Quantenmechanische Berechnungen und Molekulardynamik Simulation des Flüssigkristalls 4-(trans-4'-Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (5PCH)

Dissertation

dem
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
eingereicht
zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

von Dipl. Phys. Frank Eikelschulte

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

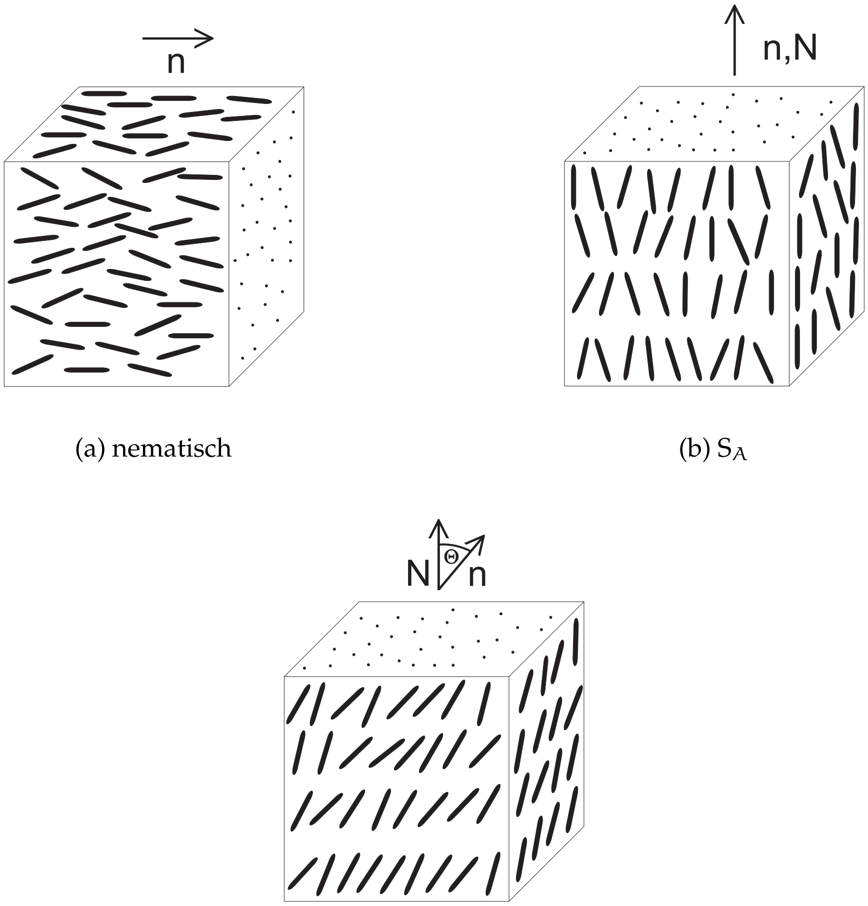
1.1 Was sind Flüssigkristalle

Molekulare Festkörperkristalle sind vor allem durch ihre räumlich periodische Anordnung von Molekülen und, bei formanisotropen Molekülen,deren langreichweitige Orientierungsordnung gekennzeichnet und gehen in der Regel am Schmelzpunkt in eine isotrope Flüssigkeit über.
Mit flüssigkristallin wird hingegen ein Zustand bezeichnet, der sich zwischen dem kristallinen Festkörper und der isotropen Flüssigkeit einordnen läßt. Daher werden diese Phasen auch Mesophasen genannt. Eine Substanz in diesem Zustand ist einerseits in einigen ihrer Eigenschaften anisotrop, andererseits zeigt sie einen gewissen Grad an Fluidität, die in einigen Fällen durchaus mit der von gewöhnlichen Flüssigkeiten vergleichbar ist. Ein Flüssigkristall hat einen höheren Ordnungsgrad als isotrope Flüssigkeiten. Im Vergleich zum Festkörper besitzt er jedoch eine höhere inter- und intramolekulare Beweglichkeit, d.h. er hat verschiedene Freiheitgrade bezüglich molekularer Rotationen und Translationen.
Die erste Beobachtung eines Flüssigkristalls durch Reinitzer [1] und Lehmann [2] geht zurück auf das Ende des 19. Jahrhunderts. Mittlerweile sind tausende Mesophasen bildende organische Substanzen bekannt. Eine essentielle Voraussetzung für das Auftreten dieses Mesomorphismus ist eine hohe Formanisotropie, wie dies z.B. bei stab- oder scheibenförmigen Molekülen der Fall ist. Abhängig von der molekularen Struktur durchläuft das System eine oder mehrere Mesophasen, bevor es zur isotropen Flüssigkeit wird. Finden diese Übergänge durch thermische Prozesse statt, so spricht man von thermotropen Flüssigkristallen. Eine Einführung in die Physik der Flüssigkristalle findet sich z.B. in [3, 4, 5].

1.2 Flüssigkristalline Phasen

Die große Mehrheit thermotroper Flüssigkristalle wird durch stabförmige Moleküle gebildet. Sie lassen sich grob folgendermaßen klassifizieren: *nematisch, choleste-*

risch (eine Variante des nematischen Zustandes) und *smektisch* (siehe Abbildung 1.1). Ein *nematischer* Flüssigkristall (Abbildung 1.1(a)) ist durch einen hohen Grad



(a) nematisch

(b) S_A

(c) S_C

Abbildung 1.1: Modelle der nematischen (a), smektischen A (b) und smektischen B Phasen (c)

an langreichweitiger Orientierungsordnung gekennzeichnet, jedoch besitzt er keine langreichweitige Translationsordnung. Daher unterscheidet er sich von einer isotropen Flüssigkeit darin, daß sich die molekularen Längsachsen spontan nahezu parallel ausrichten. Die Schwerpunkte der Moleküle bleiben jedoch zufällig verteilt. Die Richtung der bevