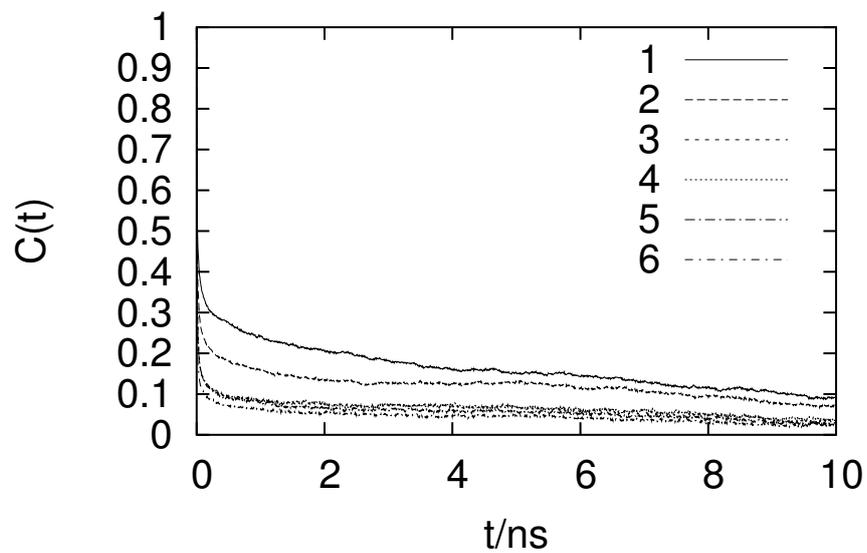
Bei den Amplituden fällt im Vergleich zur achiralen Kette auf, dass der Anteil  $a_1$  an Libration zu Beginn der Kette niedrig ausfällt und besonders in der SmC-Simulation dann sprunghaft ansteigt. Hier zeigt sich, dass die Dynamik der achiralen Kette zu Beginn der Kette durch die langsameren TG-Prozesse dominiert ist.

#### 6.4.3 Resümee

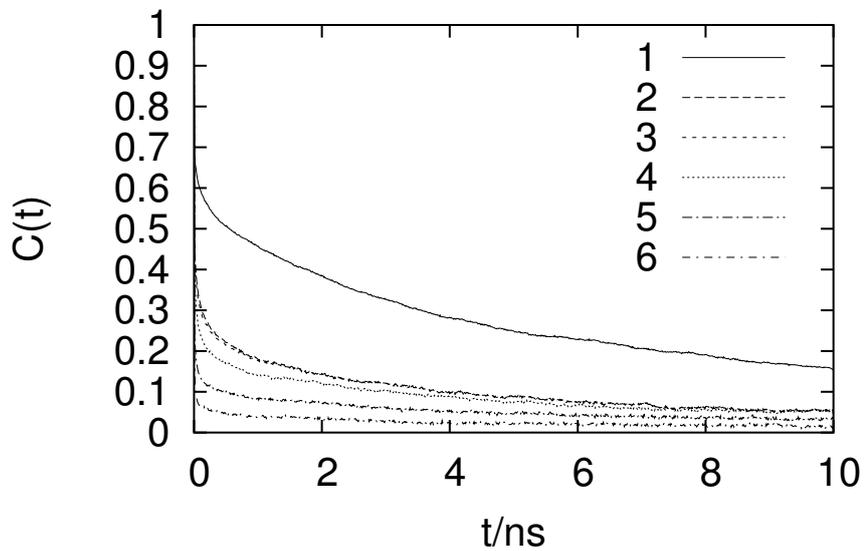
Bei der Ermittlung der Translationsdynamik erschwert die Plateaubildung in der mittleren quadratischen Verschiebung die Auswertung. Bei einem Vergleich der notwendigerweise lokalen Dynamik stellt sich heraus, dass die Diffusion innerhalb der Schichten



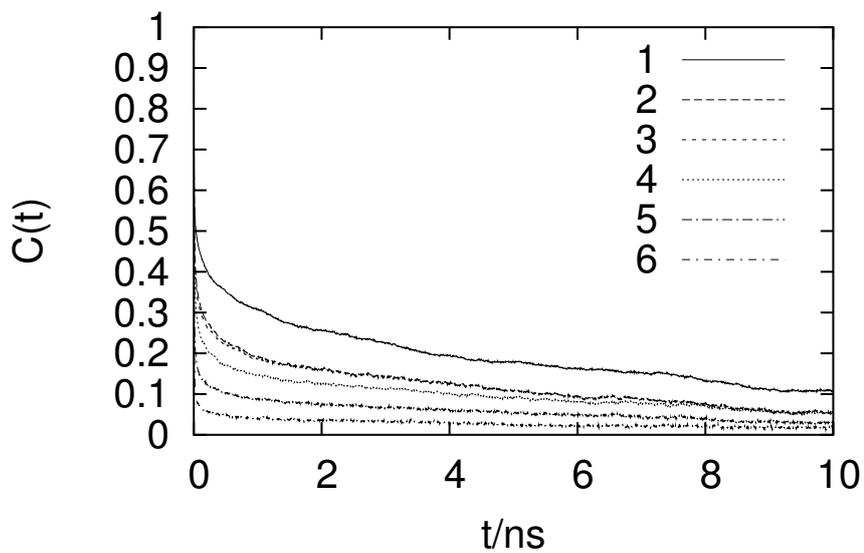
(a) SmX', achirale Kette

(b) SmC<sub>A</sub>, achirale Kette

**Abbildung 6.9:** Zeitkorrelationsfunktionen der CH-Bindungen in der *achiralen* Kette  $-C_8H_{15}$  in den Simulationen (a) SmX' und (b) SmC<sub>A</sub>(375K). Dargestellt sind jeweils die Korrelationsfunktionen der C-H-Bindungen der ersten sechs C-Atome in der Kette (in aufsteigender Nummerierung vom Core in Richtung Kettenende).



(a) SmX', chirale Kette

(b) SmC<sub>A</sub>, chirale Kette

**Abbildung 6.10:** Zeitkorrelationsfunktionen der CH-Bindungen in der *chiralen* Kette  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$  in den Simulationen (a) SmX' und (b) SmC<sub>A</sub> (375K). Dargestellt sind jeweils die Korrelationsfunktionen der C-H-Bindungen der ersten sechs C-Atome in der Kette (in aufsteigender Nummerierung vom Core in Richtung Kettenende).

langsamer abläuft als zwischen den Schichten. Die erhaltenen Werte für die Diffusionskoeffizienten liegen um eine Größenordnung niedriger als in nematischen Phasen ( $\sim 5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ). Auch in allen in der Literatur beschriebenen MD-Simulationen zeigt sich eine Beschleunigung der Dynamik parallel zum Direktor (Eine Übersicht findet sich in [92]). Eine orthogonale Phase (ohne Tilt) zeigt eine deutliche Erhöhung der Translationsdynamik. Bei den nicht orthogonalen Phasen kommt es innerhalb der Schichten zu einer weiteren Anisotropie, die in einer Erhöhung der Dynamik in Tiltrichtung zum Ausdruck kommt. Der gefundene Überlapp des Biphenylsystems der Moleküle untereinander steht damit in unmittelbarem Zusammenhang.

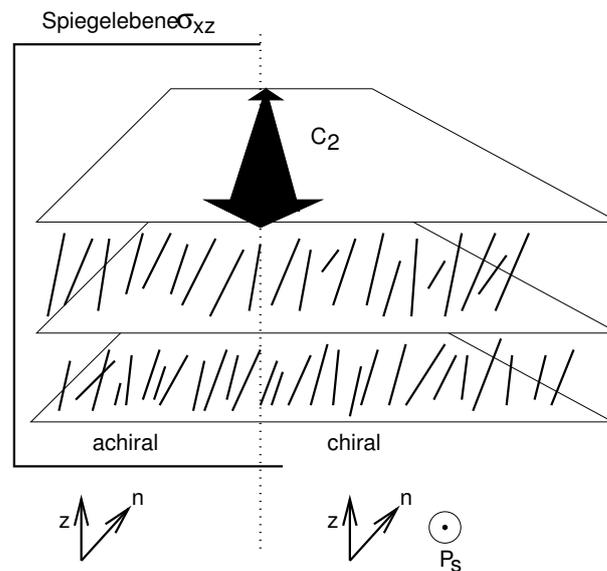
Die Orientierungsdynamik der CH-Bindungen lässt sich klar mit Hilfe von drei Relaxationszeiten beschreiben, d. h. die Korrelationsfunktion kann in eine Summe aus drei Exponentialtermen zerlegt werden. Allen Simulationen gemeinsam ist, dass der Anteil an Librationsdynamik zum Kettenende hin stark zunimmt und am Ende zu 80% dominiert. Die Librationsdynamik bleibt allerdings immer in der gleichen Größenordnung, während die anderen Dynamiken zum Kettenende hin zunehmen.

Die Phase, d. h. der Ordnungsgrad, hat Einfluss auf die Langzeitrelaxation der chiralen Alkylkette: In der weniger geordneten, orthogonalen Phasen ist diese deutlich beschleunigt. In den höher geordneten Phasen kommt es bei der chiralen Kette hingegen zu einer Verlangsamung der TG-Dynamik und ihr Anteil, die Amplitude, an der Gesamtdynamik nimmt zu.

# 7 Polare Eigenschaften und Struktur

## 7.1 Grundlagen

### 7.1.1 Makroskopische Polarisation



**Abbildung 7.1:** Lokale Symmetrierniedrigung beim Übergang von SmA nach SmC. In der SmC-Phase bleibt nur die  $C_2$ -Achse erhalten, während die Spiegelebene  $\sigma_{xz}$  verschwindet.

In den meisten flüssigkristallinen Phasen, nematisch, chiral nematisch (cholesterisch), SmA, oder SmC, die mit fallender Temperatur aus der isotropen Phase hervorgehen, liegt eine zu hohe Symmetrie vor, so dass die Existenz einer  $C_2$ -Achse und die Top-down-Symmetrie das Auftreten von Ferroelektrizität verhindern (Abb. 7.1). In chiralen smektischen Phasen ist die Symmetrie jedoch soweit erniedrigt, dass eine chiralitätsinduzierte, unechte<sup>1</sup> Ferroelektrizität ermöglicht wird, die nicht primär aus einer Ausrichtung von Dipolen resultiert. Die Moleküle jeder smektischen Schicht können jede Orientierung annehmen, der Winkel dieser Orientierung tritt aber nicht mehr gleichverteilt auf. Das Verschwinden der Spiegelebene in einer chiralen gekippten Phase führt zu einer von Null verschiedenen Vektorsumme transversaler Dipolmomente entlang der

<sup>1</sup>Mit „Improper ferroelectrics“ drückt man aus, dass als primärer Ordnungsparameter nicht die Polarisation dienen kann, da ein identisches Phasenverhalten auch in racemischen Mischungen zu beobachten ist, die keine polaren Eigenschaften zeigen.

C2-Achse. Damit kommt es innerhalb einer smektischen Schicht zu einer spontanen Polarisation *senkrecht* zur Tiltenebene:

$$\mathbf{P}_s = P_0 \frac{\mathbf{z} \times \mathbf{n}}{|\mathbf{z} \times \mathbf{n}|} \quad (7.1)$$

$\mathbf{z}$  ist ein Vektor parallel zur Schichtnormalen und  $\mathbf{n}$  ist der Direktor einer Schicht. Der Vektor  $\mathbf{z}$  wird so gewählt, dass er bei einem Tiltwinkel von  $0^\circ$  mit  $\mathbf{n}$  zusammenfällt. Die Umkehrung der Tiltrichtung ergibt einen Richtungswechsel der Polarisation. Experimentelle Untersuchungen an S-MHPOBC ergeben ein  $P_0$  von  $+195 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$ . Die maximal zu messende Polarisation wird zu  $+70 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  bei  $\theta = 21^\circ$  angegeben [93].  $P_s$  der Simulationen wird in Abschn. 7.2 diskutiert. Zunächst aber soll eine Einführung in die nanoskopischen Details von  $P_s$  erfolgen.

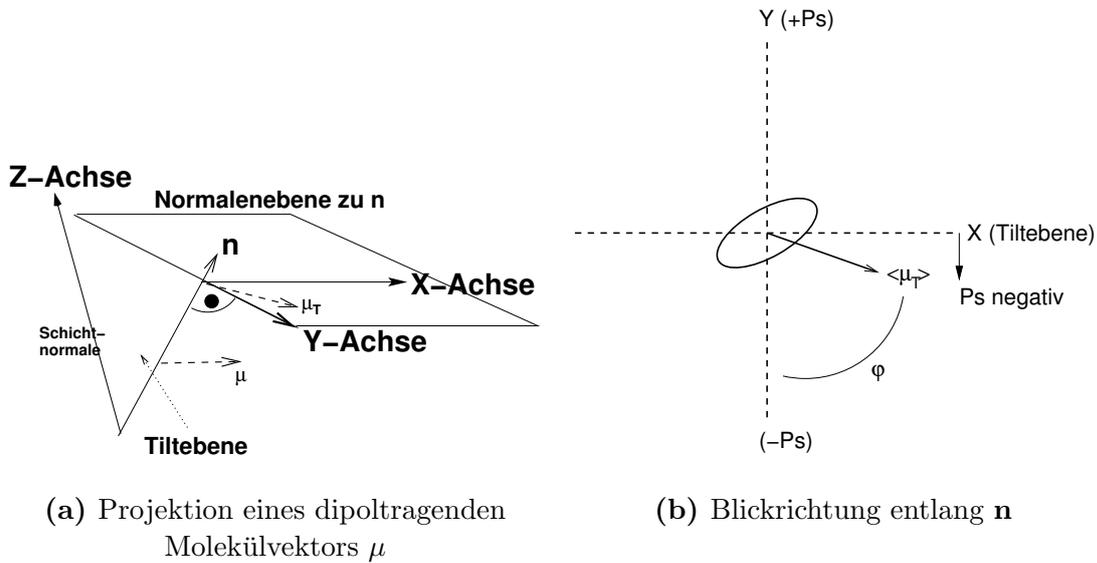
### 7.1.2 Nanoskopische Details

In einer Schicht einer SmC- oder einer SmC<sub>A</sub>-Phase liegen zwei ausgezeichnete Achsen vor: Die Y-Achse, Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{y}}$ , liegt senkrecht zur Tiltenebene und die X-Achse, Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{x}}$ , innerhalb der Tiltenebene. Für die Entstehung einer Polarisation ist die mittlere Orientierung eines transversalen Dipolmoments  $\mu_T$  entscheidend, die als Winkel  $\varphi$  bzgl. Y gemessen wird:

$$P_s = {}^1N\mu_T \langle \cos \varphi \rangle = {}^1N\mu_T \langle \hat{\mathbf{y}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle = {}^1N\mu_T P_1 \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{y}} = \mathbf{n} \times \hat{\mathbf{z}} \quad (7.2)$$

$P_1$  stellt also einen Ordnungsparameter dar, der die polare Ordnung beschreibt.  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  ist der Dipolmoment-Einheitsvektor des projizierten Dipolmoments und  ${}^1N$  die Teilchenzahldichte. Abb. 7.2a zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen Schichtnormaler  $\hat{\mathbf{z}}$ , Tiltenebene und  $\hat{\mathbf{y}}$ . Die Projektion des molekularen Dipolmoments erfolgt in eine Ebene, deren Normalenvektor der Direktor  $n$  ist, und die von X- und Y-Achse aufgespannt wird. Eine Winkelverteilung kann sowohl für das Dipolmoment selbst als auch für einzelne funktionelle Gruppen des Moleküls, die es bedingen, ermittelt werden. Um die Größe des transversalen molekularen Dipolmoments zu verstehen, kann die Winkelverteilung sowohl der beiden CO-Gruppen als auch des molekularen Dipolmoments getrennt untersucht werden. Für eine Berechnung von  $P_s$  bzw. der zu Grunde liegenden Verteilungsfunktionen hat man zunächst die Wahl zwischen Schichtdirektor und molekularem Direktor als Normalenvektor der Projektionsebene. In Abschn. 7.2 werden beide Verteilungen verglichen. Der für jede Schicht separat berechenbare Mittelwert  $\langle \cos \varphi \rangle$  ist jedoch der spontanen Polarisation nur direkt proportional, wenn der Schichtdirektor zur Definition des gekippten Koordinatensystems zu Grunde gelegt wird. Hierin kommt der makroskopische Charakter von  $P_s$  zum Ausdruck. Unter Abwandlung von Gl. (7.2) kann man also schreiben:

$$P_s = \frac{\rho N_A \mu_T}{M} \langle \cos \varphi \rangle \quad (7.3)$$



**Abbildung 7.2:** Koordinatensystem zur Ermittlung der Orientierungsverteilung bestimmter Molekülvektoren. (a) Die Ebene senkrecht zum Direktor, deren Normalenvektor, wird durch die Achsen X und Y aufgespannt, wobei letzter senkrecht zur Tiltebene steht. Ein in diese Ebene projiziertes molekulares Dipolmoment  $\mu_T$  wird zur Berechnung aller folgenden Verteilungsfunktionen verwendet. (b) Blick auf die Normalfläche mit eingezeichneter spontaner Polarisation  $P_s$ . Die Richtung des zugehörigen, nun mittleren molekularen Dipolmoments  $\langle \mu_T \rangle$  ist eingezeichnet und ist proportional zu  $\langle \cos(\varphi) \rangle$ .

oder <sup>2</sup>

$$P_s \approx 360 \mu^* \langle \cos \varphi \rangle \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2} \quad \mu^* : \text{Zahlenwert des transv. Dipolmoments in Debye} \quad (7.4)$$

Es muss also auch ein Dipolmoment bekannt sein bzw. kann umgekehrt aus  $P_s$  berechnet werden. In diesem Zusammenhang muss die Arbeit von *Terzis et al* erwähnt werden, die  $P_s$  auf der Grundlage der Einzelmoleküldipolmomente mit Hilfe eines Mean-field-Modells erstaunlich gut vorhersagen kann [94].<sup>3</sup> Dazu wird die mittlere Konformation des Moleküls an experimentell bestimmten Bindungsordnungsparametern kalibriert. Das Besondere an dieser Vorgehensweise liegt darin, dass keine chirale Phase betrachtet wird, sondern ein aus zwei Anteilen bestehendes Potenzial auf das Molekül einwirkt.

<sup>2</sup>Die Molmasse  $M$  von MHPOBC beträgt  $558 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  und  $1 \text{ D} = 1,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ . Die Dichte  $\rho$  hat in guter Näherung den Wert  $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ .

<sup>3</sup> Es handelt sich um Derivate eines Biphenylethanoats, die experimentell ausgezeichnet charakterisiert sind:  $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{OPhPhOC(O)CHCIX}$  mit  $\text{X} = -\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Je nach Länge der achiralen Etherkette findet man bei maximalem Tiltwinkel ein  $P_s$  von 95 bis  $250 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  [94].

Diese Anteile beziehen sich einerseits auf die z-Achse und andererseits auf den Schichtdirektor. Es findet also eine Überlagerung zweier „nematischer“ Anisotropien mit unterschiedlicher Vorzugsrichtung statt. Zur Berechnung von  $P_s$  müssen Annahmen über die Dipolmomente der Bindungen zwischen Chlor und Kohlenstoff und der COO-Gruppen gemacht werden. Die MD-Simulation erlaubt hier eine direkte Betrachtung: Aus der berechneten Polarisation in den Schichten kann auf das effektiv wirksame Dipolmoment der beitragenden funktionellen Gruppen geschlossen werden.

Mit Hilfe der statistischen Mechanik läßt sich  $\langle \cos \varphi \rangle$  mit einem Rotationspotenzial  $U(\varphi)$  verknüpfen:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int \cos \varphi e^{-\beta U(\varphi)} d\varphi}{\int e^{-\beta U(\varphi)} d\varphi} \quad (7.5)$$

$$U(\varphi) = -a_1 \theta \cos(\varphi) - a_2 \theta^2 \cos(2\varphi) \quad (7.6)$$

Im Rahmen dieses mikroskopischen Modells gelingt es, die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit von  $P_s/\theta$  herzuleiten [28]. Für ein chirales Molekül existiert im Bereich von 0 bis  $2\pi$  nur ein Minimum von  $U(\varphi)$ , aber ein achirales Molekül zeigt zwei energetisch gleiche Minima, die um  $\pi$  verschoben sind [38, 80]. Im Mittel ergibt sich in diesem Fall also nur eine Polarisation in der Tiltebene, die sich aber auf Grund der top-down-Symmetrie der Moleküle innerhalb einer smektischen Schicht zu Null mittelt. Die Besonderheit eines chiralen Mediums kommt darin zum Ausdruck, das ein polarer Anteil im Rotationspotenzial erscheint, während hingegen  $a_1$  in Gl. (7.6) in achiralen Medien Null ist, d.h. kein polarer Anteil vorliegt. Die molekulardynamische Simulation erlaubt es nun, eine Verteilung von  $\varphi$  direkt zu berechnen; auch experimentell sind dazu Versuche unternommen worden, indem die relative Orientierung der CO-Gruppen über ihre IR-Aktivität bestimmt wird [41]. Die Autoren gelangen zu der Aussage, dass in der  $\text{SmC}_A$ -Phase die Orientierung der CO-Gruppen bevorzugt in der Tiltebene liegt, in der  $\text{SmC}$ -Phase die Orientierung aber im Mittel außerhalb dieser Ebene. Mit diesem Ergebnis tragen sie theoretischen Überlegungen von *Cladis* und *Brand* Rechnung [40], die aus Symmetriegründen für antiklinische Geometrie eine Polarisation in X-Richtung postulieren, die zwischen den Schichten auftritt ( $P_X$ -Modell). In Abschn. 7.3.2 soll die Rotation der CO-Gruppen um die Moleküllängsachse und in Abschn. 7.3.3 das z-Profil der Projektion auf die Y- bzw. X-Achse diskutiert werden.

Der genaue Verlauf der Verteilungsfunktionen, die dem mikroskopischen Modell chiraler smektischer Phasen zu Grunde liegen, sind in der theoretischen Herleitung [28] nie explizit bekannt, sondern müssen postuliert werden. *Stegemeyer et al.* haben dieses Modell noch erweitert, indem sie im Ausdruck für das Rotationspotenzial, Gl. (7.6), in den polaren Anteil noch eine Phasenverschiebung aufgenommen haben, um einen temperaturabhängigen Vorzeichenwechsel von  $P_s$  zu erklären [88]: Die Phasenverschiebung stellt einen weiteren Freiheitsgrad dar, der die Richtung des Dipolmoments innerhalb des Moleküls beschreibt. Insbesondere bei kleinen Werten von  $P_s$  kann damit ein Vorzeichenwechsel von  $P_s$  erklärt werden. Wie schon in Abschn. 6.3.2 hervorgeht, hängt der Absolutwert des molekularen Dipolmoments tatsächlich von der Temperatur und

der thermodynamischen Phase ab und damit von einer mittleren (veränderlichen) Konformation des Moleküls.

Es muss betont werden, dass sämtliche dieser Modelle nicht für antiferroelektrische Strukturen gedacht sind, sie dennoch dieser Arbeit als Ausgangssituation zugrunde liegen.

## 7.2 Makroskopische Polarisation

### 7.2.1 Betrag und Richtung der Polarisation

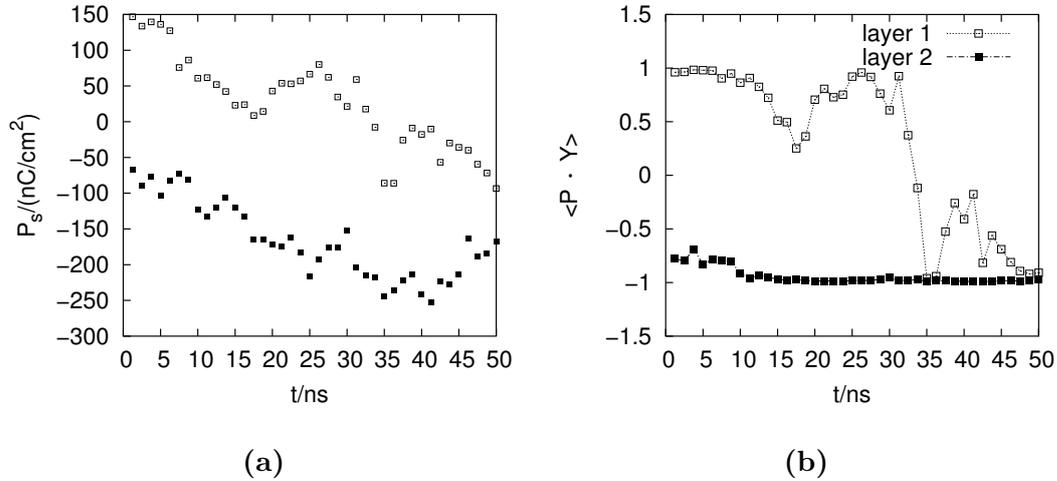
Der Zusammenhang zwischen Tiltwinkel und Betrag bzw. Richtung der Polarisation soll nun in den durchgeführten Simulationen untersucht werden. Dabei werden die Schichten stets einzeln untersucht und die einzelnen Systeme nur in orthogonal bzw. gekippt unterschieden. Der Polarisation wird also als lokale physikalische Eigenschaft Rechnung getragen. Die Berechnung von  $P_s$  erfolgt in der Simulation über eine Summierung der molekularen Dipolmomente und anschließende Projektion auf die Y-Richtung, die durch die Tiltrichtung festgelegt ist:

$$\mathbf{P}_s = \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \quad ; \quad P_s = \hat{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{P}_s \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{y}} = \mathbf{z} \times \mathbf{n} \quad (7.7)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_s = \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i / \left| \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \right| \quad (7.8)$$

$\mathbf{n}$  ist der Direktor einer Schicht. Als ein Kriterium für den Realitätsgrad der Simulation SmX' zeigt Abb. 7.3b das Skalarprodukt zwischen  $\hat{\mathbf{P}}_s$  und der y-Achse  $\hat{\mathbf{y}}$ , die mit der C<sub>2</sub>-Achse zusammenfällt. Es zeigt sich, dass  $\mathbf{P}_s$  als die Summe aller Moleküldipole tatsächlich mit der C<sub>2</sub>-Achse zusammenfällt, also der Symmetrie chiraler Phasen gehorcht. In der einen Schicht zeigt  $\hat{\mathbf{P}}_s$  allerdings zunächst in die gleiche Richtung wie  $\hat{\mathbf{y}}$ , während in der anderen Schicht der Wert des Skalarprodukts beständig nahe bei  $-1$  liegt. Im Verlauf der Simulation nehmen dann beide Schichten ein negatives Vorzeichen ein; da beide Schichten aus den gleichen Enantiomeren bestehen (R-MHPOBC), ist dieses Verhalten auch zu erwarten. Die vorausgehende Equilibrierung der Simulation bei 350 K war also zumindest bezüglich der Ausbildung der Polarisation nicht ausreichend. Abb. 7.3a zeigt den Verlauf der Polarisation  $P_s$  in beiden Schichten. Konsistent mit dem starken Tilt dieser Simulation stellt sich eine große Polarisation ein. Obwohl sich der Tilt beider Schichten kaum ändert, stellt sich  $P_s$  nur sehr verzögert ein: Während in der einen Schicht sogar noch ein Vorzeichenwechsel geschieht, erreicht die andere Schicht bereits einen konstanten Wert von ca.  $-200 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$ . Besonders drastisch fällt die Diskrepanz zwischen Tilt und  $P$  ins Auge, wenn in der Simulation ein Übergang von einer orthogonalen in eine gekippte Phase erfolgt. Obwohl die Simulation SmC<sub>A</sub> bei 400 K rasch eine antiklinische Geometrie einnimmt (Abb. D.5 im Anh.), pendelt sich  $P_s$  in beiden Schichten um Null ein. Nur anfänglich (Abb. 7.4a) wird kurzzeitig ein  $P_s$  von signifikant ungleich Null eingenommen, das sich im weiteren um Null einschwingt. Setzt man die Simulation bei 375 K fort (SmC<sub>A</sub>(375K)), bleibt der Tilt beider Schichten praktisch unverändert, es stellt sich aber langsam ein  $P_s$  von ungleich Null mit negativem Vorzeichen ein (Abb. 7.4b).

Erfolgt der Übergang aus der FSF-Simulation bei 375 K (Simulation SmX), stellt sich ein stark fluktuierendes  $P_s$  ein, wie Abb. F.3 im Anhang zeigt. Bei den in den Abb. 7.3 und 7.4 dargestellten Punkten handelt es sich um Mittelwerte von Trajekto-

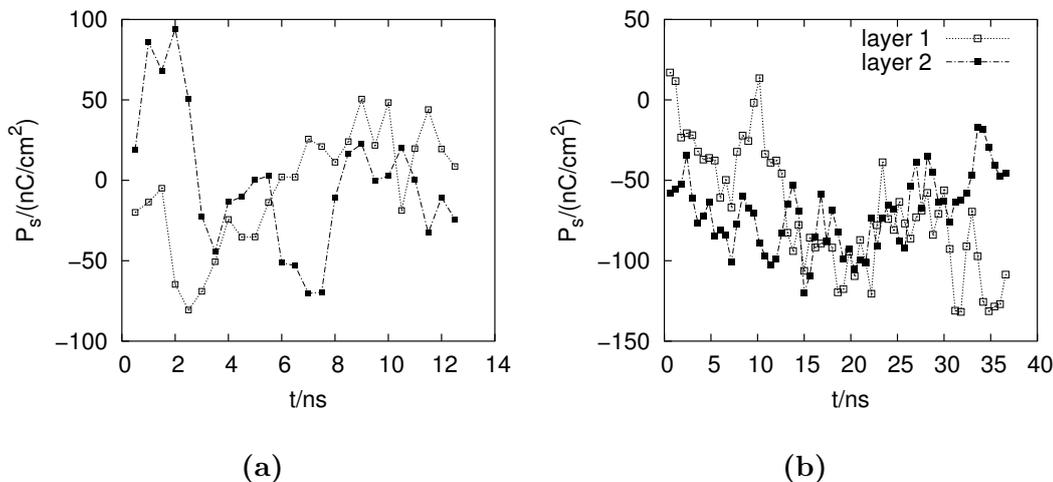


**Abbildung 7.3:** (a) Die SmX' Simulation zeigt zu Beginn ein stark unterschiedliches  $P_s$  in beiden Schichten. Während in der einen Schicht ein Vorzeichenwechsel geschieht, fällt in der anderen Schicht  $P_s$  weiter auf einen konstant negativen Wert. In (b) ist das Skalarprodukt zwischen  $\hat{P}$  und  $\hat{y}$ , der C2-Achse, aufgetragen. Am Ende des Simulationslaufs zeigt  $\hat{P}$  in beiden Schichten in Richtung  $-\hat{y}$ .

rienabschnitten, die jeweils etwa 100 Konfigurationen beinhalten.

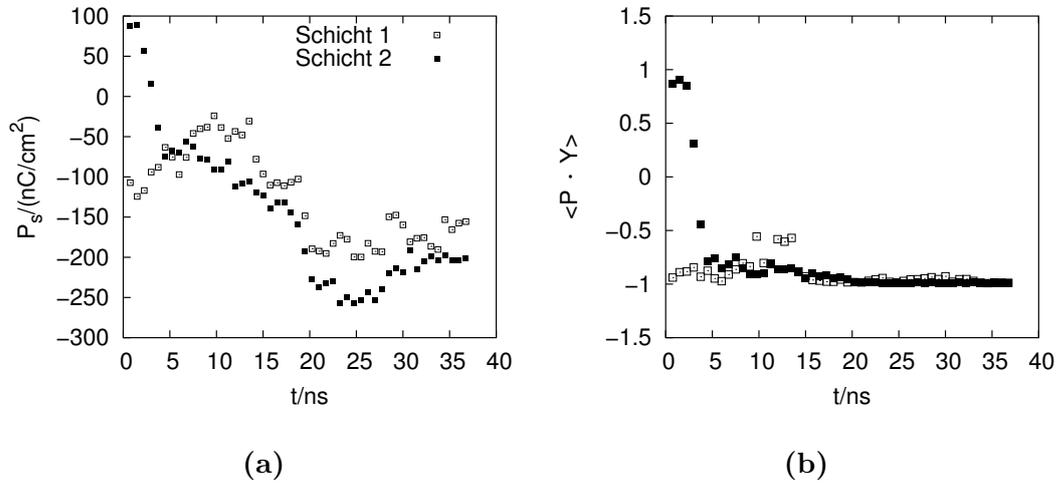
### 7.2.2 Enantiomereffekt: SmC<sub>A</sub>(360K, R) und SmC<sub>A</sub>(375K, S)

Um einen Zusammenhang zwischen Tilt und Polarisation aufzuzeigen, erweisen sich die bisher diskutierten Simulationen von R-MHPOBC als unzureichend. Der Tiltprozess war vom Aufbau der Polarisation weitgehend entkoppelt. An dieser Stelle sollen zwei weitere Simulationen diskutiert werden, die bereits in der Übersicht in Abb. 5.1 enthalten sind und deren polare Eigenschaften im weiteren besonders im Mittelpunkt stehen. Abb. 7.5 zeigt die Auswertung einer Simulation bei einer höheren Temperatur von 360 K, um einerseits die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, aber gleichzeitig die polaren Effekte zu erhalten. Es wird von der gleichen artifiziellen Startkonfiguration wie bei der Simulation SmX' ausgegangen. Der Verlauf von  $P_s$  ist daher auch prinzipiell ähnlich, findet aber auf einer verkürzten Zeitskala statt: Die anfänglich auftretende positive Polarisation  $P_s$  der einen Schicht hält sich weniger als 5 ns und erreicht schon nach 20 ns einen mit der anderen Schicht vergleichbaren Wert von  $-200 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$ . Weitere Kenngrößen wie Tilt, Dichte, Azimuth und Ordnungsparameter dieser Simulation finden sich in Abb. F.1 im Anhang. Es handelt sich um eine antiklinische Geometrie, da die Differenz der Schichtazimuthwinkel sich  $\pi$  annähert. Es ist nicht klar, ob die translatorische Dynamik bei 360 K schon ein ausgeprägtes Flüssigkeitsverhalten aufweist (Abb. F.4a im Anhang).

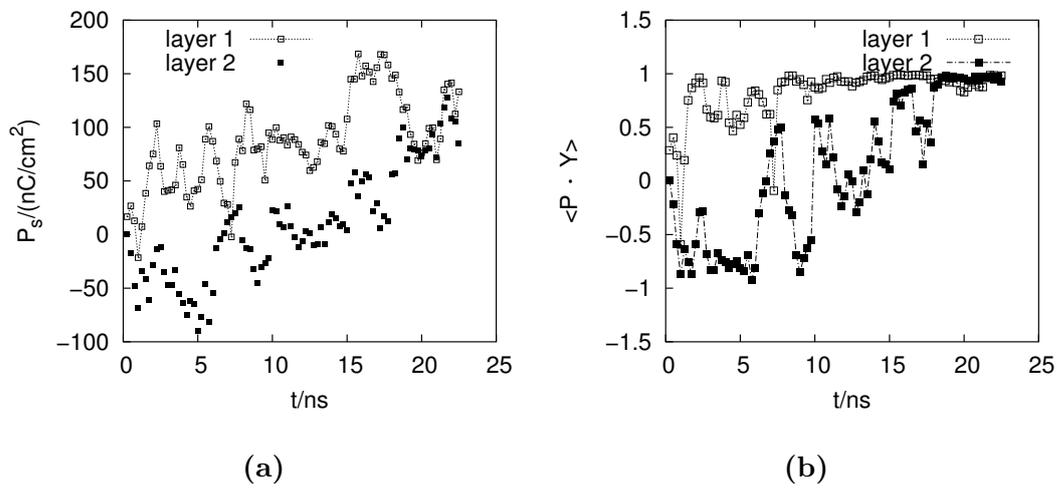


**Abbildung 7.4:** (a) Verlauf von  $P_s$  in beiden Schichten in der  $\text{SmC}_A$ -Simulation bei 400K. Ausgehend von einem  $P_s$  von Null baut sich für etwa eine Nanosekunde ein  $P_s$  mit unterschiedlichem Vorzeichen auf, das sich aber im weiteren Verlauf um Null einpendelt. (b) Die Fortführung der Simulation unter (a) bei 375 K ( $\text{SmC}_A(375\text{K})$ ). Hier wurde zur Mittelung ein kleineres Intervall verwendet. In beiden Schichten stellt sich ein negatives  $P_s$  ein.

Da das Auftreten einer Polarisation eine chirale Phase zur Voraussetzung hat, sollte eine Simulation ausgehend von einer gespiegelten Konfiguration andere polare Eigenschaften vorweisen. Dazu muss das Kraftfeld im Bereich der Torsionspotenziale verändert werden (Tab. A.4). Abb. 7.6a zeigt den Verlauf der Polarisation in einer Simulation von S-MHPOBC, der die bezüglich der R-MHPOBC-Simulation gespiegelte artifizielle Startkonfiguration zu Grunde liegt. Ihre Kenngrößen sind in Abb. F.2 im Anhang zusammen mit der MQV (Abb. F.4b) aufgeführt. Das System erreicht erneut nach relativ kurzer Zeit eine antiklinische Geometrie, der optische Tiltwinkel ist mit ca.  $20^\circ$  aber kleiner als bei 360 K. Wiederum zeigt nur die eine Schicht den Aufbau einer Polarisation mit dem “richtigen“, nun positiven Vorzeichen, während sich in der anderen Schicht zunächst eine negative Polarisation aufbaut. Der Verlauf in beiden Schichten verhält sich spiegelbildlich zur Simulation von R-MHPOBC bei 360 K, wenngleich auf Grund des Temperaturunterschieds die Übereinstimmung nicht quantitativ ausfällt. Erst nach 20 ns ist in beiden Schichten ein  $P_s$  von  $+100 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  erreicht. Quantitativ wird  $P_s$  aller Systeme in Abschn. 7.3.2 analysiert. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach einer gewissen Einstellungszeit das R-Enantiomer eine negative, das S-Enantiomer eine positive Polarisation zeigt.



**Abbildung 7.5:** (a) Verlauf von  $P_s$  in beiden Schichten in der  $\text{SmC}_A$ -Simulation bei 360 K (R-MHPOBC). (b) Verlauf des Skalarprodukts aus  $\hat{\mathbf{P}}$  und  $\hat{\mathbf{y}}$ .



**Abbildung 7.6:** (a) Verlauf von  $P_s$  beider Schichten in einer Simulation von S-MHPOBC bei 375 K. (b) Verlauf des Skalarprodukts aus  $\hat{\mathbf{P}}$  und  $\hat{\mathbf{y}}$ . Die Auftragungen sind mit Abb. 7.5 zu vergleichen.

### 7.2.3 Tilt und Polarisation

Die aus dem Vektorprodukt in Gl. (7.1) resultierende skalare Beziehung  $P_s = P_0 \sin \theta$  hat zunächst nicht die korrekte Symmetrie [80]: Wendet man die  $C_2$ -Symmetrieoperation an, ergibt sich aus der Transformation  $\theta \rightarrow \theta + \pi$  ein Vorzeichenwechsel, der nicht auf  $P_s$  zutrifft, da es sich immer noch um den gleichen Zustand handelt. Lagerwall [80] schlägt daher

$$P_s = \frac{1}{2} P_0 \sin(2\theta) \quad (7.9)$$

vor, da nun gewährleistet ist, dass  $P_s$  unter einer  $C_2$ -Symmetrieoperation invariant bleibt. Bei den üblicherweise auftretenden kleinen Tiltwinkeln kann allerdings mit guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen  $P_s$  und  $\theta$  verwendet werden, so dass die diskutierte Symmetrieverletzung in erster Näherung keine Rolle spielt.

Eine strenge Linearität zwischen  $\theta$  und  $P_s$  kann es nur geben, wenn der Temperatureinfluss auf beide Größen gleich ist. Mit dem einfachsten phänomenologischen Landau-Ansatz, in der die Freie Energie in Abhängigkeit von  $\theta$  in einer Potenzreihe entwickelt wird, gilt

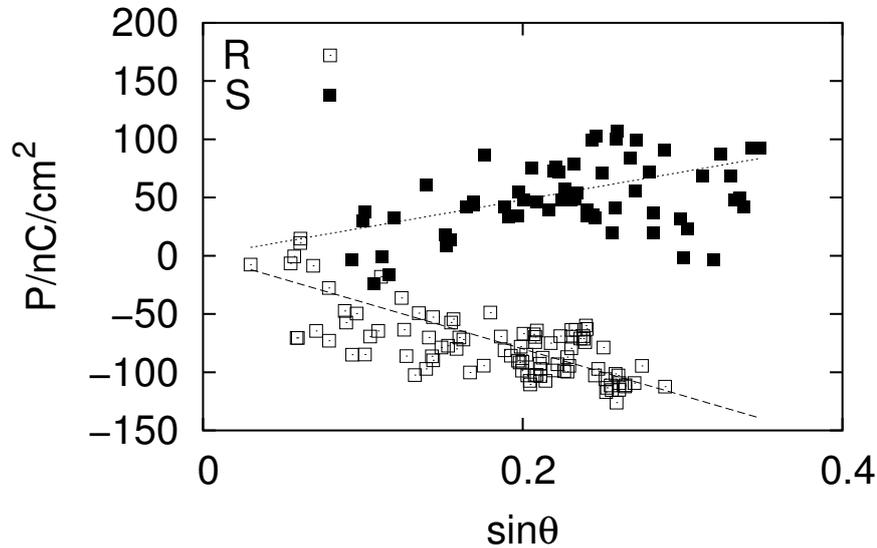
$$\theta \approx (T_c - T)^{1/2} \quad (7.10)$$

In diesen Ausdruck fließen weder eine Kopplung zwischen  $\theta$  und  $P_s$  ein, noch wird die helikale Überstruktur berücksichtigt (flexoelektrischer Effekt) [38, 80].  $T_c$  ist die Umwandlungstemperatur zwischen orthogonaler und gekippter Phase. Eine Landau-Entwicklung ist jedoch prinzipiell nur für  $\theta$  als primären Ordnungsparameter möglich, aber nicht für  $P_s$ .  $P_s$  ist die Folge des Rotationspotenzials, das selbst temperaturabhängig ist (Abschn. 7.1.2). Erst im Rahmen dieser mikroskopischen Theorie bzw. mit einer erweiterten Landau-Theorie wird es möglich, die Temperaturabhängigkeit von  $P_s/\theta$  bei kleinen Tiltwinkeln zu beschreiben.

Eine Kopplung zwischen  $P_s$  und  $\theta$  kann auch in den Simulationen beobachtet werden, hier allerdings zeitlich: Der Tilt als phasencharakteristisch stellt sich vergleichbar schnell ein, während sich  $P_s$  nur langsam seinem Gleichgewichtswert nähert. Dieses Verhalten zeigt besonders die Simulation  $\text{SmC}_A(375\text{K})$ , der ein Phasenübergang  $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}_A$  vorausgeht (Abb. 7.4b). Anders liegen die Verhältnisse bei den Simulationen von R- und S-MHPOBC bei 360 K bzw. 375 K, deren Moleküle sich spiegelbildlich zueinander verhalten: Hier entwickelt sich in wenigen hundert Pikosekunden eine Polarisation, während zur gleichen Zeit ein Tiltprozess einsetzt. Trägt man den Momentanwert von  $P_s$  dieser Simulationen gegen den im gleichem Moment herrschenden Tiltwinkel  $\theta$  auf, ergibt sich die in Abb. 7.7 dargestellte Auftragung.<sup>4</sup> Aus einer linearen Anpassung der Daten berechnet sich ein mittleres  $|P_0|$  von  $320 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$ . Der große Unterschied in den Geradensteigungen liegt zum größten Teil in den Fluktuationen der Simulationen,  $P_0$  selbst sollte keine merkliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Führt man eine Auftragung nach Gl. (7.9) durch, nimmt das mittlere  $|P_0|$  auf  $170 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  ab und liegt damit

<sup>4</sup>Diese Vorgehensweise gleicht formal der Ermittlung des Schichtabstands in der nicht gekippten Bulkphase über Extrapolation (Abschn. 5.1.1 und Abb. D.4).

näher am experimentellen Wert von  $+195 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  [93].



**Abbildung 7.7:** Auftragung der momentanen Polarisation gegen den Tiltwinkel  $\theta$  des Schichtdirektors. **R:** Die ersten 500 ps der Simulation  $\text{SmC}_A(360)$  (R-Enantiomer) mit einer Mittelung über 25 Konfigurationen (5 ps). **S:** Die ersten 7,75 ns der Simulation  $\text{SmC}_A(375\text{K},\text{S})$  (S-Enantiomer) mit einer Mittelung über 125 ps (25 Konfigurationen). Damit erklärt sich die höhere Punktdichte bei kleinen Winkeln im R-Datensatz. Die durch lineare Regression erhaltenen Geraden sind eingezeichnet. Die Steigungen betragen jeweils  $-400 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  bzw.  $+240 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$ .

## 7.3 Ursachen der Polarisation

### 7.3.1 Orientierungskorrelation

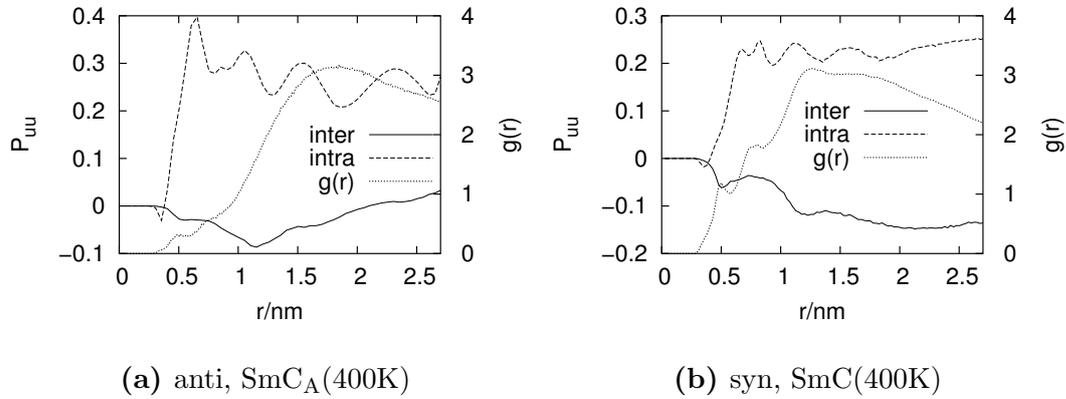
In diesem Abschnitt sollen die Beiträge der beiden Carbonylgruppen zur resultierenden Polarisation in den einzelnen Schichten untersucht werden. Zunächst soll ihre relative Orientierung beschrieben werden. Den schon in Abschn. 5.3.1 eingeführten Paarverteilungsfunktionen werden Korrelationsfunktionen der Orientierung zur Seite gestellt; diese geben die Abstandsabhängigkeit der mittleren Orientierung eines normierten Bindungsvektors  $\mathbf{u}_i$  zu einem weiteren Vektor  $\mathbf{u}_j$  in der Entfernung  $r$  an:

$$P_{uu}(r) = \langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle (r) = \langle \cos \alpha_{ij} \rangle (r) \quad (7.11)$$

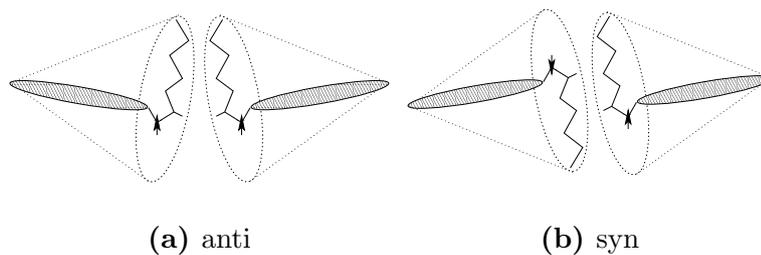
Im betrachteten Fall handelt es sich dabei um identische CO-Bindungen auf unterschiedlichen Molekülen. Die Mittelung kann auf bestimmte Moleküle beschränkt werden: So werden die Moleküle innerhalb einer smektischen Schicht gesondert betrachtet, sowie auch die Paare, die jeweils aus verschiedenen Schichten stammen. Es ist zu klären, inwieweit diese mikroskopische Organisation mit der makroskopischen Polarisation der Schichten zusammenhängt und welche Orientierung die CO-Gruppen zueinander einnehmen.

### Äußere CO-Gruppe

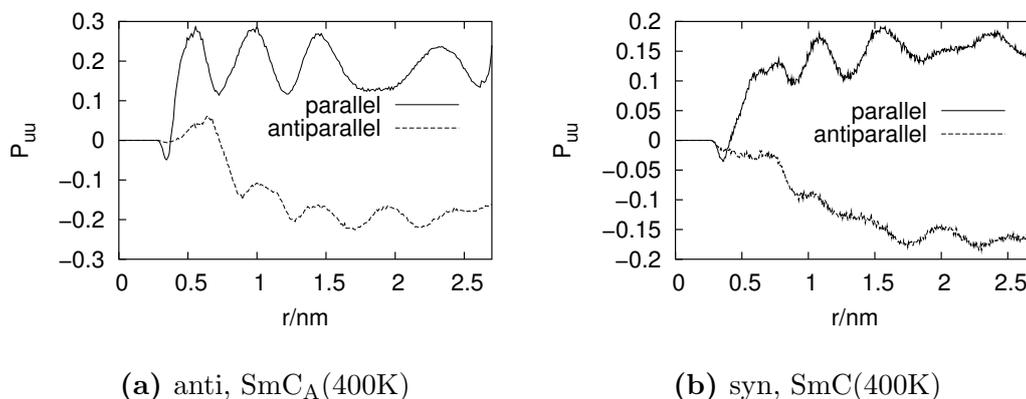
In Abb. 7.8 sind abstandsabhängige Orientierungskorrelationen zwischen den lateralen CO-Gruppen gezeigt (außerhalb des Phenylringsystems). Innerhalb einer Schicht findet man durchweg positive Werte, d.h. eine parallele Anordnung der CO-Gruppen. Im System  $\text{SmC}_A(400\text{K})$  (Abb. 7.8a) erkennt man zudem regelmäßige Oszillationen. Die Korrelationen zwischen zwei Schichten sind dagegen wesentlich geringer ausgeprägt, unterscheiden sich aber dennoch in syn- bzw. antiklinischer Geometrie deutlich voneinander: Im System  $\text{SmC}_A(400\text{K})$  liegt zunächst negative Korrelation vor und steigt nach einem Minimum in positive Bereiche an. Der Nulldurchgang erfolgt in der Nähe des (sehr breiten) Maximums der zugehörigen Paarverteilungsfunktion. Das System  $\text{SmC}(400\text{K})$  erreicht dagegen eine konstante negative Korrelation (Abb. 7.8b). Dies entspricht einer antiparallelen Orientierung der lateralen CO-Gruppen zwischen den Schichten. Die antiparallele Anordnung steht in Einklang mit der synklinischen Geometrie, wie die schematische Zeichnung in Abb. 7.9 verdeutlicht. Die anderen synklinischen Geometrien  $\text{SmX}$  zeigen ebenfalls negative Korrelationen, allerdings stärker ausgeprägt (Abb. F.5 im Anhang). Der periodische Verlauf innerhalb einer Schicht scheint mit der Vorgeschichte der Simulation zusammenzuhängen: Die synklinische Simulation  $\text{SmX}$  zeigt dieses Verhalten ebenfalls (Fortsetzung einer FSF-Simulation). Die Orientierungskorrelationen der Systeme  $\text{SmC}_A(375\text{K})$  und  $\text{SmC}_A(360\text{K})$  sind in Abb. F.6 im Anhang aufgeführt. Insbesondere Simulation  $\text{SmC}_A(375\text{K})$  zeigt für große Abstände eine für die antiklinische Phase charakteristische parallele Anordnung der lateralen CO-Gruppen.



**Abbildung 7.8:** Orientierungskorrelationsfunktionen der äußeren CO-Gruppe in den Systemen SmC<sub>A</sub> und SmC bei 400 K. Es wird zwischen Korrelationen innerhalb einer Schicht (intra) und zwischen den Schichten (inter) unterschieden. Außerdem ist das  $g(r)$  von Paaren aus unterschiedlichen Schichten eingezeichnet. (a) In antiklinischer Phase zeigen sich regelmäßige Oszillationen von  $P_{uu}$  innerhalb der Schicht ( $P_{uu}$ , intra). In den Orientierungskorrelationen  $P_{uu}$ (inter) tritt mit zunehmendem Abstand ein Vorzeichenwechsel auf. (b) In synklinischer Phase sind in  $P_{uu}$ (intra) deutlich geringere Oszillationen zu erkennen. Zwischen den Schichten besteht eine sich mit zunehmendem Abstand verstärkende negative Korrelation ( $P_{uu}$ , inter).



**Abbildung 7.9:** Schematische Darstellung syn- und antiklinischer Geometrie. (a) Stehen die Moleküle benachbarter Schichten antiklinisch zueinander, nehmen die lateralen CO-Gruppen im Mittel eine parallele Anordnung zueinander ein. (a) In synklinischer Geometrie liegt eine antiparallele Anordnung vor.



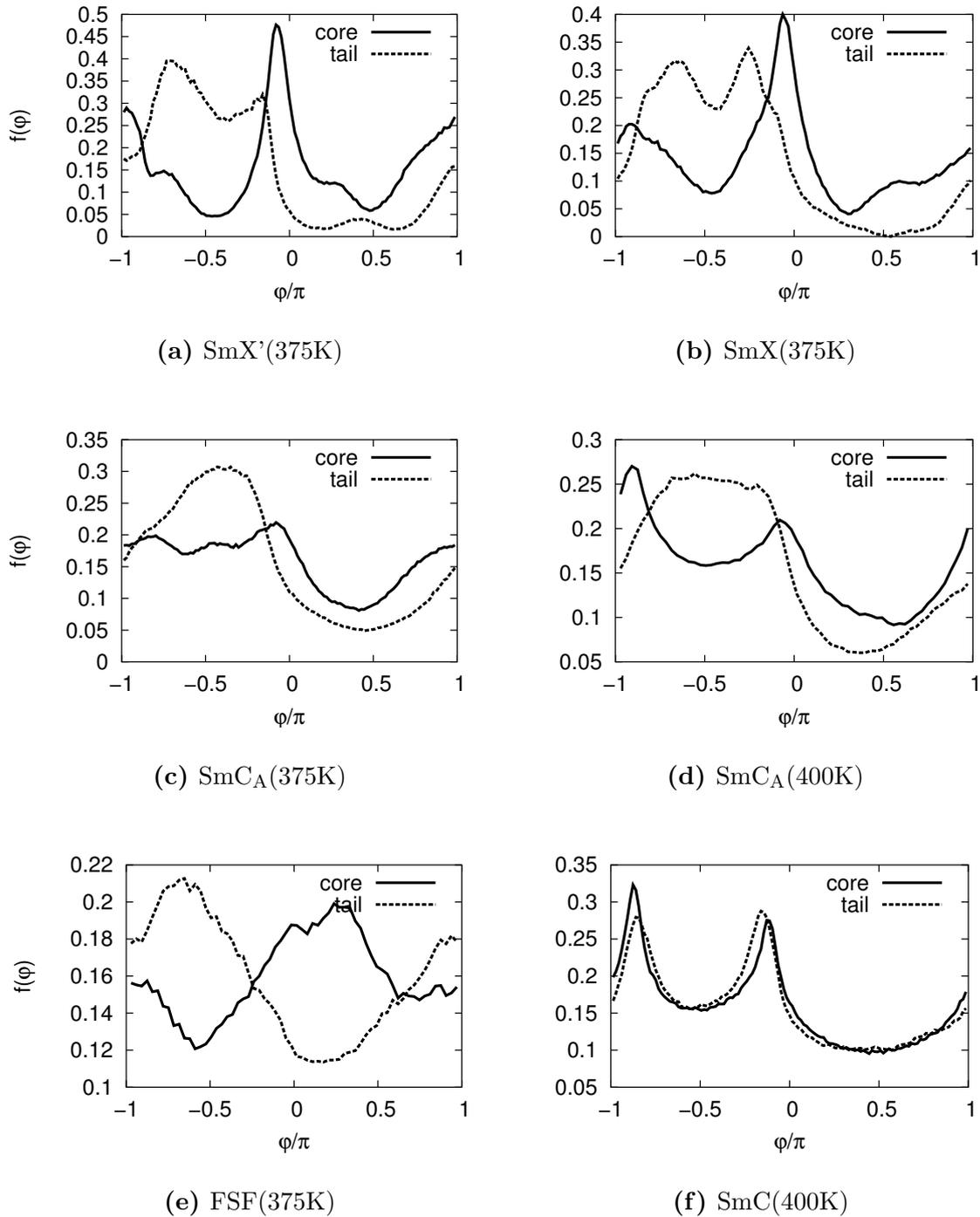
**Abbildung 7.10:** Orientierungskorrelationsfunktionen der CO-Gruppe im Core bei 400 K und unterschiedlicher Klinikität. Es werden Korrelationen zwischen parallel und antiparallel zueinander stehenden Molekülpaaren unterschieden.

### Innere CO-Gruppe

Der Orientierung der inneren CO-Gruppe kommt nur innerhalb einer Schicht Bedeutung zu, da der Abstand zu den entsprechenden CO-Gruppen in der anderen Schicht zu groß ist. Auf Grund der Top-down-Symmetrie innerhalb einer Schicht liegt es nahe, Korrelationen zwischen Molekülpaaren gleicher Orientierung (parallel) und entgegengesetzter Orientierung (antiparallel) zu berechnen. Wie schon die Paarverteilungsfunktionen aus Abschn. 5.3.1 gezeigt haben, sind Korrelationen zwischen parallelen Molekülpaaren begünstigt. Abb. 7.10 zeigt den Grund: Nur zwischen zueinander parallel stehenden Paaren ist eine parallele Ausrichtung (positive Korrelation) der CO-Gruppen möglich. Die CO-Gruppen antiparalleler Paare zeigen eine negative Orientierungskorrelation. Daraus kann man ableiten, dass die Reihung der CO-Gruppen von top- bzw. down-orientierten Molekülen in jeweils unterschiedlicher (entgegengesetzter) Richtung erfolgt.

### 7.3.2 Winkelverteilungen

Zunächst soll nun die Winkelverteilung der beiden CO-Gruppen im gekippten Koordinatensystem der Abb. 7.2 näher beschrieben werden, bevor quantitativ ihr Beitrag zur spontanen Polarisation  $P_s$  diskutiert wird. Wegen ihrer IR-Aktivität liegen auch von experimenteller Seite einige Ergebnisse vor (FT-IR [41, 95]). Zur Beschreibung der Orientierung muss eine Bezugsachse festgelegt werden: Diese ist – wie auch bei den experimentellen Untersuchungen – die Achse der spontanen Polarisation.  $P_s$  liegt senkrecht zur Tiltebene ( $\varphi = \pm\pi/2$ ), während die Tiltebene selbst mit  $\varphi = 0, \pm\pi$  gekennzeichnet ist. Die Simulationen werden nun im folgenden in der Reihe kristallähnlicher SmX-Systeme, antiklinischer SmC<sub>A</sub>-Systeme und synklinischer Hochtemperatursysteme



**Abbildung 7.11:** Orientierungsverteilung der CO-Gruppen im Core (innere) und am Anfang der chiralen Kette (äußere) berechnet im Koordinatensystem, das durch den molekularen Direktor definiert ist (Abb. 7.2). (a) und (b) zeigen die synklinischen SmX-Simulationen bei 375 K, (c) und (d) die antiklinischen Phasen bei zwei Temperaturen und (e) und (f) zeigen die Verteilungen in der orthogonalen FSF-Simulation bzw. in der SmC-Phase.

me bzw. FSF-Systeme ohne Tilt besprochen. Zur Beschreibung der Verteilungsfunktionen wird über beide Schichten der untersuchten Systeme gemittelt. Normalenvektor der Projektionsebene, in der die Winkelverteilung gemessen wird, ist der jeweilige molekulare Direktor (Abb. 7.2). Die folgende Beschreibung der Verteilungen bezieht sich auf Abb. 7.11 (a-f).

**syn, 375K** Die synklinischen Tieftemperaturphasen zeichnen sich alle durch eine zu  $\varphi = 0$  symmetrische Verteilung der Core-CO-Gruppen aus und man erkennt eine deutliche Bevorzugung der Richtung senkrecht zur Tiltenebene ( $\varphi = 0$ ). Die lateralen CO-Gruppen zeigen ein Doppelmaximum bei  $-0,75\pi$  bzw. bei  $-0,25\pi$ . In der Tiltenebene liegt ein lokales Minimum vor.

**SmC<sub>A</sub>** Die CO-Gruppen des Core zeigen Maxima senkrecht zur Tiltenebene ( $\varphi = 0, \pm\pi$ ), wobei diejenigen bei 375 K weniger stark ausgeprägt sind. Die laterale CO-Gruppe liegt deutlich in der Tiltenebene ( $\varphi = \pm\pi/2$ ) und weist dort kein lokales Minimum mehr auf.

**FSF/SmC** Die Orientierungsverteilung der inneren und äußeren CO-Gruppen verläuft annähernd deckungsgleich im System SmC(400K). Die Maxima liegen nahezu senkrecht zur Tiltenebene. Verglichen mit den anderen Simulationen sind die Maxima in der orthogonalen FSF-Simulation weniger ausgeprägt. Die äußere CO-Gruppe betreffend erinnert ihre Lage an die SmC<sub>A</sub>-Phase. Es fällt auf, dass die Maxima der Verteilung der inneren CO-Gruppe dazu um  $180^\circ$  verschoben sind. Die beiden CO-Gruppen des Moleküls zeigen also im Mittel in unterschiedliche Richtung und liegen dabei in der Tiltenebene.

Interessanterweise finden die Autoren der IR-Studie [41], dass die Winkelabhängigkeit der Absorptionsbande eine ganz ähnliche gehinderte Rotation der lateralen CO-Gruppe zeigt: Ihr Absorptionsmuster verhält sich nicht in Phase mit dem des Phenylrings und der CO-Gruppe im Core, wenn man eine orientierte und ausgerichtete Probe mit polarisiertem Infrarotlicht bestrahlt. Nach einer detaillierten Analyse der Absorptionsbanden kommen die Autoren zu dem Schluss, dass in der SmC<sub>A</sub>-Phase die chirale CO-Gruppe mehr innerhalb der Tiltenebene liegt, während sie in der SmC-Phase eher senkrecht dazu steht. Dies entspricht genau den obigen Befunden. Diese Vorstellung passt zum  $P_x$ -Modell über die Stabilität antiklinischer Phasen (s. Abschn. 7.3.3).

Die bisher diskutierten Orientierungsverteilungsfunktionen beziehen sich auf die Orientierung relativ zur Y-Achse in der durch den molekularen Direktor definierten Ebene (Abb. 7.2). Jetzt soll die durch den Schichtdirektor definierte Normalenebene verwendet werden, um die in Abb. F.14 dargestellten Verteilungsfunktionen  $f(\varphi)$  zu bestimmen. Diese Funktionen  $f(\varphi)$  liegen den hier diskutierten polaren Ordnungsparametern zu Grunde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit zeigen Abb. F.14 die aus beiden Schichten gemittelten Verteilungen. Die Ordnungsparameter werden allerdings für jede Schicht

System	Schicht 1			Schicht 2		
	$P_s / \frac{nC}{cm^2}$	$P_1^\mu$	$\mu_T / D$	$P_s / \frac{nC}{cm^2}$	$P_1^\mu$	$\mu_T / D$
SmC <sub>A</sub> (375K,S)	163 ± 3	0,278	1,6	90 ± 3	0,158	1,6
SmC <sub>A</sub> (360K,R)	-153 ± 7	-0,224	1,9	-205 ± 3	-0,274	2,1
SmX'(375K,R)	-85 ± 3	-0,133	1,8	-167 ± 2	-0,243	1,9
SmC <sub>A</sub> (375K,R)	-90 ± 10	-0,128	2,0	-56 ± 10	-0,128	1,2
SmC <sub>A</sub> (400K,R)	≈ 0	-0,001	–	≈ 0	-0,087	–
SmC <sub>A</sub> (360K, 244)	-24 ± 2	-0,058	1,1	≈ 0	-0,007	–

**Tabelle 7.1:** Polarisation, polarer Ordnungsparameter  $P_1$  des molekularen Dipolmoment-Einheitsvektors und Betrag des transversalen Dipolmoments in jeder Schicht. Die letzte Zeile enthält Daten einer Simulation mit der vierfachen Anzahl an Molekülen pro Schicht (R-Konfiguration). Zu Grunde liegen die Verteilungsfunktionen aus Abb. F.14.

System	Schicht 1			Schicht 2		
	$P_1^{CO1}$	$P_1^{CO2}$	$\mu / D$	$P_1^{CO1}$	$P_1^{CO2}$	$\mu / D$
SmC <sub>A</sub> (375K,S)	0,239	0,062	1,5	0,054	0,042	2,6
SmC <sub>A</sub> (360K,R)	-0,196	-0,065	1,6	-0,253	-0,205	1,3
SmX'(375K,R)	-0,089	-0,171	0,9	-0,207	-0,012	2,1
SmC <sub>A</sub> (375K,R)	-0,139	-0,026	1,5	-0,105	-0,029	1,2
SmC <sub>A</sub> (400K,R)	0,109	-0,095		0,053	-0,135	

**Tabelle 7.2:** Polare Ordnungsparameter der CO-Gruppen nach Gl. (7.12) getrennt nach Schichten. Zu Grunde liegen die Verteilungsfunktionen aus Abb. F.14. CO1 ist die CO-Gruppe im Core, CO2 die laterale CO-Gruppe. Das nach Gl. (7.3) berechnete Dipolmoment ist ebenfalls eingetragen.

getrennt berechnet (Tab. 7.1 und 7.2):

$$P_1 = \int_0^{2\pi} d\varphi f(\varphi) \cos(\varphi) \quad (7.12)$$

Da  $P_s$  in jeder Schicht bekannt ist, stellt sich die Frage, ob sich  $P_s$  als Summe von Beiträgen einzelner funktioneller Gruppen CO<sub>i</sub> und dem entsprechendem Ordnungsparameter  $P_1^{COi}$  darstellen lässt:

$$P_s = {}^1N \mu_T P_1^\mu \approx \sum_{i=1}^2 \mu_{COi} P_1^{COi} \quad (7.13)$$

Alternativ ist das zu  $P_s$  beitragende transversale Dipolmoment  $\mu_T$  bestimmbar. Tab. 7.1 zeigt die Werte von  $P_s$ , deren zeitlicher Verlauf schon in Abschn. 7.2.1 beschrieben wurde. Die Mittelung erfolgte jeweils mindestens über die letzten 2,5 ns einer Simulation.

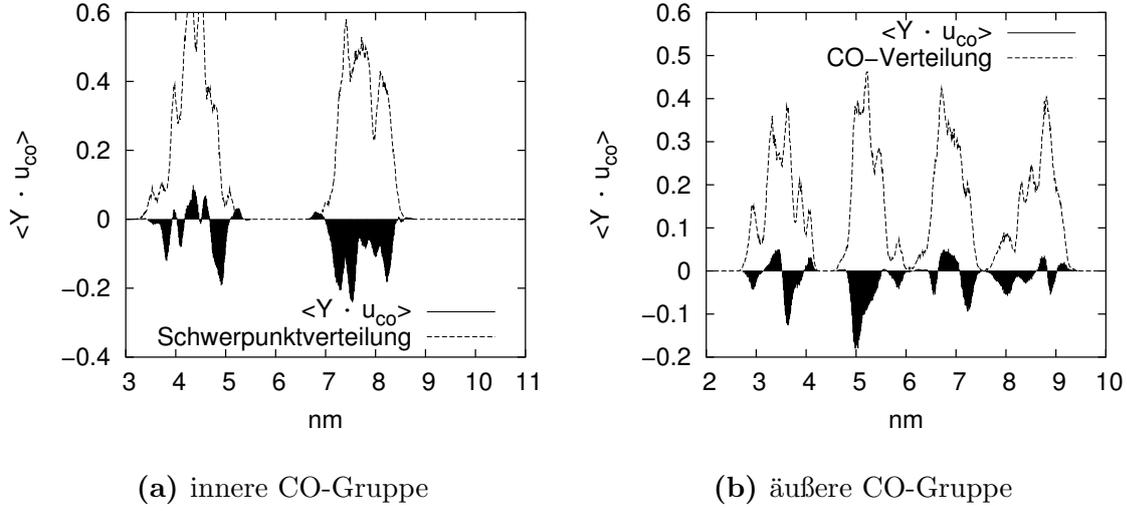
Die ersten drei Systeme zeigen in jeder Schicht ein hohes  $P_s$  sowie hohe polare Ordnungen  $P_1^\mu$ , da diese Simulationen pseudokristallinen Charakter haben. Das S-Enantiomer zeigt erwartungsgemäß eine positive polare Ordnung. Es fällt auf, dass sich die polare Ordnung innerhalb der beiden Schichten einiger Systeme unterscheidet. Dies kommt auch in der Höhe von  $P_s$  zum Ausdruck. Berechnet man allerdings das molekulare Dipolmoment nach Gl. (7.13), tritt kein Unterschied zwischen den Schichten mehr auf. Somit liegen alle Moleküle in einer ähnlichen mittleren Konformation vor.

Ein anderes Bild liefern diejenigen Systeme, denen eine FSF-Simulation vorausgeht. Die Simulation SmC<sub>A</sub> bei 400 K zeigt überhaupt keine polare Ordnung  $P_1^\mu$ . Die synklinische Simulation SmX mit ihrem geringen Schichtabstand, der bisher viel Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur nachgewiesen wurde, zeigt ein stark fluktuierendes  $P_s$  und wird nicht weiter ausgewertet (Abb. F.3 im Anhang). Wie sich schon in Abb. 7.4b für das System SmC<sub>A</sub> bei 375 K angedeutet hat, führt eine Absenkung der Temperatur zur Entstehung einer spontanen Polarisation. Vergleicht man mit dem experimentellen Wert von  $+70 \frac{\text{nC}}{\text{cm}^2}$  bei  $\theta = 21^\circ$ , liegt  $P_s$  im flüssigkristallinen Bereich, die beiden Schichten sind aber sehr uneinheitlich. Dies trifft nicht für den Ordnungsparameter  $P_1^\mu$  zu, der in beiden Schichten einen Wert von  $-0,128$  annimmt. Folglich unterscheiden sich auch die molekularen Dipolmomente jeder Schicht und damit die mittleren Konfigurationen.

Die polaren Ordnungsparameter  $P_1$  der CO-Bindungen ergeben ein weniger einheitliches Bild (Tab. 7.2). Ihr Vorzeichen stimmt mit der Konfiguration des Moleküls überein: Nur im S-Enantiomer liegt ein positives Vorzeichen vor. Bei den Absolutwerten werden deutliche Unterschiede zwischen den Schichten sichtbar. Es stellt sich heraus, dass ein großer Teil von  $P_s$  auf die Core-Carbonyl-Gruppe zurückzuführen ist. Es existieren sogar Systeme, die auf Grund der Ordnungsparameter der CO-Gruppen überhaupt keinen polaren Effekt zeigen sollten, aber dennoch ein deutlich von Null verschiedenes  $P_s$  aufweisen. Auch der umgekehrte Fall wird beobachtet: Simulation SmC<sub>A</sub> bei 400 K zeigt Ordnungsparameter deutlich verschieden von Null, aber kein entsprechendes  $P_s$ . Die nach Gl. (7.3) berechneten Dipolmomente der CO-Gruppen in Tab. 7.2 unterscheiden sich von Schicht zu Schicht. Dieses Ergebnis stellt die vorgenommene Zerlegung von  $P_s$  nach Gl. (7.13) in Frage.

### 7.3.3 Polarisationsprofile

Um das Zustandekommen der Gesamtpolarisation örtlich aufzulösen, bedarf es zunächst einer physikalisch sinnvollen Annahme relevanter Beiträge zu dieser makroskopischen Größe. Wenn man  $P_s$  im wesentlichen auf die oben diskutierten zwei CO-Gruppen zurückführen kann, ist es möglich, in jedem Schicht-Segment in Richtung der Schicht-



**Abbildung 7.12:** Profil  $\langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z)$  der auf die Y-Achse projizierten CO-Bindungsvektoren in der synklinischen Simulation SmX'. (a) Innere CO-Gruppe liefert deutlichen Beitrag zu  $P_s$  in der rechten Schicht. Die Verteilung der Molekülschwerpunkte ist ebenfalls eingetragen, die sich praktisch mit der Verteilung der inneren CO-Gruppen deckt. (b) Beitrag der lateralen CO-Gruppe zusammen mit ihrer Verteilung entlang der z-Achse.

normalen (z-Achse) den Ausdruck

$$P_y(z) = \langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z) \quad (7.14)$$

zu berechnen, der die Verteilung der polaren Ordnung angibt.  $\mathbf{u}_{\text{CO}}$  ist der Einheitsvektor dieser CO-Bindungen. Für eine absolute Bestimmung von  $P_s$  muss für die CO-Gruppe ein lokales Dipolmoment  $\mu_T$  festgelegt werden, so dass sich ergibt:

$$P_s = {}^1N\mu_T \sum_i \int_0^Z dz \langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle_i (z) \quad (7.15)$$

Das Interesse gilt der Verteilung der Polarisation entlang der Schichtnormalen, weil diese gerade bei der Unterscheidung ferro- und antiferroelektrischer Strukturen von zentraler Bedeutung ist [96]. Die Berechnung von

$$P_x = \langle \mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z) \quad (7.16)$$

bringt einen weiteren Einblick:  $P_x$  stellt eine Projektion in die Tiltebene dar und ist von Bedeutung für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen CO-Gruppen zweier Schichten. Für das Profil  $P_x(z)$  wird das durch den molekularen Direktor definierte Bezugssystem verwendet, für das Profil  $P_y(z)$  das des Schichtdirektors.

### Projektion auf die Y-Achse

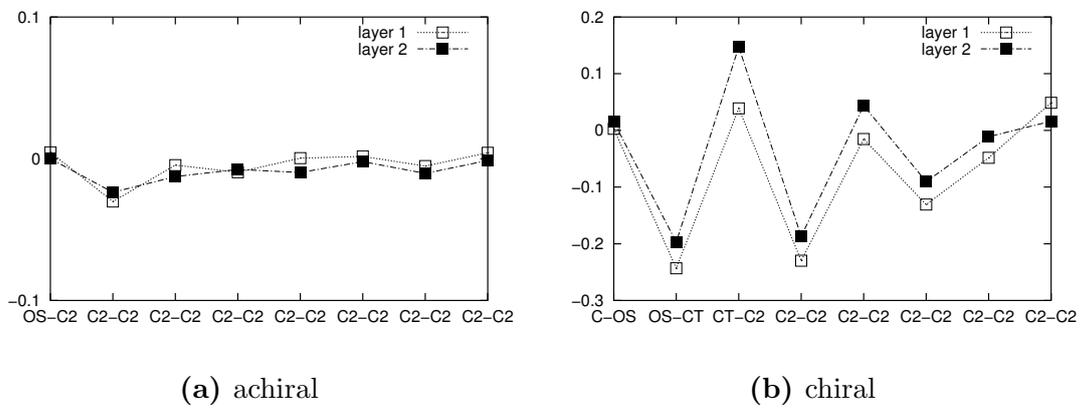
Unter der Voraussetzung, dass beide CO-Gruppen das gleiche Dipolmoment besitzen, ergibt die mittlere Projektion dieser Bindungsvektoren deren relativen Beitrag zur Polarisation in einer Schicht. In Abb. 7.12a ist das Profil der Projektion der inneren CO-Gruppe dargestellt. Es handelt sich um das System SmX'. Der Beitrag zu Polarisation fällt unterschiedlich aus: In der rechten Schicht erkennt man einen stärkeren Beitrag zu einer negativen Polarisation als links. Die laterale CO-Gruppe in Abb. 7.12b führt in beiden Schichten zu einer Polarisation, die aber nun in der anderen Schicht stärker ausgeprägt ist. Wie aus der Zeitentwicklung von  $P_s$  in Abschn. 7.2.1 und Tab. 7.1 hervorgeht, besitzt das System SmX' in beiden Schichten eine unterschiedlich hohe Polarisation. Die Verteilung der lateralen CO-Gruppen fällt zwischen den Schichten auf Null und wird in Abschn. 7.3.3 näher diskutiert. Wegen ihrer Position innerhalb des Moleküls erreichen die inneren CO-Gruppen in Abb. 7.12 niemals den Raum zwischen den Schichten.

Für das System SmC<sub>A</sub> bei 400 K, welches keine spontane Polarisation zeigt, sind die Projektionen in Abb. F.7 im Anhang aufgeführt. Hier kommt es durch die beiden CO-Gruppen zu geringen Beiträgen, die in ihrer Summe aber zu keiner wesentlichen Polarisation führen. Senkt man die Temperatur ab (System SmC<sub>A</sub> bei 375 K, Abb. F.8 im Anhang) entwickeln die CO-Gruppen im Core eine negative polare Ordnung, die lateralen CO-Gruppen verhalten sich hingegen uneinheitlich. In der Simulation des S-Enantiomers (Abb. F.9 im Anhang) ist die polare Ordnung der CO-Gruppen im Core stark ausgeprägt, sie trägt in den beiden Schichten aber ein unterschiedliches Vorzeichen. Die polare Ordnung der lateralen CO-Gruppen ist hingegen in beiden Schichten stark positiv.

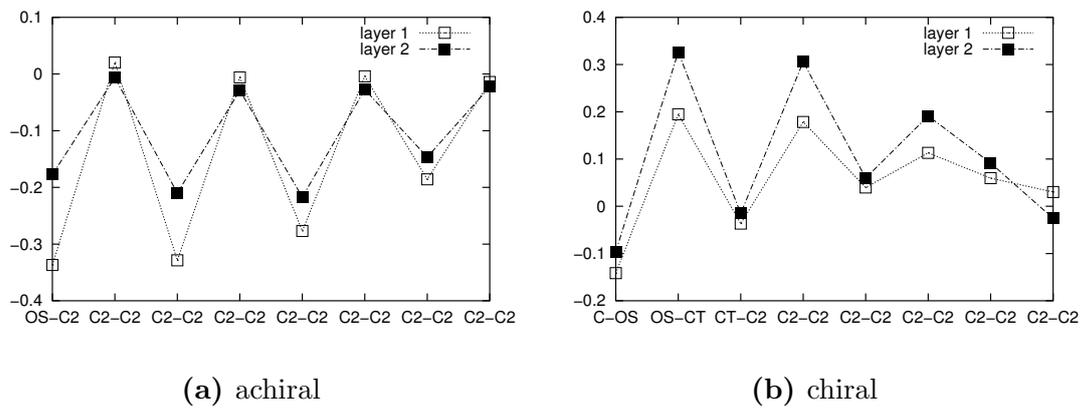
### Beiträge anderer Bindungen – polarer Bindungsordnungsparameter der Alkylketten

Bis jetzt stand die polare Ordnung zweier ausgewählter Bindungsvektoren in MHPOBC im Mittelpunkt: Es wurden Orientierungsverteilungen sowie z-Profile von Projektionen im gekippten Koordinatensystem diskutiert. Im Folgenden werden keine Verteilungen mehr diskutiert, sondern Mittelwerte  $\langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_i \rangle$  einzelner Bindungsvektoren  $\mathbf{u}_i$  in den Alkylketten; unter der Voraussetzung, dass ein Dipolmoment jeder Bindung zuzuordnen ist, geben die polaren Ordnungsparameter der Alkylketten einen Hinweis darauf, wie stark die einzelnen Bereiche des Moleküls zur spontanen Polarisation beitragen. Im betrachteten Fall tragen die C-C-Bindungen kein Dipolmoment; die erhaltenen polaren Ordnungsparameter können aber Aufschluss darüber geben, an welcher Stelle eines Moleküls es lohnt, elektronegative Substituenten wie z. B. Fluor einzuführen.

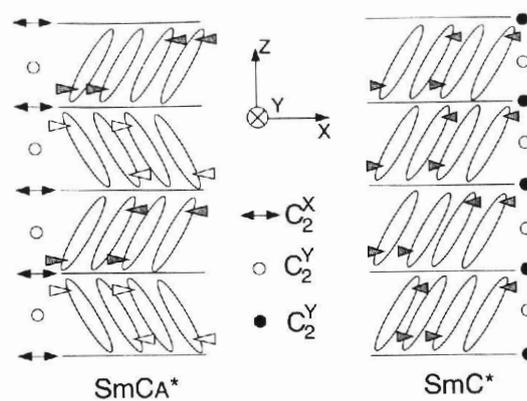
Alle chiralen Alkylketten zeigen bei jeder Temperatur einen ausgeprägten Odd-even-Effekt, der bei den letzten beiden Bindungen dieser Kette allerdings stark nachläßt. Bei der achiralen Kette hingegen kommt es bei Erhöhung der Temperatur zu einem Schmelzprozess: Abb. 7.13 zeigt, wie in Simulation SmC<sub>A</sub> bei 400 K die polare Ordnung



**Abbildung 7.13:** Polare Ordnung der Alkylketten im System  $\text{SmC}_A(400\text{K})$ . Es sind die Ergebnisse beider Schichten dargestellt.



**Abbildung 7.14:** Polare Ordnung der Alkylketten im S-Enantiomer  $\text{SmC}_A(375\text{K,S})$ . Es sind die Ergebnisse beider Schichten dargestellt.



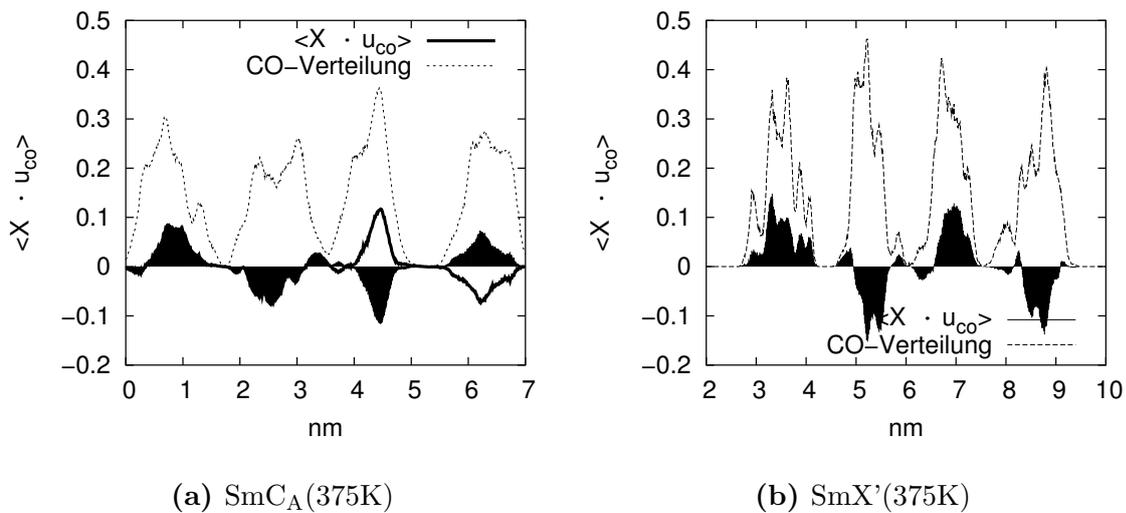
**Abbildung 7.15:** Spontane Polarisation entlang der zweizähligen Symmetrieachsen in  $\text{SmC}_A$  und  $\text{SmC}$ . Ebenfalls eingezeichnet ist eine angenommene Orientierung der lateralen CO-Gruppen. Im synklinischen Zustand ( $\text{SmC}$ ) gibt es nur Symmetrieachsen senkrecht zur Papierebene (Abb. nach [97]).

in der achiralen Kette nicht mehr vorhanden ist, in der chiralen Kette aber schon. Auch nach einer Systemvergrößerung, diesmal bei 360K, wird dieses Verhalten beobachtet (Abb. F.12 im Anhang). Bei Abkühlung auf 375 K dieser Simulation,  $\text{SmC}_A(375\text{K})$ , erscheint in der achiralen Kette eine polare Ordnung (Abb. F.11 im Anhang).

Zur polaren Ordnung tragen die beiden Alkylketten jeweils mit unterschiedlichem Vorzeichen bei; gleiche Dipolstärke der einzelnen Bindungen in beiden Ketten vorausgesetzt führt dies zu einer Erniedrigung bzw. Auslöschung der spontanen Polarisation. Die achirale Kette der Systeme  $\text{SmX}$  und  $\text{SmX}'$  (Abb. F.10 im Anhang) zeigt in den beiden Schichten eine unterschiedlich stark ausgeprägte Ordnung; der Grund könnte in einer geringen Dynamik liegen, so dass noch keine vollständige Equilibrierung vorliegt. Eine interessante Veränderung zeigt sich bei der Simulation des S-Enantiomers (Abb. 7.14): Die Vorzeichen der polaren Ordnung der einzelnen Bindungen beider Schichten wechseln, wie auch das Vorzeichen der spontanen Polarisation (s. Abschn. 7.2.2).

### Polarisation innerhalb der Tiltebene ( $P_x(z)$ )

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der lokal auftretenden Polarisation bzw. der polaren Ordnung  $P_x$ . Während die Korrelationsfunktionen der Orientierung aus Abschn. 7.3.1 eine relative Orientierung zwischen den CO-Gruppen beschreiben, erfolgt die Beschreibung der  $z$ -abhängigen Orientierung dieser Gruppen im Laborkoordinatensystem. Das Auftreten einer solchen Polarisation in antiklinischen Strukturen wurde ursprünglich (aus Symmetriegründen) in [98] postuliert. Die Schwierigkeit bestand darin, dass eine Paarung von lateralen Dipolen zwischen zwei Schichten das Auftreten einer antiklinischen Struktur nur schlüssig zu beschreiben vermag, wenn kein Racemat vorliegt; in solchen Mischungen werden aber experimentell antiklinische Strukturen beobachtet. Zur Erklärung muss eine Mikroseggregation gleicher Enantiomere angenom-



**Abbildung 7.16:** Profil  $\langle \mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z)$  der CO-Bindungsvektoren der chiralen Alkylkette in Simulationen unterschiedlicher Klinizität. (a) Die fette durchgezogene Linie gibt die Orientierung der CO-Bindungen zur lokalen, durch die Tilt Ebene definierte X-Achse wieder (Deren Richtung alterniert von Schicht zu Schicht). Die schwarz ausgefüllten Peaks spiegeln den Verlauf im Laborkoordinatensystem wieder. In antiklinischer Struktur  $\text{SmC}_A$  bei 375 K stehen die CO-Gruppen in den beiden Schichten parallel zueinander; genau zwischen den Schichten treten vereinzelt Spezies auf, die antiparallel zu den anderen stehen. (b) In synklinischer Geometrie stehen die CO-Gruppen antiparallel zueinander. Ihre Verteilung zeigt zwischen den Schichten einen Nulldurchgang.

men werden [39]. Da man diese antiklinischen Strukturen aber nur bei Substanzen mit hohem Dipolmoment beobachtet, sollte zumindest eine Stabilisierung auf Grund einer dipolaren Wechselwirkung zwischen den Schichten anzunehmen sein, die auf  $P_x$  zurückgeht.

Abb. 7.15 zeigt die möglichen zweizähligen Achsen in einer antiklinischen Struktur. Von Interesse sind an dieser Stelle die Achsen innerhalb der Tiltebene, die die Richtung der Polarisation  $P_x$  vorgeben: Da ihre Richtung an den beiden Rändern der Schichten alterniert, trägt  $P_x$  nicht zu  $P_s$  bei, wohl aber zu einer Stabilisierung der Struktur. Zu  $P_s$  trägt nur  $P_y$  bei (s. Abschn. 7.3.3). Abb. 7.16a zeigt  $P_x$ , wie es sich aus einer Projektion der lateralen CO-Gruppen in die Tiltebene ergibt. Es handelt sich um das System SmC<sub>A</sub> bei 375 K. Die Schichtzwischenräume dieses Zwei-Schicht-Systems liegen bei 3,5 nm und bei 0 bzw. 7 nm. Sie liegen zwischen den Maxima der ebenfalls eingezeichneten Teilchendichte der CO-Gruppen, die gering überlappen. Im Laborkoordinatensystem ergibt sich in der Summe deutlich ein von Null verschiedenes  $P_x$ . Genau in der Schichtmitte ist allerdings ein Wechsel im Vorzeichen zu bemerken. Diese Befunde stimmen mit dem Verlauf der Korrelationsfunktionen der Orientierung in Abschn. 7.3.1 überein. Auch die SmC<sub>A</sub>-Phase bei 400 K zeigt deutlich ein  $P_x$  im Bereich der Schichtgrenzen (Abb. F.13a im Anhang), während eine spontane Polarisation nicht vorhanden ist (Tab. 7.1).

Zur Untersuchung von  $P_x$  in synklinischer Geometrie kommen die Simulationen SmX bzw. SmX' in Betracht. Diesen liegt die Annahme zu Grunde, dass ihr kristalliner Charakter (Abschn. 5.1.2) durch das Core dominiert ist und nicht durch die lateralen CO-Gruppen. Diese Vorgehensweise stellt allerdings nur einen Notbehelf dar, da die Teilchendichte der lateralen CO-Gruppe in Abb. 7.16b deutlich strukturierter ausfällt. Sowohl in Simulation SmX' wie auch in SmX (Abb. F.13b im Anhang) findet ein Nulldurchgang statt. Auch betreffend  $P_x$  geben SmX' und SmX ein ähnliches Bild: Aus den Beiträgen der CO-Gruppen benachbarter Schichten stellt sich im Zwischenraum ein  $P_x$  von Null ein. Entlang der Schichtnormalen findet genau in der Mitte ein zweiter Vorzeichenwechsel statt. In den synklinischen Systemen der Simulation kommt es also zu einem unterschiedlichen Vorzeichen von  $P_x$  in den Rändern benachbarter Schichten.

Die Simulationen gehorchen also sowohl den Symmetriebetrachtungen wie auch der Stellung der skizzierten lateralen Dipole aus Abb. 7.15.

## 8 Zusammenfassung

Die experimentell gefundenen antiferroelektrischen Phasen („herringbone structure“) der flüssigkristallinen Substanz MHPOBC (4-(Methylheptyloxycarbonyl)-phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylat) führen zu der Erkenntnis, dass es unbekannte Stabilitätskriterien geben muss, die eine synklinische Struktur, also eine gleichsinnige Kippung der Schichten, unterdrücken. Tatsächlich liegt es wohl an Packungseffekten, dass viel mehr SmC als SmC<sub>A</sub>-Phasen bekannt sind. MHPOBC zeigt nun sowohl gleichsinnig (ferroelektrische) wie auch abwechselnd gekippte (antiferroelektrische) Strukturen und bietet zusammen mit der orthogonalen SmA-Phase die Möglichkeit, sämtliche Phasen und deren Übergänge ineinander an einer einzigen Substanz zu studieren. Das Studium der Phasenübergänge bleibt dabei Hauptaufgabe des Experimentators, während sich die Simulation auf Struktur und Dynamik der einzelnen Phasen konzentrieren muss.

Die vorliegende Arbeit nutzt die Möglichkeiten der molekulardynamischen Simulation, um die smektischen Phasen von MHPOBC ausführlich zu charakterisieren. Dabei wird immer wieder versucht, die Ergebnisse in den experimentellen Kontext zu stellen. Es werden Simulationen bei 375 K und 400 K durchgeführt, die sich in ihren Startstrukturen unterscheiden.

Am Anfang der Arbeit steht die Beschreibung der inter- und intramolekularen Wechselwirkung; mit ab-initio Rechnungen auf dem HF-Niveau wurden Torsionspotenziale und elektrostatisches Potenzial charakterisiert. Die Berechnung der Torsionspotenziale geschieht mit Hilfe von Fragmentmolekülen. Diese werden in ihrer Größe variiert, um einen Eindruck von der Güte einer solchen Näherung zu erhalten. Die erhaltenen Minima in den Torsionspotenzialen werden in den meisten Fällen auch in der Kristallstruktur eingenommen. MHPOBC zeigt eine geringe Rotationsbarriere zwischen den esterverbrückten Phenylringen. Dieser Umstand hat Auswirkungen auf das molekulare Dipolmoment, das nun stark von der molekularen Konformation beeinflusst und somit temperaturabhängig wird. Obwohl bei MHPOBC experimentell nicht beobachtet, könnte damit prinzipiell erklärt werden, warum Vorzeichenwechsel in der spontanen Polarisierung oder eine Umkehrung im Drehsinn cholesterischer Phasen auftreten.

Das molekulardynamisch simulierte System besteht – in Anlehnung an experimentell gut charakterisierbare Filme – zunächst aus einer wohl definierten Anzahl von Schichten. Bei zwei Schichten stellt sich ein geringer Tilt ein und es kommt wie im Experiment zu einer antiklinischen Struktur. Stabil und im wesentlichen antiklinisch verhalten sich auch Simulationen mit einer Schicht und vier Schichten. Bei einer Temperaturerhöhung auf 400 K kommt es (wie im Phasendiagramm) zu einer orthogonalen SmA-Phase; dabei wandern Moleküle in den Schichtzwischenraum. Der Struktur der Schichten liegt eine hohe Affinität der Biphenylsysteme zu Grunde; ihr fast vollständiger Überlapp bestimmt im wesentlichen das Ausmaß der Interdigitation innerhalb der Schichten.

Simulationen eines vollständig periodischen Systems aus zwei Schichten ermöglichen die Untersuchung syn- und antiklinischer Geometrien. Der Schichtabstand wird maßgeblich vom Tiltwinkel des Core geprägt, während sich die Alkylketten relativ flüssig verhalten (Zig-Zag-Modell). Die Kippung der Alkylketten ist aber nur geringfügig kleiner. Eine Extrapolation zu einem Tiltwinkel von Null ergibt einen Schichtabstand, der mit dem experimentellen Wert gut übereinstimmt. Der Beitrag einzelner Molekülsegmente zum Schichtabstand wird ausführlich untersucht. Die synklinischen Simulationen bei 375 K weisen Ähnlichkeit zur Kristallstruktur auf, die antiklinischen sind in guter Übereinstimmung mit der flüssigkristallinen  $\text{SmC}_A$ -Phase. Eine Temperaturerhöhung bei den kristallähnlichen Simulationen führt nicht zu einer stabilen  $\text{SmC}$ -Phase. Der Ordnungsparameter der Orientierung  $P_2$  erweist sich in allen Simulationen als sehr hoch; der die Schichtstruktur charakterisierende McMillan-Parameter stimmt erstaunlich gut mit dem experimentellen Wert überein.

Untersuchungen zur molekularen Dynamik werden durch eine charakteristische Bande im Ramanspektrum motiviert. Die dort auftretende Twistmode findet sich sowohl bei Ab-initio-Rechnungen wie auch bei der Frequenzanalyse über Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen. Andere ab-initio gefundene Moden zwischen 200 und 1000 Wellenzahlen werden Gerüstschwingungen zugeordnet. Die Übereinstimmung mit den gefundenen Banden im Spektrum der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen ist erstaunlich. Schließlich werden Selbstdiffusionskoeffizienten sowie Umorientierungszeiten der CH-Bindungen in den Alkylketten berechnet und wenn möglich in den Kontext experimenteller Werte gestellt. Die Diffusion in Richtung der Schichtnormalen verläuft wesentlich schneller als innerhalb der Schichten. Die gekippten Phasen zeigen innerhalb der Schicht eine zusätzliche Anisotropie, die in einer erhöhten Dynamik in Tiltrichtung zum Ausdruck kommt. Verglichen mit nematischen Phasen sind die diffusiven Prozesse um etwa eine Größenordnung verlangsamt. Die Reorientierung der CH-Bindungen kann in drei zu Grunde liegende Prozesse aufgeteilt werden: Librationen, Trans-gauche-Prozesse und Rotation des Moleküls. Hauptsächlich im Anteil der einzelnen Prozesse ergeben sich feine Unterschiede in den beiden Alkylketten des Moleküls.

In den einzelnen Schichten sowohl der synklinischen wie auch antiklinischen Simulationen kommt es zu einer nicht verschwindenden spontanen Polarisation (375 K). Diese Polarisation (und deren Vorzeichen) stimmt grob mit dem Experiment überein. Eine Simulation des anderen Enantiomers liefert eine Polarisation mit dem umgekehrten Vorzeichen. Die Polarisation bildet sich in jedem Fall exakt senkrecht zur Tiltenebene. Das in der Theorie über die spontane Polarisation verwendete Rotationspotenzial wird explizit über die zugrunde liegende Verteilungsfunktion bestimmt. Es werden phasencharakteristische Unterschiede festgestellt und polare Ordnungsparameter bestimmt. Der Beitrag der unterschiedlichen chemischen Bindungen zur Polarisation wird diskutiert.

Mit Hilfe der dipoltragenden Bindungen im Molekül werden Profile der Polarisation entlang der Schichtnormalen berechnet. Die aus Symmetrieüberlegungen heraus postulierte Polarisation  $P_x$  in Tiltrichtung an Schichträndern wird in den Simulationen antiklinischer Geometrie bestätigt. Auf ein molekulares Bild übertragen, liegen hier

---

also die lateralen Dipole im Schichtzwischenraum im Mittel parallel ausgerichtet in Reihe. Bei Temperaturerhöhung wächst der Abstand zwischen den Schichten, die Dipole nehmen eine antiparallele Stellung ein, indem sich die Moleküle benachbarter Schichten synklinisch adjustieren (Experimentell erscheint hier die SmC-Phase.). Die simulierten synklinischen Phasen zeigen tatsächlich ein  $P_x$  von Null, wie auch aus Symmetrieüberlegungen hervorgeht.

Die Phasenabfolge in Smektogenen unterliegt also anscheinend mehreren Einflüssen: Eine gleichsinnige Kippung der Schichten gebietet zunächst einmal das Prinzip der kleinstmöglichen Packung. Je nach Abstand der Schichten zueinander – hier spielt der Zustand der Alkylketten eine entscheidende Rolle – kann als Triebkraft aber auch die Ausbildung einer lokalen Polarisation  $P_x$  strukturbestimmend wirken. Für die Zukunft sind weitere Simulationen anderer experimentell gut charakterisierter Smektogene denkbar. Hier sollten auch Substanzen berücksichtigt werden, die nur SmC-Phasen zeigen. Die experimentelle Datenbasis ist mittlerweile gut entwickelt.



## A Potenzialparameter

WW-Paar $\kappa\lambda$	$k_{\kappa\lambda}^b / \text{kJ mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$	$r_{\kappa\lambda}^0 / \text{nm}$
C2-C2	2595.32	1.530
C2-C3	2595.32	1.530
C-CA	3349.60	1.490
C-CT	2654.56	1.522
C-O	4773.18	1.229
C-O2	5493.34	1.250
C-OS	1792.04	1.327
C2-OS	2679.68	1.425
CA-CA	3927.41	1.400
CAB-CAB	3927.41	1.400
CAB-CA	3927.41	1.400
CAA-CA	3927.41	1.400
CA-CB	3927.41	1.404
CA-HA	3073.25	1.080
CA-OS	3768.30	1.364
CT-C2	2177.24	1.526
CT-C3	2177.24	1.526
CT-HC	2847.16	1.090
CT-OS	2679.68	1.410

**Tabelle A.1:** Parameter zur Beschreibung der Bindungslängenpotenziale nach Gl. (3.38)

WW-Tripel $\kappa\lambda\omega$	$k_{\kappa\lambda\omega}^a / \text{kJ mol}^{-1} \text{rad}^{-2}$	$\Psi_{\kappa\lambda\omega}^0 / ^\circ$
OS-CT-C3	668.0	109.5
OS-CT-C2	668.0	109.5
C3-CT-HC	695.0	109.5
CT-C2-C2	695.0	109.5
C2-C2-C2	519.6	112.0
C3-C2-C2	519.6	112.0
C-C-O	669.9	121.4
C-C2-C2	527.6	112.4
C-C2-CH	527.6	112.4
C-CA-CA	711.8	120.0
C-OS-CA	695.0	116.9
C-OS-CT	695.0	116.9
C2-C2-OS	669.9	109.5
C2-CT-C3	335.0	109.5
C3-C2-CT	527.6	112.4
C3-CT-C3	335.0	109.5
CA-C-O	669.9	120.4
CA-CA-CA	527.6	120.0
CA-CAB-CA	527.6	120.0
CAB-CA-CA	527.6	120.0
CAB-CAB-CA	527.6	120.0
CAA-CA-CA	527.6	120.0
CA-CA-CB	527.6	120.0
CA-CA-CC	711.8	120.0
CA-CA-HA	293.1	120.0
CAB-CA-HA	293.1	120.0
CAA-CA-HA	293.1	120.0
CA-CA-OS	586.2	120.0
CA-OS-C2	837.4	111.8
HC-CT-C2	293.1	109.5
HC-CT-OS	293.1	109.5
O-C-OS	695.0	123.4
OS-C-CA	678.3	111.4
OS-C-CT	678.3	111.4

**Tabelle A.2:** Parameter zur Beschreibung der Bindungswinkelpotenziale zwischen allen vorkommenden Site-Tripeln nach Gl. (3.39)

WW-Quadrupel $\kappa\lambda\omega\tau$	n	$k_{\kappa\lambda\omega\tau}^a / \text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$	$m_{\kappa\lambda\omega\tau}$	$\Psi_{\kappa\lambda\omega\tau}^0 / ^\circ$
C-OS-CT-C2	1	3.217	1	0
C-OS-CT-C2	1	0.073	2	0
C-OS-CT-C2	1	-2.696	3	0
C-OS-CT-C2	1	-0.727	4	0
C-OS-CT-C2	1	4.775	1	90
C-OS-CT-C2	1	-6.453	2	90
C-OS-CT-C2	1	-1.559	3	90
C-OS-CT-C2	1	1.390	4	90
OS-CT-C2-C2	1	-4.016	1	0
OS-CT-C2-C2	1	-1.585	2	0
OS-CT-C2-C2	1	7.662	3	0
OS-CT-C2-C2	1	-0.196	4	0
OS-CT-C2-C2	1	-1.709	1	90
OS-CT-C2-C2	1	0.291	2	90
OS-CT-C2-C2	1	-0.545	3	90
OS-CT-C2-C2	1	-0.152	4	90
CT-C2-C2-C2	1	7.617	1	0
CT-C2-C2-C2	1	4.259	2	0
CT-C2-C2-C2	1	8.113	3	0
CT-C2-C2-C2	1	0.374	4	0
CT-C2-C2-C2	1	-0.731	1	90
CT-C2-C2-C2	1	-0.868	2	90
CT-C2-C2-C2	1	-2.265	3	90
CT-C2-C2-C2	1	-0.252	4	90
C2-C2-C2-C2	1	7.617	1	0
C2-C2-C2-C2	1	4.259	2	0
C2-C2-C2-C2	1	8.113	3	0
C2-C2-C2-C2	1	0.374	4	0
C2-C2-C2-C2	1	-0.731	1	90
C2-C2-C2-C2	1	-0.868	2	90
C2-C2-C2-C2	1	-2.265	3	90
C2-C2-C2-C2	1	-0.252	4	90
C2-C2-C2-C3	1	7.617	1	0
C2-C2-C2-C3	1	4.259	2	0
C2-C2-C2-C3	1	8.113	3	0
C2-C2-C2-C3	1	0.374	4	0
C2-C2-C2-C3	1	-0.731	1	90
C2-C2-C2-C3	1	-0.868	2	90
C2-C2-C2-C3	1	-2.265	3	90

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Diederwinkelpotenziale – Fortsetzung				
C2-C2-C2-C3	1	-0.252	4	90
CA-CA-OS-C2	2	0.130	1	0
CA-CA-OS-C2	2	-15.748	2	0
CA-CA-OS-C2	2	0.285	3	0
CA-CA-OS-C2	2	-2.102	4	0
C2-C2-OS-CA	1	-2.772	1	0
C2-C2-OS-CA	1	-3.828	2	0
C2-C2-OS-CA	1	2.653	3	0
C2-C2-OS-CA	1	0.920	4	0
C2-C2-OS-CA	1	-2.647	1	90
C2-C2-OS-CA	1	-3.960	2	90
C2-C2-OS-CA	1	0.798	3	90
C2-C2-OS-CA	1	-0.651	4	90
C3-C2-OS-CA	1	-8.535	1	0
C3-C2-OS-CA	1	-4.648	2	0
C3-C2-OS-CA	1	3.254	3	0
C3-C2-OS-CA	1	0.955	4	0
C3-C2-OS-CA	1	-3.427	1	90
C3-C2-OS-CA	1	-3.815	2	90
C3-C2-OS-CA	1	0.588	3	90
C3-C2-OS-CA	1	-0.525	4	90
C3-C2-C2-OS	1	2.231	1	0
C3-C2-C2-OS	1	1.955	2	0
C3-C2-C2-OS	1	9.105	3	0
C3-C2-C2-OS	1	0.118	4	0
C2-C2-C2-OS	1	2.231	1	0
C2-C2-C2-OS	1	1.955	2	0
C2-C2-C2-OS	1	9.105	3	0
C2-C2-C2-OS	1	0.118	4	0
CA-CA-C-O	2	-0.232	1	0
CA-CA-C-O	2	-15.964	2	0
CA-CA-C-O	2	0.209	3	0
CA-CA-C-O	2	1.090	4	0
CA-CA-C-O	2	0.016	1	90
CA-CA-C-O	2	0.362	2	90
CA-CA-C-O	2	-0.009	3	90
CA-CA-C-O	2	0.106	4	90
C-OS-CA-CA	2	0.400	1	0
C-OS-CA-CA	2	-7.841	2	0
C-OS-CA-CA	2	0.522	3	0

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Diederwinkelpotenziale – Fortsetzung				
C-OS-CA-CA	2	-0.740	4	0
C-OS-CA-CA	2	0.037	1	0
C-OS-CA-CA	2	0.040	2	0
C-OS-CA-CA	2	0.130	3	0
C-OS-CA-CA	2	0.166	4	0
CA-CAB-CAB-CA	4	-0.844	1	0
CA-CAB-CAB-CA	4	-28.546	2	0
CA-CAB-CAB-CA	4	-0.363	3	0
CA-CAB-CAB-CA	4	-5.097	4	0
CA-CAB-CAB-CA	4	0.449	1	0
CA-CAB-CAB-CA	4	0.958	2	0
CA-CAB-CAB-CA	4	1.619	3	0
CA-CAB-CAB-CA	4	2.440	4	0
X-CA-CA-X	1	0.000	1	0
X-CA-CA-X	1	15.178	2	180
X-CA-CA-X	1	0.000	3	0
X-CA-CAB-X	1	0.000	1	0
X-CA-CAB-X	1	15.178	2	180
X-CA-CAB-X	1	0.000	3	0
X-CA-CAA-X	1	15.178	2	180
CA-C-OS-CT	1	7.400	2	180
O-C-OS-CT	1	-25.600	1	0
O-C-OS-CT	1	7.400	2	180

---

**Tabelle A.3:** Parameter zur Beschreibung der Diederwinkelpotenziale von R-MHPOBC nach Gl. (3.43). Gemäß der 1,4-Wechselwirkung werden alle möglichen Site-Quadrupel unterschieden. Dargestellte Parameter können direkt vom Programm FFPARSE in eine SYSTEM-Datei der Simulation übersetzt werden.

WW-Quadrupel $\kappa\lambda\omega\tau$	n	$k_{\kappa\lambda\omega\tau}^a$ /kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup>	$m_{\kappa\lambda\omega\tau}$	$\Psi_{\kappa\lambda\omega\tau}^0$ /°
OS-CT-C2-C2	1	-4.015	1	0
OS-CT-C2-C2	1	-1.584	2	0
OS-CT-C2-C2	1	7.662	3	0
OS-CT-C2-C2	1	-0.196	4	0
OS-CT-C2-C2	1	-1.708	1	90
OS-CT-C2-C2	1	0.290	2	90
OS-CT-C2-C2	1	-0.545	3	90
OS-CT-C2-C2	1	-0.151	4	90
C-OS-CT-C2	1	3.217	1	0
C-OS-CT-C2	1	0.072	2	0
C-OS-CT-C2	1	-2.695	3	0
C-OS-CT-C2	1	-0.726	4	0
C-OS-CT-C2	1	4.775	1	90
C-OS-CT-C2	1	-6.452	2	90
C-OS-CT-C2	1	-1.558	3	90
C-OS-CT-C2	1	1.389	4	90

**Tabelle A.4:** Die von R-MHPOBC abweichenden Parameter der Diederwinkelpotenziale in S-MHPOBC

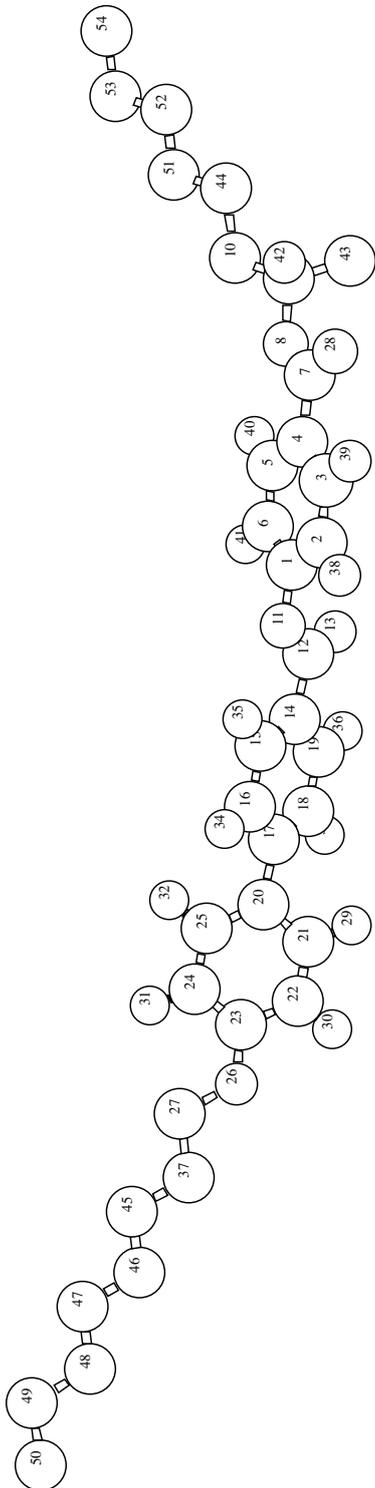
WW-Quadrupel $\kappa\lambda\omega\tau$	$k_{\kappa\lambda\omega\tau}^a$ /kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup>	$m_{\kappa\lambda\omega\tau}$	$\Psi_{\kappa\lambda\omega\tau}^0$ /°
X-X-C-O	43.964	2	180
X-X-CA-OS	4.606	2	180
X-X-CAB-CAB	4.606	2	180
X-X-CA-HA	4.606	2	180
X-X-CA-HA	4.606	2	180

**Tabelle A.5:** Parameter zur Beschreibung von planaren Strukturen über „improper dihedrals“ nach Gl. (3.40)

---

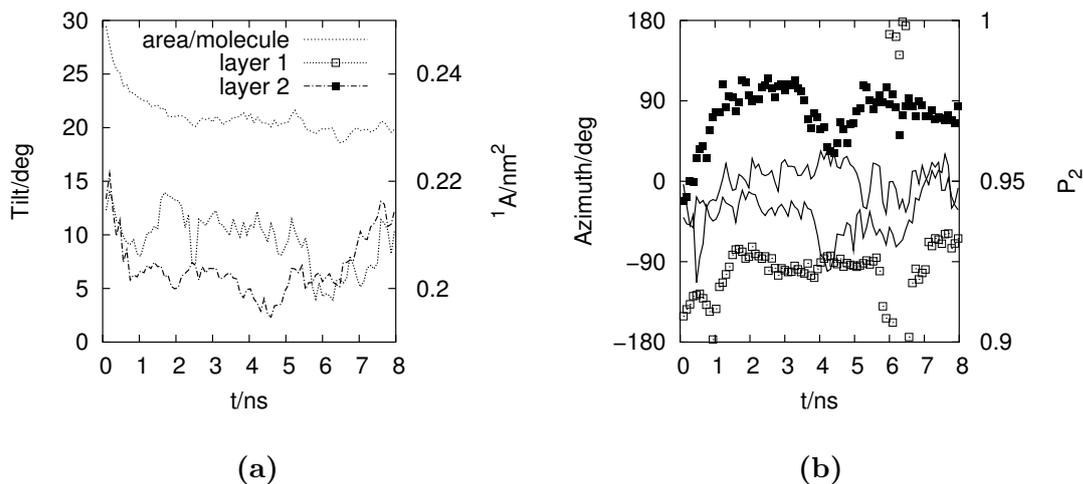
Nr.	Sym.	Ladung	Nr.	Sym.	Ladung
1	CA	.0967	28	O	-.5818
2	CA	-.0398	29	HA	.1416
3	CA	-.2174	30	HA	.1522
4	CA	-.0646	31	HA	.1043
5	CA	-.1899	32	HA	.1607
6	CA	-.0902	33	HA	.1232
7	C	.8054	34	HA	.1242
8	OS	-.4905	35	HA	.1582
9	CT	.2823	36	HA	.1591
10	C2	.0550	37	C2	-.0393
11	OS	-.3557	38	HA	.1307
12	C	.7815	39	HA	.1661
13	O	-.5467	40	HA	.1546
14	CA	-.0793	41	HA	.1525
15	CA	-.2076	42	HC	.0233
16	CA	-.0743	43	C3	-.0085
17	CAB	.0119	44	C2	-.0330
18	CA	-.0681	45	C2	.0000
19	CA	-.1958	46	C2	.0000
20	CAB	-.0299	47	C2	.0000
21	CA	-.1071	48	C2	.0000
22	CA	-.2280	49	C2	.0000
23	CA	.2427	50	C3	.0000
24	CA	-.1371	51	C2	.0000
25	CA	-.1949	52	C2	.0000
26	OS	-.3585	53	C2	.0000
27	C2	.3111	54	C3	.0000

**Tabelle A.6:** In der Simulation verwendete Ladungen der einzelnen Kraftfeldzentren (s.a. Abb. A.1)

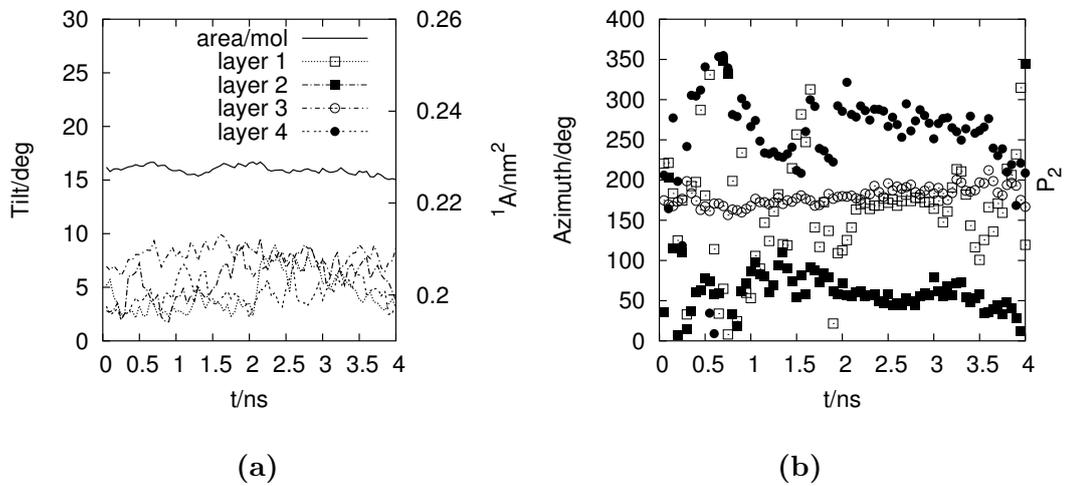


**Abbildung A.1:** Die für die Ladungszuordnung verwendete Nummerierung der Atome in MH-POBC. Die Alkylketten liegen in der United-atom-Darstellung vor (Visualisierung: [99]).

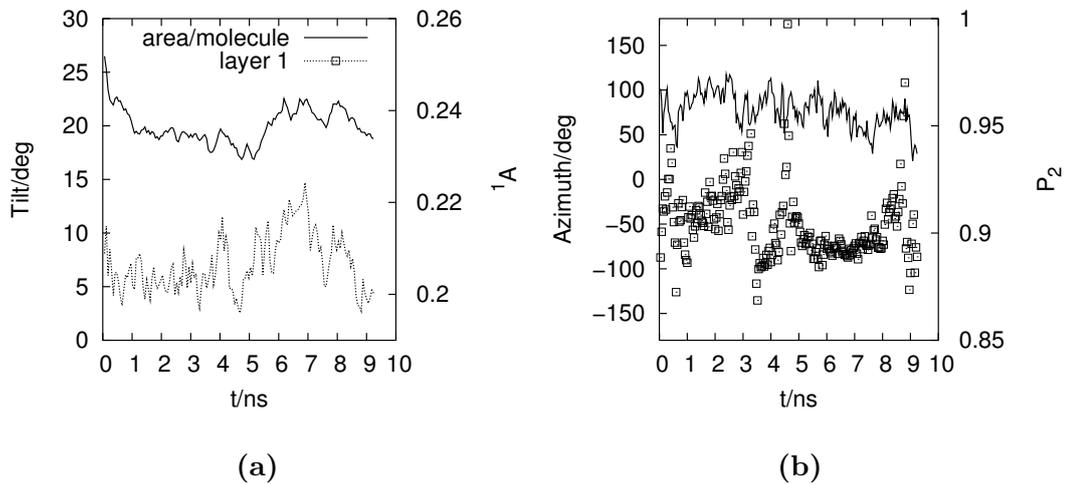
## B FSF-Simulationen



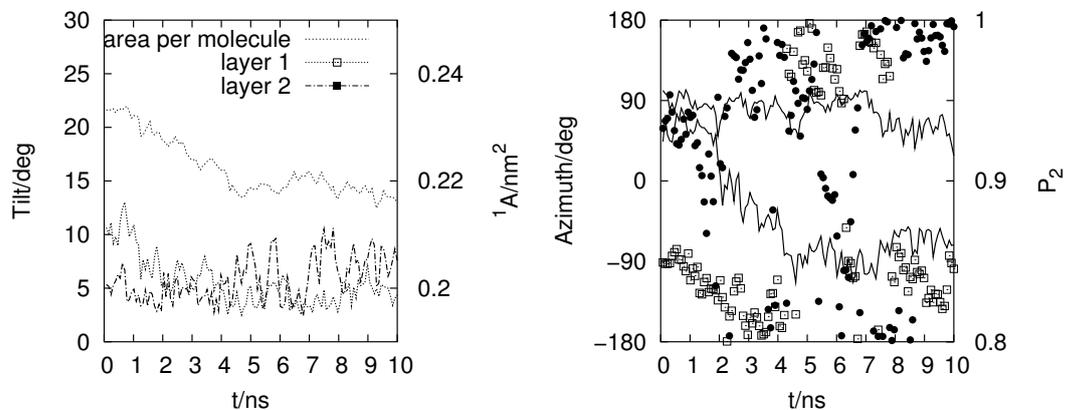
**Abbildung B.1:** Simulation eines FSF-System mit zwei Schichten bei 375 K. Abb.(a) zeigt den Tiltwinkel in den einzelnen Schichten und die Fläche pro Molekül. Abb.(b) zeigt die Richtung des Tilts der einzelnen Schichten (Azimuth, Symbole, s. Legende in (a)) und den Ordnungsparameter  $P_2$  jeder Schicht (Linien). Als Startkonfiguration dient eine künstliche Kristallstruktur mit geringer Dichte, daher fällt der Platzbedarf pro Molekül am Anfang der Simulation stark ab. Der Verlauf der Azimuthwinkel zeigt eine antiklinische Struktur.



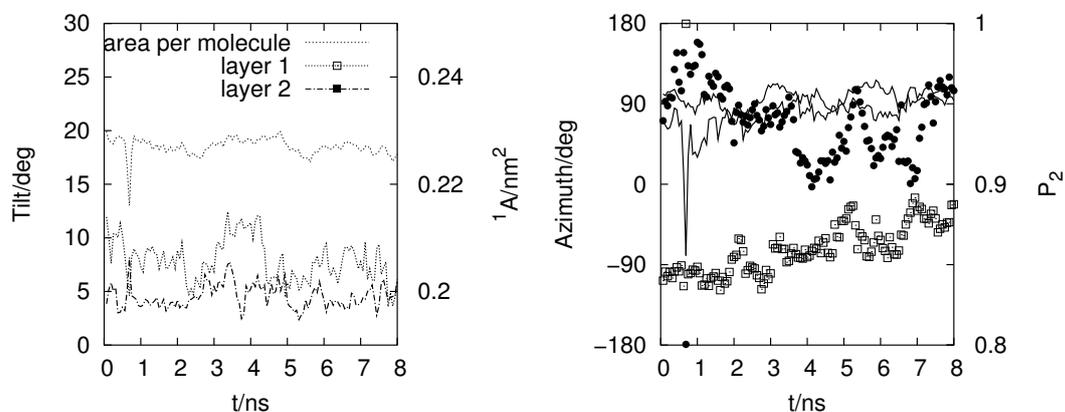
**Abbildung B.2:** Simulation eines FSF-Systems mit vier Schichten bei 375 K. Als Startkonfiguration dient eine artifizielle Kristallstruktur, die Equilibrierung ist nicht dargestellt. Es sind sinngemäß die gleichen Größen wie in Abb. B.1 dargestellt. Am Ende der Simulation stehen die inneren beiden Schichten antiklinisch zueinander, während die äußeren Schichten unter hohen Fluktuationen synklinisch zueinander stehen.



**Abbildung B.3:** Simulation eines FSF-Systems mit einer Schicht bei 375 K. Es sind sinngemäß die gleichen Größen wie in Abb. B.1 dargestellt.



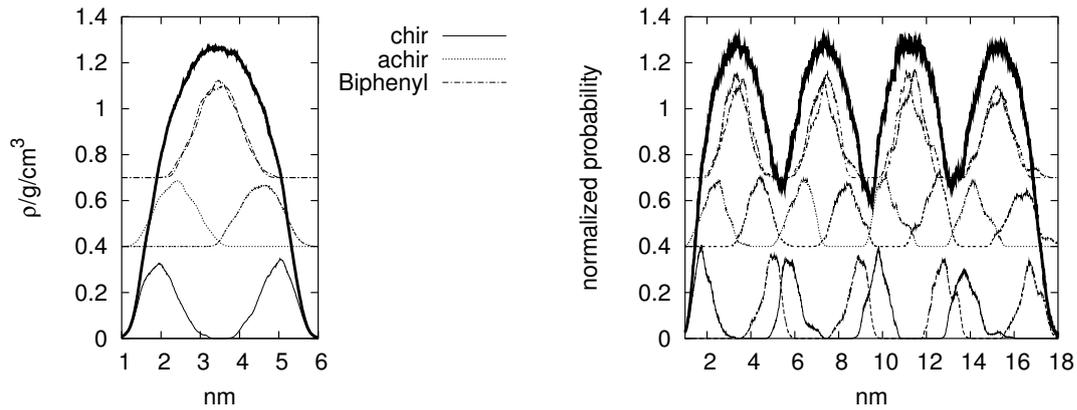
**Abbildung B.4:** FSF-System mit zwei Schichten bei 400 K. Die Simulation beginnt bei der Konfiguration der Simulation bei 375 K nach 4 ns (Abb. B.1, siehe auch Legende dort). Wegen des geringen Tiltwinkels ist der Azimuthwinkel schlecht definiert und weist daher sehr hohe Fluktuationen auf. Struktur:SmA



**Abbildung B.5:** FSF-System mit zwei Schichten bei 350 K. Die Simulation verwendet die Konfiguration der Simulation bei 400 K nach 2 ns als Startkonfiguration (Abb. B.4). Die kurzzeitige Dichteänderung bei 0,75 ns ist durch eine kurze Aufheiz- und Abkühlphase bedingt. Hier deuten die Azimuthwinkel wieder auf eine  $\text{SmC}_A$ -Struktur hin. Legende wie in Abb. B.1



## C Profile



(a) Dichteprofile einer Schicht (375K)

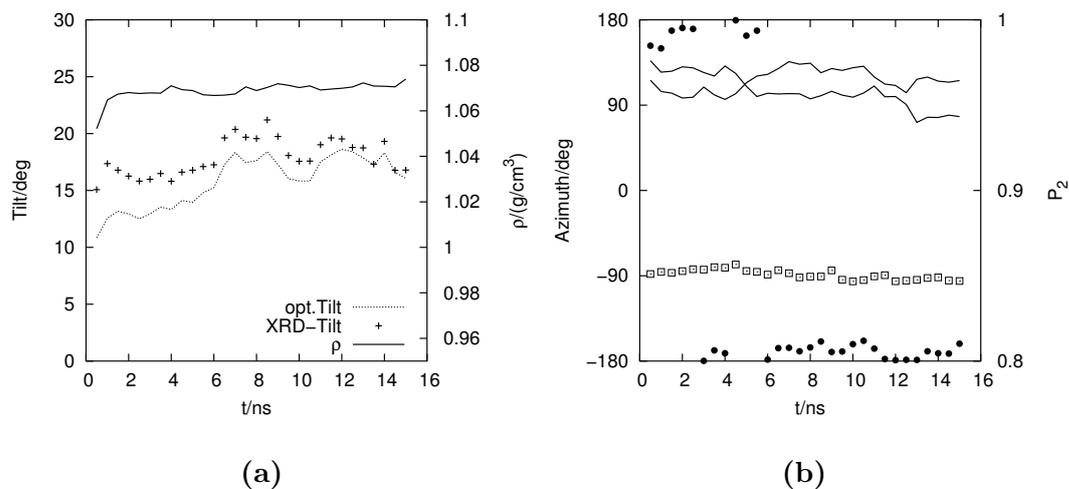
(b) Dichteprofile bei vier Schichten (375K)

**Abbildung C.1:** Beiträge verschiedener Molekülfragmente zum Gesamtdichteprofil in den FSF-Simulationen (fett). Oben: Dichteverteilung der Biphénylfragmente. Mitte: achirale Alkylketten. Unten: chirale Alkylketten. Es wird in Beiträge aus top- und down-orientierten Molekülen unterschieden; der Überlapp des Biphénylsystems ist praktisch vollständig.



## D Systeme mit periodischer Schichtstruktur (Bulk)

### D.1 Synklinische Tieftemperaturphasen



**Abbildung D.1:** Simulation eines periodischen 2-Schichtsystems bei 350 K. Abb.(a) zeigt den mittleren Gesamttilt der Moleküle (XRD-Tilt) und den Tilt des Cores (opt.Tilt) gemittelt über beide Schichten sowie die Massendichte. Abb.(b) zeigt die Richtung des Tilts der einzelnen Schichten (Azimuth, Symbole) und den Ordnungsparameter  $P_2$  jeder Schicht (Linien). Als Startkonfiguration dient eine artifizielle Kristallstruktur mit geringer Dichte, daher steigt die Dichte zu Anfang.

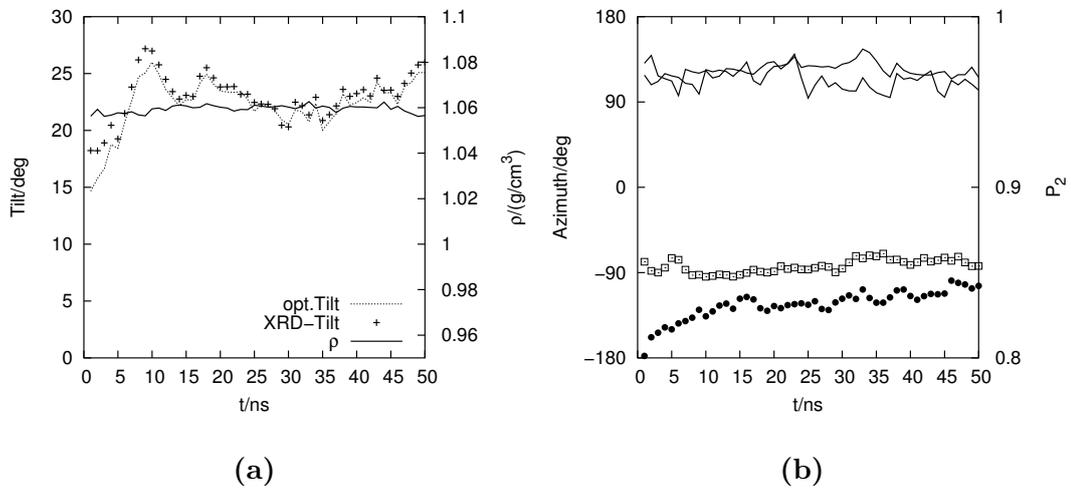


Abbildung D.2: Simulation SmX' als Fortsetzung der Simulation in Abb. D.1 bei 375 K.

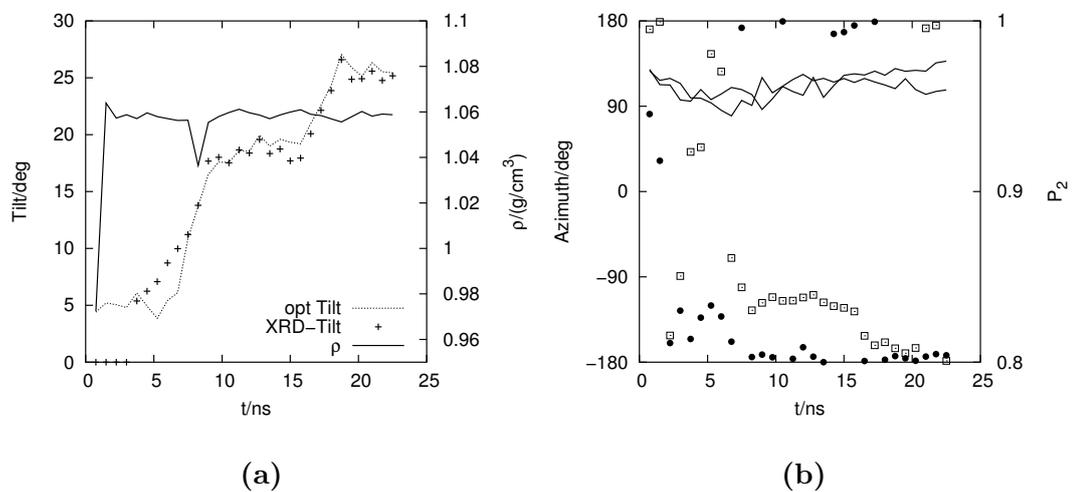
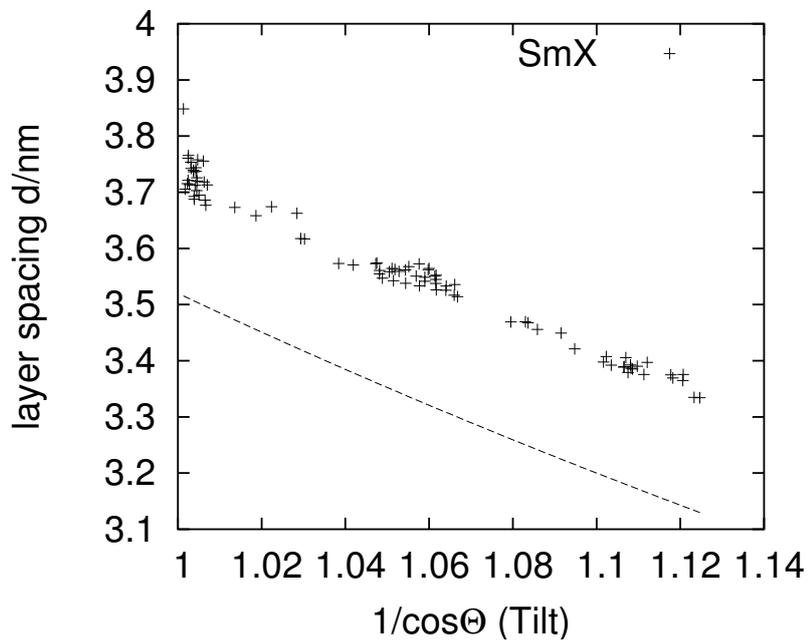
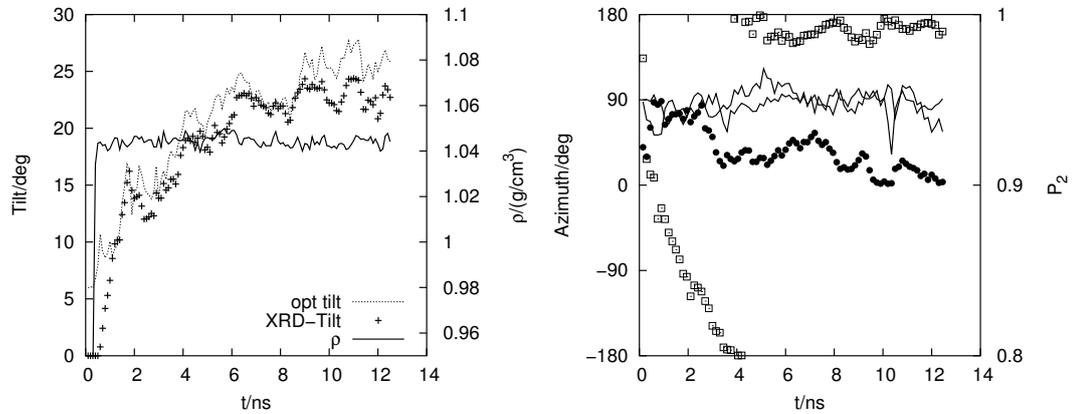


Abbildung D.3: Simulation SmX bei 375 K ausgehend von einer equilibrierten FSF-Simulation bei 375 K (Abb. B.1). Die kurzzeitige Dichteänderung geht auf eine gezielt herbeigeführte Temperaturerhöhung zurück.

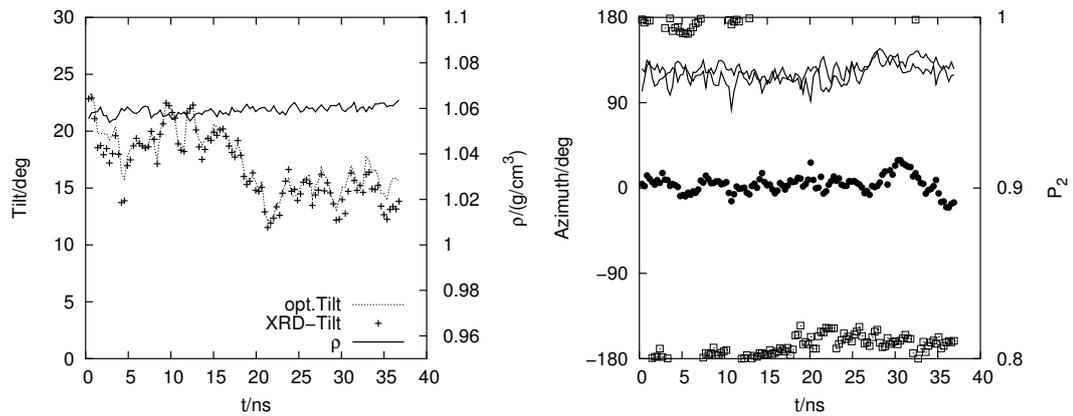


**Abbildung D.4:** Schichtabstand und Tiltwinkel der Simulation SmX ergeben passend gegeneinander aufgetragen und extrapoliert gegen  $\cos(\theta) = 1$  den Schichtabstand der orthogonalen Phase (Kreuze). Der Verlauf ausgehend vom experimentellen Schichtabstand von 3.52 nm ist ebenfalls eingetragen [42].

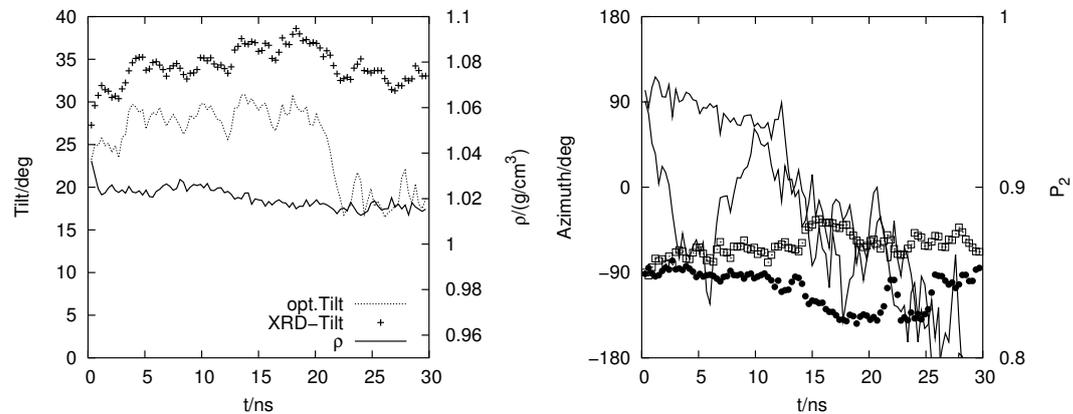
## D.2 SmC<sub>A</sub> und SmC



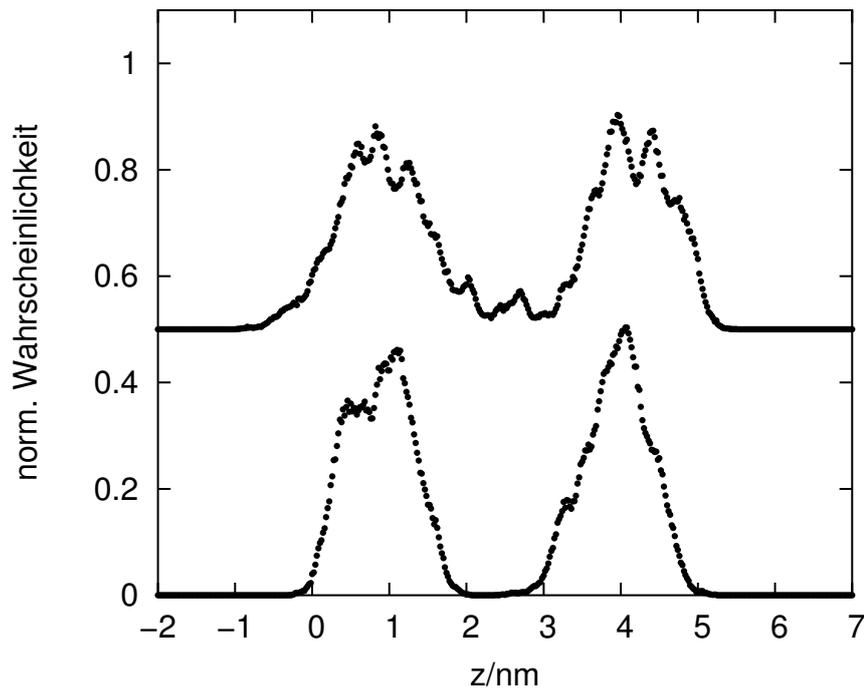
**Abbildung D.5:** Simulation SmC<sub>A</sub>(400K). Entwicklung einer antiklinischen Phase bei 400 K ausgehend von einer equilibrierten FSF-Simulation bei 375 K.



**Abbildung D.6:** Simulation SmC<sub>A</sub>(375K). Fortsetzung der Simulation SmC<sub>A</sub>(400K) (Abb. D.5) bei 375 K.



**Abbildung D.7:** Simulation SmC(400K). Fortsetzung der Simulation SmX bei 400 K. In dieser Simulation dominiert der XRD-Tilt über den optischen Tilt. Die Simulation zeigt kein Anzeichen einer Equilibrierung, die Schichtstruktur zerfällt.

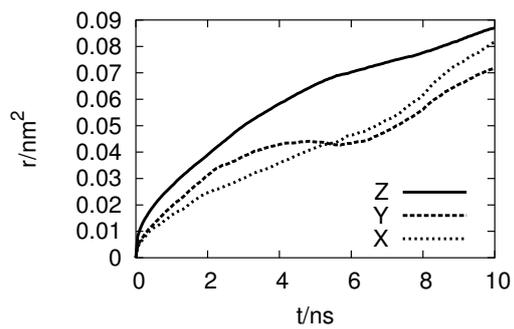


**Abbildung D.8:** Verteilung der Schwerpunktskoordinaten der Simulation SmC(400K). Den Verteilungen liegen jeweils 2 ns zu Beginn und am Ende Simulationslaufs zu Grunde. Am Ende (oben) erkennt man eine Population des Schichtzwischenraums.

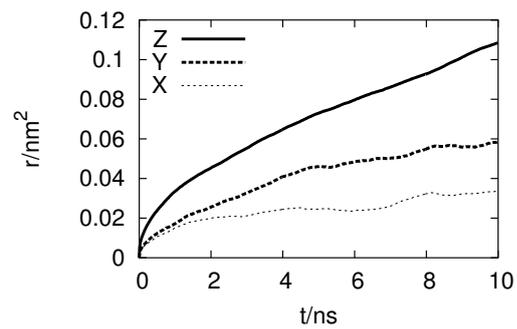


## E Dynamik

### E.1 Diffusion

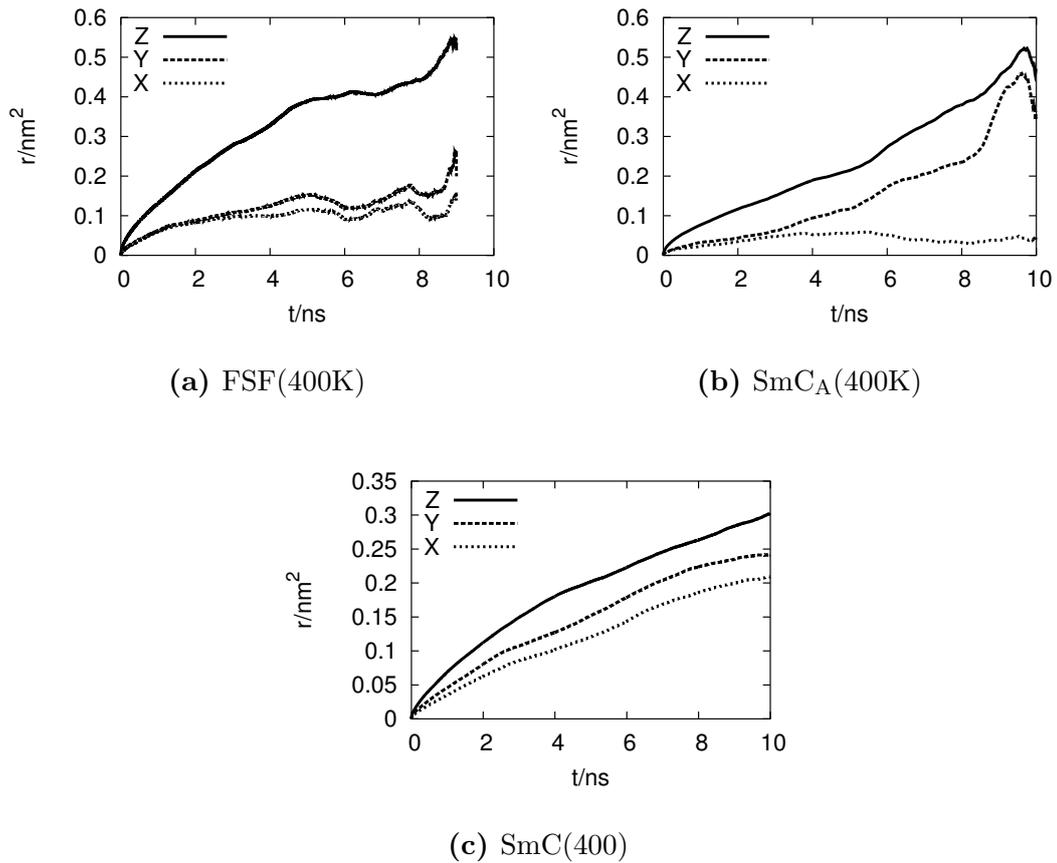


(a) SmX'(375K)



(b) SmC<sub>A</sub>(375K)

**Abbildung E.1:** Anisotropie der mittleren quadratischen Verschiebung bei 375 K in synklinischer (SmX') und antiklinischer Geometrie (SmC<sub>A</sub>). X: Tiltrichtung, Y: senkrecht zu X, Z: Richtung der Schichtnormalen



**Abbildung E.2:** Anisotropie der mittleren quadratischen Verschiebung bei 400 K in synklinischer (SmC), antiklinischer (SmC<sub>A</sub>) und orthogonaler Geometrie (FSF). X: Tiltrichtung, Y: senkrecht zu X, Z: Richtung der Schichtnormalen

## E.2 Reorientierung

Simulation	C2-H(1)	C2-H(2)	C2-H(3)	C2-H(4)	C2-H(5)	C2-H(6)
			$\tau_1/\text{ns}$			
SmCA(375K)	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004
SmX'(375K)	0.006	0.005	0.006	0.006	0.005	
SmC(400K)	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
FSF(400K)	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002
			$\tau_2/\text{ns}$			
SmCA(375K)	0.12	0.11	0.09	0.08	0.09	0.09
SmX'(375K)	0.22	0.21	0.14	0.17	0.14	
SmC(400K)	0.22	0.24	0.12	0.13	0.09	0.09
FSF(400K)	0.08	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04
			$\tau_3/\text{ns}$			
SmCA(375K)	6.4	6.4	7.9	7.3	5.4	6.1
SmX'(375K)	8.6	11	5.9	5.6	4.8	
SmC(400K)	3.0	4.0	2.3	2.2	1.8	1.8
FSF(400K)	8.4	8.2	8.5	6.5	6.6	5.6
			$a_1$			
SmCA(375K)	0.54	0.64	0.74	0.74	0.76	0.81
SmX'(375K)	0.60	0.68	0.81	0.84	0.84	0.84
SmC(400K)	0.70	0.71	0.74	0.76	0.75	0.82
FSF(400K)	0.53	0.45	0.57	0.55	0.61	0.64
			$a_2$			
SmCA(375K)	0.17	0.17	0.16	0.16	0.15	0.12
SmX'(375K)	0.13	0.11	0.10	0.09	0.10	.10
SmC(400K)	0.14	0.11	0.08	0.07	0.07	0.05
FSF(400K)	0.24	0.25	0.19	0.16	0.15	0.12
			$a_3$			
SmCA(375K)	0.29	0.19	0.10	0.10	0.09	0.07
SmX'(375K)	0.27	0.21	0.09	0.07	0.06	0.09
SmC(400K)	0.16	0.18	0.18	0.17	0.16	0.13
FSF(400K)	0.23	0.30	0.24	0.29	0.24	0.24

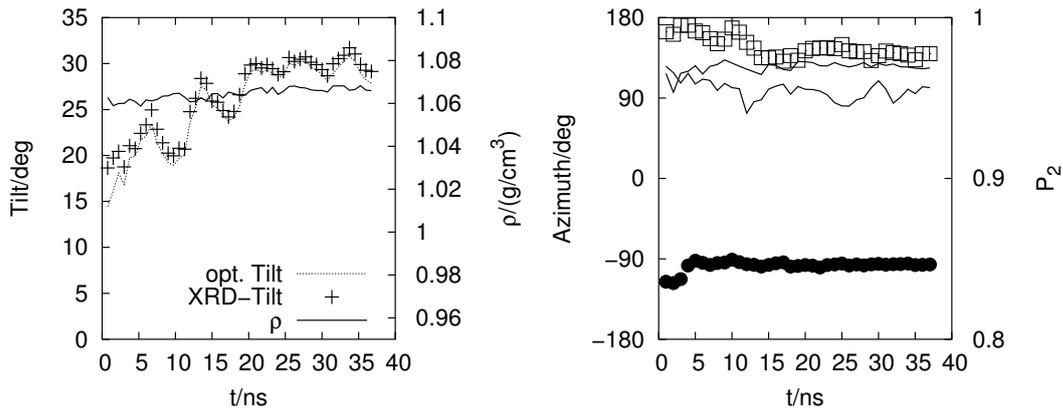
**Tabelle E.1:** Fitparameter der Umorientierungskorrelationsfunktionen (Abb. 6.9) der CH-Bindungen in der *achiralen* Alkylkette nach Gl. (6.9). Dargestellt ist die Auswertung von vier Simulationen.

Simulation	CT-HC(1)	C2-H(2)	C2-H(3)	C2-H(4)	C2-H(5)	C2-H(6)
			$\tau_1/\text{ns}$			
SmCA(375K)	0.003	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003
SmX'(375K)	0.009	0.007	0.006	0.006	0.005	0.004
SmC(400K)	0.003	0.002	0.003	0.004	0.003	0.002
FSF(400K)	0.002	0.007	0.006	0.004	0.003	0.001
			$\tau_2/\text{ns}$			
SmCA(375K)	0.25	0.22	0.21	0.17	0.11	0.09
SmX'(375K)	1.5	0.35	0.35	0.22	0.21	0.23
SmC(400K)	0.28	0.25	0.38	0.22	0.10	0.05
FSF(400K)	0.17	0.19	0.18	0.11	0.05	0.02
			$\tau_3/\text{ns}$			
SmCA(375K)	6.6	6.4	6.4	6.8	5.9	6.7
SmX'(375K)	11	6.2	6.4	6.5	7.6	7.8
SmC(400K)	3.6	2.0	4.0	3.6	3.5	3.2
FSF(400K)	4.1	6.6	6.6	6.0	5.7	4.8
			$a_1$			
SmCA(375K)	0.49	0.61	0.62	0.65	0.78	0.87
SmX'(375K)	0.41	0.64	0.66	0.70	0.83	0.90
SmC(400K)	0.32	0.26	0.34	0.61	0.79	0.81
FSF(400K)	0.58	0.63	0.65	0.69	0.74	0.67
			$a_2$			
SmCA(375K)	0.16	0.17	0.16	0.16	0.11	0.08
SmX'(375K)	0.20	0.16	0.15	0.14	0.08	0.04
SmC(400K)	0.31	0.48	0.32	0.16	0.07	0.04
FSF(400K)	0.20	0.20	0.19	0.14	0.09	0.04
			$a_3$			
SmCA(375K)	0.35	0.22	0.22	0.19	0.11	0.05
SmX'(375K)	0.39	0.20	0.19	0.16	0.09	0.04
SmC(400K)	0.37	0.28	0.34	0.23	0.14	0.15
FSF(400K)	0.22	0.17	0.16	0.17	0.17	0.29

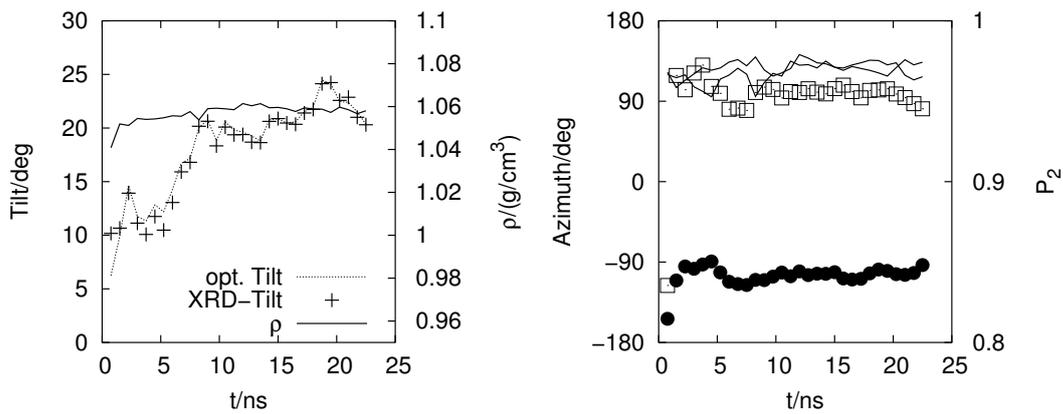
**Tabelle E.2:** Fitparameter der Umorientierungskorrelationsfunktionen (Abb. 6.10) der CH-Bindungen in der *chiralen* Alkylkette nach Gl. (6.9). Mit CT ist das chirale C-Atom bezeichnet. Dargestellt ist die Auswertung von vier Simulationen.

# F Polare Eigenschaften und Struktur

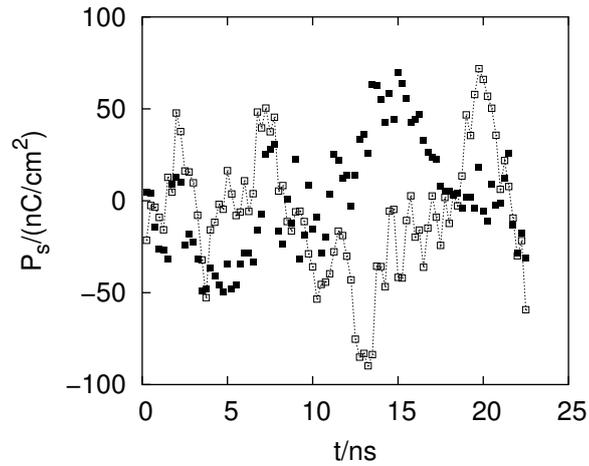
## F.1 Charakterisierung der beiden Enantiomere



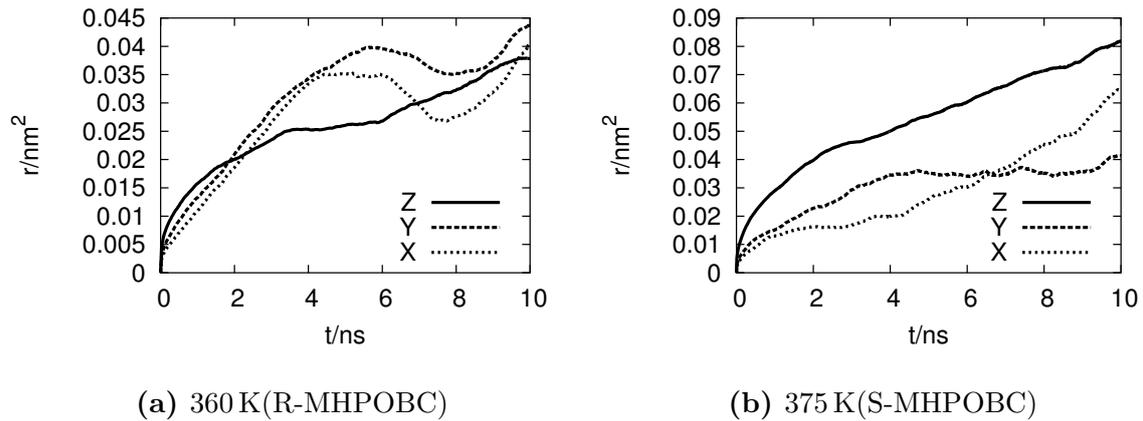
**Abbildung F.1:** Simulation von R-MHPOBC bei 360 K. Abb.(a) zeigt den mittleren Gesamttilt der Moleküle (XRD-Tilt) und den Tilt des Cores (opt.Tilt) gemittelt über beide Schichten sowie die Massendichte. Abb.(b) zeigt die Richtung des Tilts der einzelnen Schichten (Azimuth, Symbole) und den Ordnungsparameter  $P_2$  jeder Schicht (Linien). Als Startkonfiguration dient eine artifizielle Kristallstruktur. Die ersten 0,75 ns der Simulation sind nicht dargestellt.



**Abbildung F.2:** Simulation von S-MHPOBC bei 375 K.

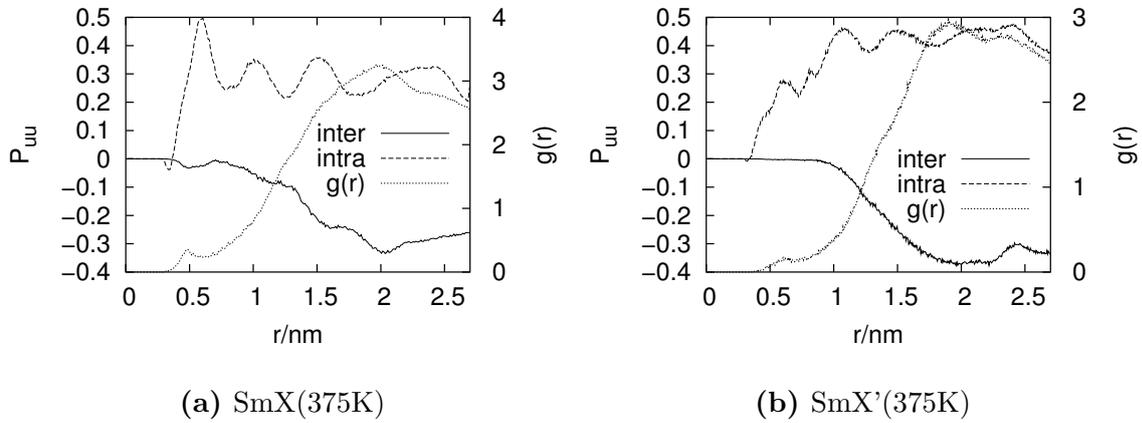


**Abbildung F.3:** Verlauf von  $P_s$  in beiden Schichten in der synklinischen Simulation SmX bei 375 K.

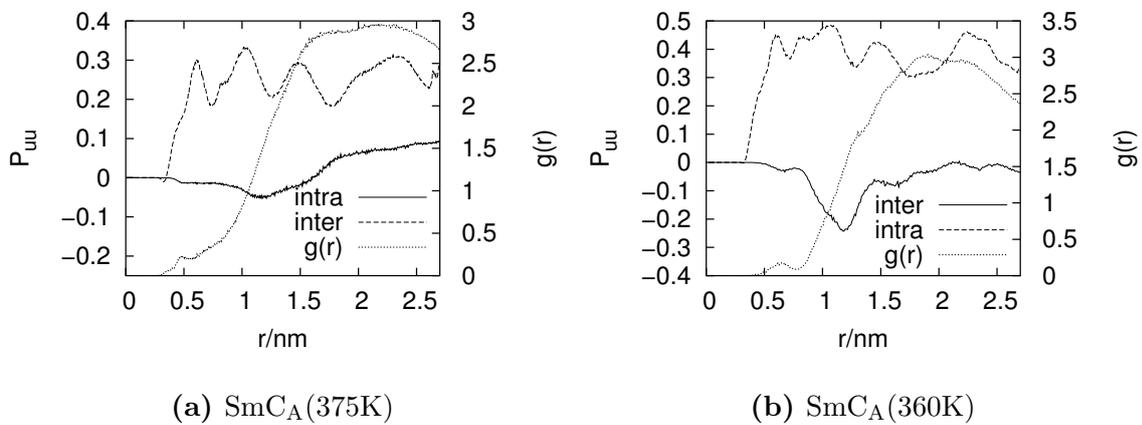


**Abbildung F.4:** Charakterisierung der translatorischen Dynamik der Simulationen bei (a) 360 K (R-MHPOBC) und (b) 375 K (S-MHPOBC) in Form der mittleren quadratischen Verschiebung. Für  $D_X$ ,  $D_Y$  und  $D_Z$  findet man bei (a)  $3.9$ ,  $3.7$  und  $1.8 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  und bei (b)  $1.0$ ,  $3.1$  und  $2.6 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ . X: Tiltrichtung, Y: senkrecht zu X, Z: Richtung der Schichtnormalen

## F.2 Orientierungskorrelation

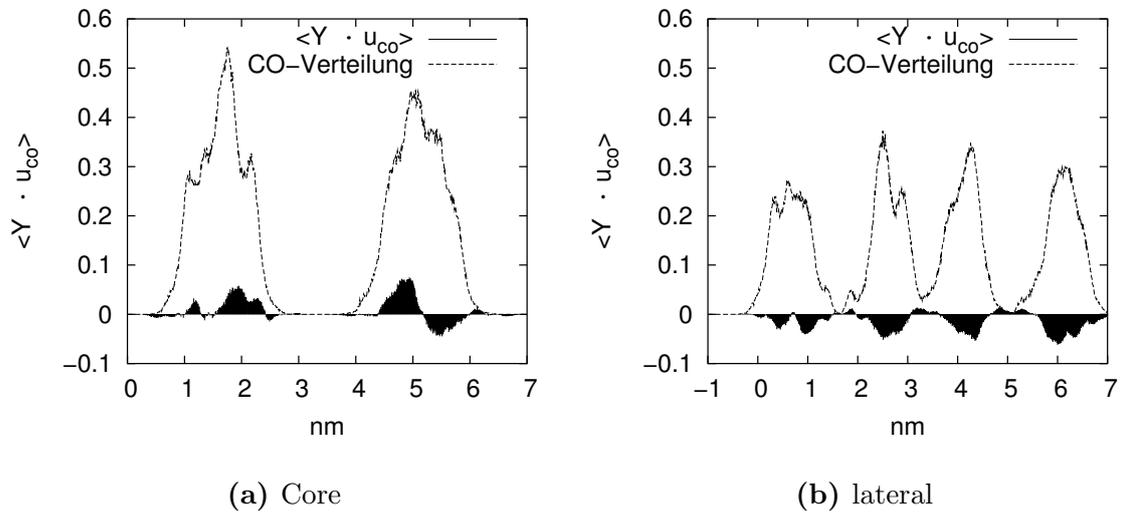


**Abbildung F.5:** Orientierungskorrelationsfunktionen der lateralen CO-Gruppe der synklinischen Tieftemperaturphasen. Es werden Paare innerhalb einer Schicht (intra) und aus unterschiedlichen Schichten (inter) unterschieden. Außerdem ist das  $g(r)$  von CO-Gruppen unterschiedlicher Schichten dargestellt.

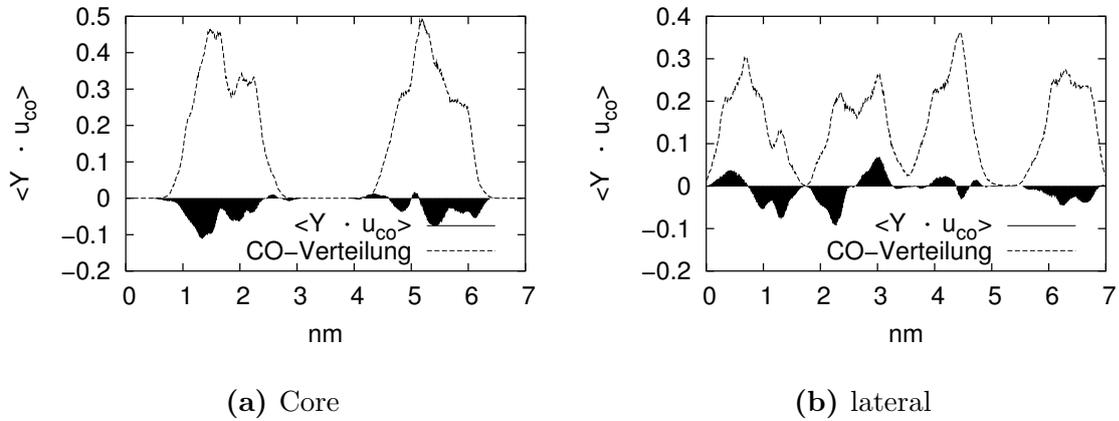


**Abbildung F.6:** Orientierungskorrelationsfunktionen der lateralen CO-Gruppe der antiklinischen Phasen (vgl. Abb. F.5)

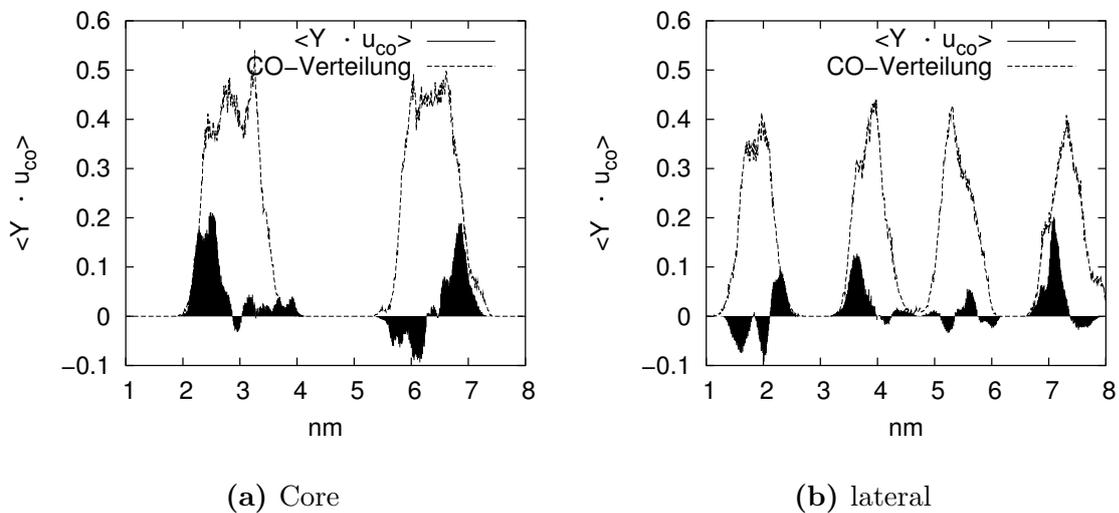
### F.3 Profile der Polarisation



**Abbildung F.7:** Projektionen  $\langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z)$  der Core-Carbonylgruppen und lateralen Carbonylgruppen der Simulation SmC<sub>A</sub> bei 400 K. (a) Beitrag der CO-Gruppen im Core. Nur die linke Schicht zeigt netto einen schwachen polaren Effekt. Zusätzlich dargestellt ist die normierte Verteilung der Schwerpunkte. (b) Beitrag der lateralen CO-Gruppen zusammen mit ihrer Verteilung. In der linken Schicht wird ihr Beitrag von inneren CO-Gruppe unter (a) aufgehoben.

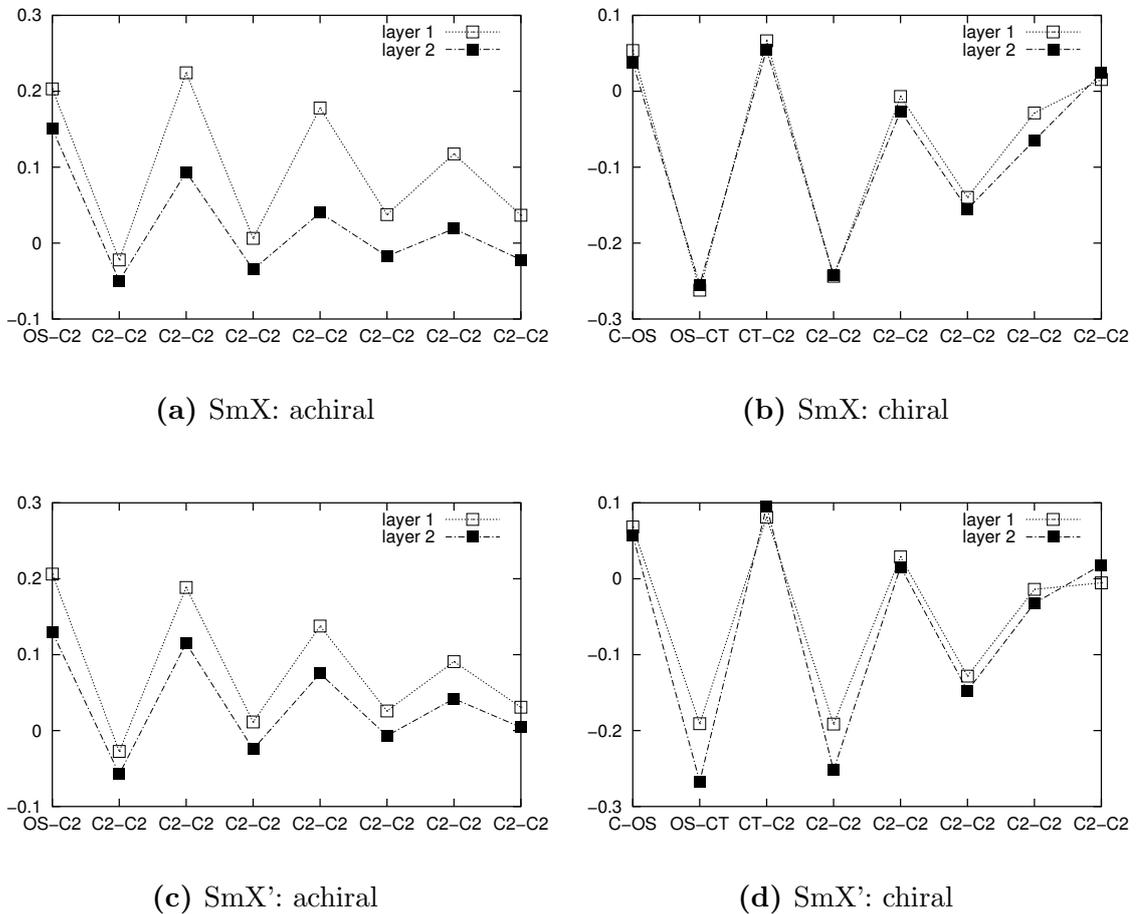


**Abbildung F.8:** Projektionen  $\langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z)$  der Core-Carbonylgruppen und lateralen Carbonylgruppen der Simulation  $\text{SmC}_A(375\text{K})$  (a) Beide Schichten zeigen einen in etwa gleichen schwachen, negativen polaren Effekt. (b) Die lateralen CO-Gruppen zeigen kein einheitliches Bild.

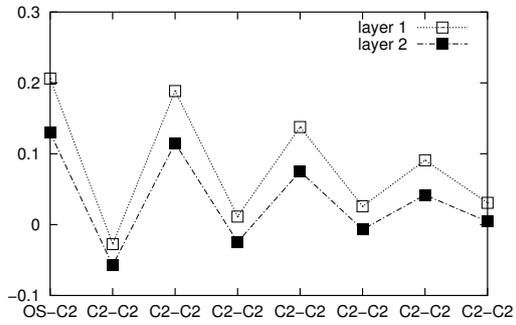


**Abbildung F.9:** Projektionen  $\langle \mathbf{Y} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z)$  der Core-Carbonylgruppen und lateralen Carbonylgruppen der Simulation  $\text{SmC}_A(375\text{K,S})$ . (a) Beide Schichten zeigen einen starken polaren Effekt, allerdings mit unterschiedlichem Vorzeichen. (b) In beiden Schichten liegt ein starker polarer Effekt mit positivem Vorzeichen vor.

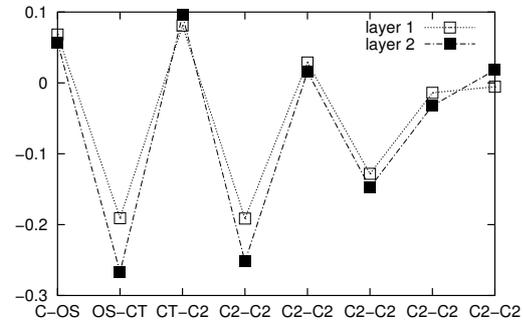
## F.4 Polare Bindungsordnung



**Abbildung F.10:** Polare Ordnung der Bindungen der chiralen und achiralen Alkylkette im System SmX (a,b) und System SmX' (c,d). Es wird zwischen den beiden Schichten unterschieden. (a,c) Die achirale Kette zeigt bis zu ihrem Ende einen starken Odd-even-Effekt. Die polare Bindung OS-C2 zeigt deutlich eine positive polare Ordnung. (b,d) Die endständigen Bindungen der chiralen Kette zeigen keine Ordnung mehr. Die übrigen Bindungen zeigen wechselweise keine bzw. eine negative polare Ordnung.

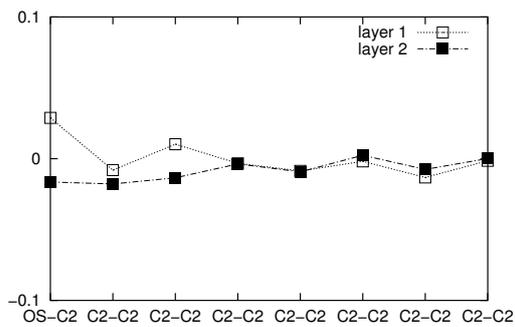


(a) achiral

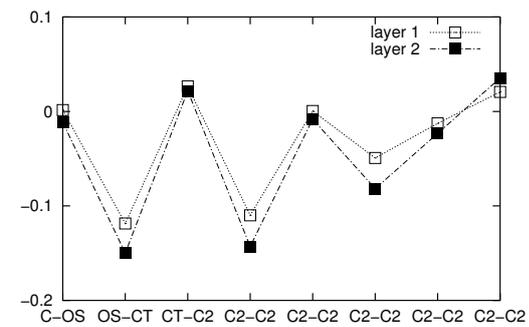


(b) chiral

Abbildung F.11: Polare Ordnung der Alkylketten im System  $\text{SmC}_A(375\text{ K})$



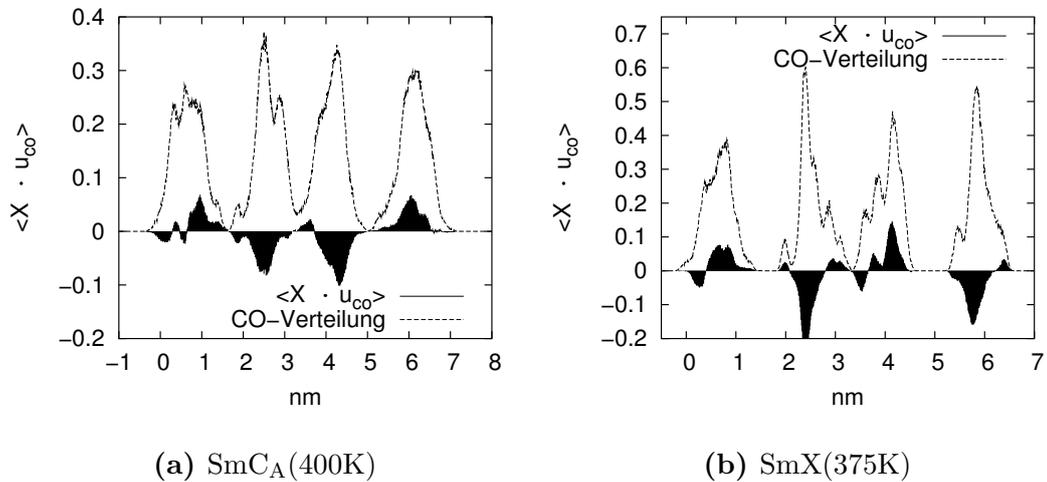
(a) achiral



(b) chiral

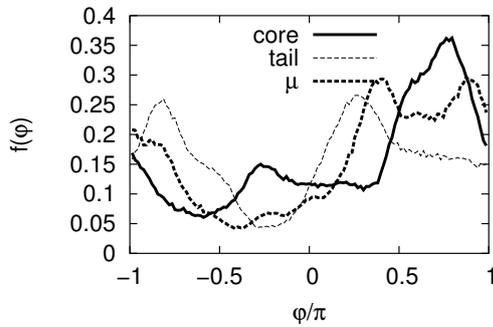
Abbildung F.12: Polare Ordnung der Alkylketten in einem vergrößerten System bei 360K

## F.5 Polarisation in der Tiltebene

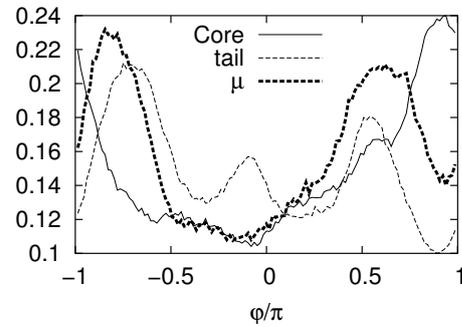


**Abbildung F.13:** Profil  $\langle \mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_{\text{CO}} \rangle (z)$  der CO-Bindungsvektoren der chiralen Alkylkette in Simulationen unterschiedlicher Klinizität (vgl. Abb. 7.16). (a) Im System SmC<sub>A</sub> bei 400 K stehen die CO-Gruppen in den beiden Schichten parallel zueinander; genau zwischen den Schichten treten vereinzelt Spezies auf, die antiparallel zu den anderen stehen. (b) In der Simulation SmX bei 375 K (synklinisch) stehen die CO-Gruppen antiparallel zueinander. Ihre Verteilung zeigt zwischen den Schichten einen Nulldurchgang.

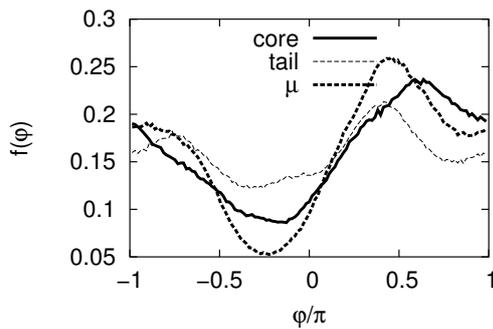
## F.6 Orientierungsverteilung im Koordinatensystem des Schichtdirektors



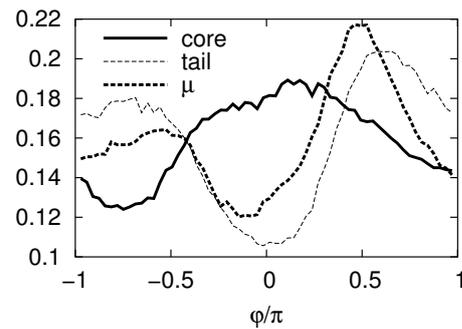
(a) SmX(375K)



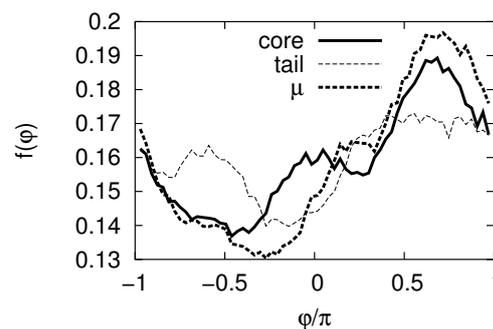
(b) SmX'(375K)



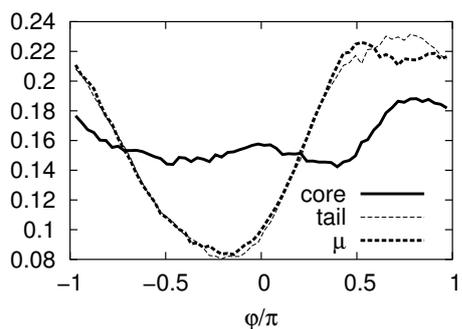
(c) SmC<sub>A</sub>(375K)



(d) SmC<sub>A</sub>(400K)



(e) FSF(375K)



(f) SmC(400K)

**Abbildung F.14:** Orientierungsverteilungen im Koordinatensystem definiert durch den jeweiligen Schichtdirektor. Diese dienen zur Ermittlung der Beiträge der einzelnen CO-Bindungen zu  $P_s$ . Auch die so ermittelte Verteilung des molekularen Dipolmoments ist eingetragen. Die Verteilungen sind normiert.



## Literaturverzeichnis

- [1] DEGENNES, P.G. und J. PROST: *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Press, 1993. [7](#)
- [2] SMONDYREV, A.M. und M.L. BERKOWITZ: *Molecular dynamics simulation of fluorination effects on a phospholipid bilayer*. J.Chem.Phys., 111:9864–9870, 1999. [7](#), [71](#)
- [3] SCHMELTER, R. und A. GEIGER: *MD–Simulation of a Phospholipid Bilayer*. In: KRAUSE, E. und W. JÄGER (Herausgeber): *Transactions of the High Performance Computing in Science and Engineering*. Springer, 1999. [7](#)
- [4] PASINI, P. und C. ZANNONI (Herausgeber): *Advances in the Computer Simulations of Liquid Crystals*, Band 545 der Reihe NATO ASI. Kluwer, 2000. [7](#), [50](#)
- [5] ZANNONI, C.: *Molecular design and computer simulations of novel mesophases*. J.Mat.Chem., 11:2637–2646, 2001. [7](#)
- [6] GAY, J. G. und B. J. BERNE: *Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential*. J. Chem. Phys., 74:3316, 1981. [7](#)
- [7] GLASER, M.A., R. MALZBENDER, N.A. CLARK und D.M. WALBA: *Atomic–detail simulation studies of smectic liquid crystals*. Molecular Simulation, 14:343–360, 1995. [7](#), [8](#), [41](#)
- [8] PICKEN, S. J., W. F. VAN GUNSTEREN, P. T. VAN DULJEN und W. H DE JEU: *A molecular dynamics study of the nematic phase of 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl*. Liq. Cryst., 6:357, 1989. [7](#), [8](#)
- [9] KOMOLKIN, A. und A. MALINIAK: *Local structure in anisotropic systems determined by molecular dynamics simulation. Application to a nematic liquid crystal*. Molec. Phys., 84:1227, 1995. [7](#), [8](#)
- [10] KOMOLKIN, A., A. LAAKSONEN und A. MALINIAK: *Molecular dynamics simulation of a nematic liquid crystal*. J. Chem. Phys., 101:4103, 1994. [7](#), [8](#)
- [11] WILSON, M.R.: *Molecular dynamics simulations of flexible liquid crystal molecules using Gay-Berne/Lennard-Jones model*. J. Chem. Phys., 107(20):8654–8663, 1997. [7](#), [8](#)

- [12] WILSON, M. R. und M.P. ALLEN: *Structure of trans-4-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)cyclohexylcarbonitrile (CCH5) in the isotropic and nematic phases: a computer simulation study.* Liq. Cryst., 12:157, 1992. [7](#), [8](#)
- [13] KRÖMER, G., D. PASCHEK und A. GEIGER: *Molecular dynamics simulation study of isotropic and nematic PCH-5.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 97:1188, 1993. [7](#)
- [14] HAUPTMANN, S., T. MOSELL, S. REILING und J. BRICKMAN: *Molecular dynamics simulations of the bulk phase of 4-cyano-4'-n-pentyloxybiphenyl.* Chem. Phys., 208:57–71, 1996. [7](#)
- [15] YAKOVENKO, S. YE., A. A. MURAVSKI, G. KRÖMER und A. GEIGER: *Molecular orientational motion in PCH5: computer simulations and models.* Mol. Phys., 86:1099–1121, 1995. [7](#)
- [16] PASCHEK, D., S.Y. YAKOVENKO, A. MURAVSKI und A. GEIGER: *Atomistic modelling of ferroelectric liquid crystals.* Ferroelectrics, 212:45–53, 1998. [7](#), [8](#)
- [17] GLASER, M.A., N.A. CLARK, E. GARCIA und D.M. WALBA: *Quantum Chemistry Based Force Fields for Soft Matter.* Mol. Phys. Rep., 10:26–47, 1995. [8](#), [41](#)
- [18] JANG, W.G., M.A. GLASER, C.S. PARK, K.H. KIM, Y. LANSAC und N.A. CLARK: *Evidence from infrared dichroism, x-ray diffraction, and atomistic computer simulation for a „zig-zag“ molecular shape in tilted smectic liquid crystal phases.* Phys.Rev.E, 64:1–12, 2001. [8](#), [59](#), [69](#), [70](#)
- [19] MEYER, R.B., L. LIEBERT, L. STRZELECKI und P. KELLER: *Ferroelectric Liquid Crystals.* J.Phys. (lettres), 36:L69–L71, 1975. [8](#), [12](#), [13](#), [14](#)
- [20] GOODBY, J.W.: *Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals I*, Band 2A, Kapitel I-1, Phase structures of Calamitic Liquid Crystals, Seiten 3–21. Wiley VCH, 1998. [10](#)
- [21] HUANG, C.C: *Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals I*, Band 2A, Kapitel V-2, Physical Properties of Non Chiral Smectic Liquid Crystals, Seiten 441–467. Wiley VCH, 1998. [9](#)
- [22] LAGERWALL, S.T.: *Handbook of Liquid Crystals*, Band 2B, Kapitel 2, Seiten 515–660. Wiley VCH, 1998. [11](#)
- [23] RATNA, B.R., R. SHASHIDHAR, G.G. NAIR, S.K. PRASAD, C. BAHR und G. HEPPKE: *Evidence for a first order smectic A - smectic C\* transition and its approach to tricritical behavior.* Phys.Rev.A, 37:1824, 1988. [10](#)

- 
- [24] GOODBY, J.W., E. CHIN, T.M. LESLIE, J.M. LESLIE und J.S. PATEL: *Helical twisting sense and spontaneous polarisation in ferroelectric smectic liquid crystals I*. J. Am. Chem. Soc., 108:4729, 1986. [12](#)
- [25] GOODBY, J.W. und E. CHIN: *Helical twisting sense and spontaneous polarisation in ferroelectric smectic liquid crystals II*. J. Am. Chem. Soc., 108:4736, 1986. [12](#)
- [26] WALBA, D.M., S.C. SLATER, W.N. THURMES, N.A. CLARK, M.A. HANDSCHY und F. SUPON: *Design and synthesis of a new ferroelectric liquid crystal family. Liquid crystals containing a nonracemic 2-Alkyl-1-propoxy unit*. J. Am. Chem. Soc., 108:5210, 1986. [12](#)
- [27] BARTOLINO, R., J. DOUCET und G. DURAND: *Molecular tilt in the smectic c phase: A zigzag model*. Ann.Phys. (Paris), 3:389, 1978. [13](#), [57](#)
- [28] URBANC, B. und B. ZEKS: *Microscopic model of the sponaneous polarization in ferroelectric liquid crystals*. Liquid Crystals, 5:1075–1082, 1989. [13](#), [98](#)
- [29] McMILLAN, W.L.: *Simple Molecular Theory of the Smectic C Phase*. Phys.Rev.A, 8:1921–1929, 1973. [13](#)
- [30] SAUPE, A.: *On molecular structure and physical properties of thermotropic liquid crystals*. Mol.Cryst.Liq.Cryst., 7:59–74, 1969. [14](#)
- [31] CLARK, N.A. und LAGERWALL S.T.: *Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals*. Appl. Phys. Lett., 36:899–901, 1980. [14](#)
- [32] CHANDANI, A.D.L., Y. OUCHI, TAKEZOE.H., A. FUKUDA, K. TERASHIMA, K. FURUKAWA und A. KISHI: *Novel Phases Exhibiting Tristable Switching*. Jpn.J.Appl.Phys., 28:L1261–L1264, 1989. [14](#)
- [33] NISHIYAMA, I. und J.W. GOODBY: *A Non-chiral Swallow-tailed Liquid Crystal exhibiting a Smectic C Phase that has an Antiferroelectric Structure*. J. Mater. Chem., 2:1015–1023, 1992. [15](#), [16](#)
- [34] SKARABOT, M., M. CEPIC, R. HEPPKE G. ZEKS, B. BLINC, A.V. KITYK und I. MUSEVIC: *Birefringence and tilt angle in the antiferroelectric, ferroelectric, and intermediate phases of chiral smectic liquid crystals*. Phys. Rev. E, 58:575–584, 1998. [15](#), [58](#)
- [35] FUKUDA, A., Y. TAKANISHI, T ISOZAKI, K. ISHIKAWA, K. ISHIKAWA und H. TAKEZOE: *Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals*. J. Mater. Chem., 4:997–1016, 1994. [15](#)
- [36] SUZUKI, Y., O. NONAKA, Y. KOIDE, N. OKABE, T. HAGIWARA, I. KAWAMURA, N. YAMAMAOTO, Y YAMADA und T. KITAZUME: *On the Appearance of Antiferroelectricity: The Effect of Polarization and Conjugation in Antiferroelectric Liquid Crystals*. Ferroelectrics, 147:109–119, 1993. [15](#)

- [37] OUCHI, Y., Y. YOSHIOKA, H. ISHII, K. SEKI, N. KITAMURA, M. AND NOYORI, Y. TAKANISHI und I. NISHIYAMA: *Effect of Terminal Branching Structure of Some Liquid-crystalline Biphenyl Carboxylates on the Stability of the Antiferroelectric Phase*. J.Mater.Chem., 5:2297–2304, 1995. [15](#), [16](#), [58](#)
- [38] KITZEROW, H.-S.: *Chirality in Liquid Crystals*. Springer, 2001. [16](#), [17](#), [98](#), [104](#)
- [39] TAKANISHI, Y., K. HIRAOKA, V.K. AGRAWAL, H. TAKEZOE, A. FUKUDA und M. MATSHUSHITA: *Stability of Antiferroelectricity and Cause for its Appearance in SmC<sub>α</sub>\* and SmC<sub>A</sub>\* Phases of a Chiral liquid Crystal, MHPOBC*. Jpn.J.Appl.Phys., 30:2023–2027, 1991. [16](#), [118](#)
- [40] BRAND, H.R., P.E. CLADIS und H. PLEINER: *Symmetry and Defects in the C<sub>M</sub>-Phase of Polymeric Liquid Crystals*. Macromolecules, 25:7223–7226, 1992. [17](#), [98](#)
- [41] MIYACHI, J., J. MATSUSHIMA, Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, TAKEZOE.H. und A. FUKUDA: *Spontaneous polarization parallel to the tilt plane in the antiferroelectric chiral SmC<sub>A</sub> phase of liquid crystals as observed by polarized infrared spectroscopy*. Phys. Rev. B, 52:R2153–R2156, 1995. [17](#), [98](#), [108](#), [110](#)
- [42] HORI, K. und K. ENDO: *Crystal Structure and Polymorphism of Antiferroelectric Mesogen, 4-[(S)-1-Methylheptyloxy carbonyl]-phenyl-4'-Octyloxybiphenyl-4-carboxylate (MHPOBC)*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 66:46–50, 1993. [17](#), [39](#), [43](#), [44](#), [45](#), [46](#), [56](#), [57](#), [63](#), [139](#)
- [43] TOKUMARU, K., B. JIN, S. YOSHIDA, T. YIOCHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. NAKAI und S. MIYAJIMA: *Molecular Rotation in an Antiferroelectric Liquid Crystal Studied by <sup>13</sup>C-Nuclear Magnetic Resonance*. Jpn.J.Appl.Phys., 38:147–150, 1999. [17](#), [89](#)
- [44] NAKAI, T., S. MIYAJIMA, Y. TAKANISHI, YOSHIDA.S. und FUKUDA.A.: *High-Resolution <sup>13</sup>C-NMR Study of an Antiferroelectric Liquid Crystal: Verification of the Bent Chain Structure*. J. Phys. Chem. B, 103:406–416, 1999. [17](#), [66](#), [67](#)
- [45] JIN, B., Z. LING, Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, M. KAKIMOTO und T. KITAZUME: *Obliquely projecting chiral alkyl chains and their precession around the long core axes in the SmA phase of an antiferroelectric liquid crystal*. Phys.Rev. E, 53:R4295–R4299, 1996. [17](#), [66](#)
- [46] SZABO, A. und N.S. OSTLUND: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., 1989. [19](#), [23](#)
- [47] FRISCH, M. J., G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, P. M. W. GILL, B. G. JOHNSON, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, T. KEITH, G. A. PETERSSON, J. A. MONTGOMERY, K. RAGHAVACHARI, M. A. AL-LAHAM, V. G. ZAKRZEWSKI,

- J. V. ORTIZ, J. B. FORESMAN, CIOSLOWSKI, STEFANOV J., B. B., A. NANA-YAKKARA, CHALLACOMBE, M. C. Y. PENG, P. Y. AYALA, WONG CHEN, W., ANDRES M. W., J. L., E. S. REPLOGLE, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, J. S. BINKLEY, D. J. DEFREES, J. BAKER, J. P. STEWART, M. HEAD-GORDON, C. GONZALEZ und J. A. POPLE: *Gaussian 94, Revision C.3*. Pittsburgh PA. 19
- [48] HEHRE, W.J., L. RADOM, P.V.R. SCHLEYER und J.A. POPLE: *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley-Interscience, 1986. 22
- [49] EIKELSCHULTE, F.: *Quantenmechanische Berechnungen und Molekular-dynamik-simulation des Flüssigkristalls 4-(trans-4'-pentyl-cyclohexyl)-benzonitril (PCH5)*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 2000. 23, 24, 39, 67, 88, 90
- [50] BERENS, P.H. und K.R. WILSON: *Molecular Mechanics with an Array Processor*. J.Comp.Chem., 4:313–332, 1983. 25
- [51] RAHMAN, A.: *Correlations in the Motion of Atoms in Liquide Argon*. Phys.Rev., 136, 1964. 26
- [52] VERLET, L.: *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamic properties of Lennard-Jones molecules*. Phys.Rev., 159:98–103, 1967. 26, 29
- [53] VERLET, L.: *Computer experiments on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions*. Phys.Rev., 165:201, 1968. 26
- [54] CHEATHAM, T.E, J.L MILLER, T. FOX, T.A. DARDEN und P.A. KOLLMAN: *Molecular dynamics simulation on solvated biomelecular systems: The particel mesh ewald method leads to stable trajectories of DNA, RNA and Proteins*. J. Am. Chem. Soc., 117:4193, 1995. 26
- [55] EWALD, P. P.: *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*. Ann. Phys., 64:253, 1921. 26
- [56] ESSMANN, U., L. PERERA, M. L. BERKOWITZ, T. A. DARDEN, H. LEE und L. G. PEDERSEN: *A smooth particle mesh Ewald method*. J. Chem. Phys., 103:8577, 1995. 28
- [57] DARDEN, T. A., D. YORK und L. PEDERSEN: *Particle mesh Ewald: An  $N \log(N)$  method for Ewald sums in large systems*. J. Chem. Phys., 98:10089, 1993. 28
- [58] PASCHEK, D.: *MOSCITO, A molecular simulation package, Vers.3.8*, <http://ganter.chemie.uni-dortmund.de/~pas/moscito.html>, 1999. 30, 33, 37

- [59] RYCKAERT, J.P., G. CICCOTTI und H.J.C. BERENDSEN: *Numerical integration of the cartesian equations of motions of system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes*. J.Comp.Phys., 23:327, 1977. 30
- [60] NOSE, S: *A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble*. Mol.Phys., 52:255–268, 1984. 31
- [61] HOVER, W.G.: *Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions*. Phys.Rev.A, 31:1695–1697, 1985. 31
- [62] PARRINELLO, M. und A. RAHMAN: *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method*. J.Appl.Phys., 52:7182–7190, 1981. 31
- [63] NOSE, S und M.L. KLEIN: *Constant pressure molecular dynamics for molecular systems*. Mol.Phys., 50:1055–1076, 1983. 31
- [64] BERENDSEN, H.J.C, J.P.M POSTMA, A DI NOLA und W.F.v GUNSTEREN: *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. J. Chem. Phys., 8(81):3684–3690, 1984. 31, 32
- [65] ALLEN, M.P. und D.J. TILDESLEY: *Computer simulations of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987. 32, 78, 79
- [66] MARTYNA, G.J., M.E. TUCKERMAN, D.J. TOBIAS und M.L. KLEIN: *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics*. Mol.Phys., 87:1117–1157, 1996. 32
- [67] SMITH, B., S. KARABORNI und J.I. SIEPMANN: *Computer simulations of vapor-liquid equilibria of n-alkanes*. J. Chem. Phys., 102(5):2126–2139, 1995. 35
- [68] JORGENSEN, W.L., D.S. MAXWELL und J. TIRADE-RIVES: *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*. J. Am. Chem. Soc., 118:11225–11236, 1996. 35, 38, 70
- [69] BAYLY, C.I., P. CIEPLAK, W.D CORNELL und P.A. KOLLMAN: *A Well-Behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model*. J. Phys. Chem., 97(40):10269–10280, 1993. 36
- [70] CORNELL, W., P. CIEPLAK, C. BAYLY, I. GOULD, K. MERZ, D. FERGUSON, T. SPELLMEYER, D. ADN FOX, J. CALDWELL und P.A. KOLLMAN: *AMBER 4.1, A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules*. J. Am. Chem. Soc, 117:5179–5197, 1995. 36, 37
- [71] CIEPLAK, P., W. CORNELL, C. BAYLY und P.A. KOLLMAN: *Application of the Multimolecule and Multiconformational RESP Methodology to Biopolymers: Charge Derivation of DNA, RNA an Proteins*. J.Comp.Chem., 16:1357–1377, 1995. 37

- [72] CORNELL, W.D., P. CIEPLAK, C.I. BAYLY und A. KOLLMAN: *Application of RESP charges to calculate conformational energies, hydrogen bond energies, and free energies of solvation*. J. Am. Chem. Soc., 115:9620–9631, 1993. 37, 41
- [73] GARCIA, E., M.A. GLASER, N.A. CLARK und D.M. WALBA: *HFF: a force field for liquid crystal molecules*. J. Mol. Struct., 464:39–48, 1999. 39
- [74] LENSTRA, ATH., C. VANALSENOY, K. VERHULSK und H.J. GREISE: *Solids modeled by crystal field ab-initio methods 5. The phase transitions in biphenyl from a molecular point of view*. Acta Chryst. B, 50:96–106, 1994. 41
- [75] CHEN, B., M.G. MARTIN und J.I. SIEPMANN: *Thermodynamic properties of the Williams, OPLS-AA and MMFF94 All-Atom force fields for normal alkanes*. J.Phys.Chem.B, 102:2578–2586, 1998. 41
- [76] SCHAFTENAAR, G.: *MOLDEN, A pre- and post processing program of molecular and electronic structure*, 2001. CMBI, Niederlande. 42, 75
- [77] *MOL2 file format*, Tripos INC., 2003. 1699 South Hanley Rd., St. Louis, Missouri, 63144, USA. 42
- [78] BAHR, C. und D. FLIEGNER: *Free-standing films of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*. Ferroelectrics, 147:1–11, 1993. 47, 48, 49
- [79] BAHR, C. und D. FLIEGNER: *Ferroelectric-Antiferroelectric Phase Transition in a Two-Molecular-Layer Free-Standing Liquid Crystal Film*. Phys.Rev.Lett., 70:1842–1845, 1993. 47, 48
- [80] LAGERWALL, S.T.: *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. Wiley-VCH, 1999. 54, 98, 104
- [81] TAKANISHI, Y., A. IKEDA, H. TAKEZOE und A. FUKUDA: *Higher smectic order parameters in liquid crystals determined by x-ray diffraction and the effect of antiferroelectricity*. Phys. Rev. E, 51:400–406, 1995. 60, 61, 63
- [82] MCMILLAN, W.L.: *Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals*. Phys. Rev. A, 4:1238–1246, 1971. 60
- [83] WILLIAMS, T. und C. KELLEY: *GNU PLOT, An interactive plotting program, Vers. 3.7*. 61
- [84] NAKAI, T., H. FUJIMORI, D. KUWAHARA und S. MIYAJIMA: *Complete Assignment of <sup>13</sup>C-NMR Spectra and Determination of Orientational Order Parameter for Antiferroelectric Liquid-Crystalline MHPOBC*. J. Phys. Chem. B, 103:417–425, 1999. 66

- [85] YOSHIDA, S., B. JIN, Y. TAKANISHI, K. TOKUMURA, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. KUSUMOTO, T. NAKAI und S. MIYAJIMA: *A Bent and Asymmetrically Hindered Chiral Alkyl Chain in Smectic-A Phase of an Antiferroelectric Liquid Crystal as Observed by  $^2\text{H-NMR}$* . J. Phys. Soc. Jpn., 68:9–11, 1999. [66](#), [89](#)
- [86] KIM, K.H., Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE und A. FUKUDA: *Phase transitions and conformational changes in an antiferroelectric liquid crystal MH-POBC*. Liquid Crystals, 16(2):185–202, 1994. [75](#), [76](#)
- [87] TASHIRO, K., J. HOU, M. KOBAYASHI und T. INOUE: *X-ray structure analyses and vibrational spectral measurements of the model compounds of the liquid crystalline arylate polymers. Finding out the raman bands characteristic of the twisted biphenyl structures in association with the solid to liquid crystalline phase transition*. J. Am. Chem. Soc., 112:8273, 1990. [75](#)
- [88] MEISTER, R. und H. STEGEMEYER: *An Extended Microscopic Model of the Spontaneous Polarisation in Ferroelectric Liquid Crystals*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97:1242–1246, 1993. [84](#), [98](#)
- [89] MORIYAMA, T., Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE und A. FUKUDA: *Binary mass diffusion in smectic C and C<sub>A</sub> phases as observed by forced Rayleigh scattering*. Liq. Cryst., 18:639–643, 1995. [86](#)
- [90] HARA, M., H. TAKEZOE und A. FUKUDA: *Forced Rayleigh Scattering in nCBs with Methyl Red and Binary Mass Diffusion Constants*. Jpn.J.Appl.Phys., 25:1756–1761, 1986. [86](#), [88](#)
- [91] MORO, G., P.L. NORDIO und U. SEGRE: *Translational Diffusion in Smectic A-Phases*. Chem.Phys.Lett., 105:440–443, 1984. [88](#)
- [92] WILSON, M.R.: *Handbook of Liquid Crystals, Fundamentals*. [94](#)
- [93] FURUKAWA, K., K. TERASHIMA, M. ICHIHASHI, S. SAITOH, K. MIYAZAWA und T. INUKAI: *Chiral smectic C liquid crystals having an electronegative substituent ortho to the chiral tail group - a study of a factor determining the magnitude of spontaneous polarisation*. Ferroelectrics, 85:451–459, 1988. [96](#), [105](#)
- [94] TERZIS, A.F., D.J. PHOTINOS und E.T. SAMULSKI: *Quantitative calculation of spontaneous polarisation in ferroelectric liquid crystals*. J. Chem. Phys., 107:4061–4069, 1997. [97](#)
- [95] KOCOT, A., J.K. VIJ und T.S. PEROVA: *Orientational effects in ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals using infrared spectroscopy*. In: VIJ, J.K. (Herausgeber): *Advances in liquid crystals*, Band 113 der Reihe *Advances in chemical physics*. Wiley, 2000. [108](#)

- [96] MATSUMOTO, T., A. FUKUDA, M. JOHNO, Y. MOTOYAMA, Y. TOMOYUKI, S. SEOMUN und M. YAMASHITA: *A novel property caused by frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity and its application to liquid crystal displays – frustroelectricity and V-shaped switching*. J. Mater. Chem., 9:2051–2080, 1999. [113](#)
- [97] MIYACHI, K. und A. FUKUDA: *Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals II*, Band 2B, Seiten 665–691. Wiley VCH, 1998. [116](#)
- [98] CLADIS, P.E. und H.R. BRAND: *Electrooptic response of smectic O and smectic O\**. Liquid Crystals, 14:1327–1349, 1993. [116](#)
- [99] HODGES, MATTHEW P.: *XMakeMol 4.41*. Free software, GPL, 2000. [130](#)



## Tabellarischer Lebenslauf

Name: Frank Rudolf Schmauder  
geboren am: 19. März 1972 in Freising  
Staatsangehörigkeit: deutsch

1982 - 1991	Stadtgymnasium Dortmund; Abschluß: allgemeine Hochschulreife Note: 1,8
08/1991 - 11/1992	Knappschafts Krankenhaus Dortmund-Brackel
10/1992 - 2/1998	Chemiestudium an der Universität Dortmund; Abschluß: Diplom (gut), Diplomarbeit „Molekulardynamische Simulationsrechnungen zur dielektrischen Relaxation in Mischungen CCl <sub>4</sub> /MeOH“ (sehr gut)
4/1994 - 10/1995	Physikstudium an der Universität Dortmund; Abschluß: Vordiplom (gut)
4/1998 - 12/2000	Doktorandenstipendium im Graduiertenkolleg „Struktur-Dynamik-Beziehungen in mikrostrukturierten Systemen“ der Universität Dortmund
1/2001 - 12/2002	wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Systemadministration, Betreuung von Seminaren und Klausuren, Konferenzpräsentationen
1/2001 - 8/2001	Buchübersetzung P. W. Atkins „Elements of Physical Chemistry“ (zusammen mit Dr. R. Ludwig und A. Appelhagen)
5/2003	Abschluss der Promotion „Computersimulation chiraler smektischer Flüssigkristallphasen“ (Prof. A. Geiger)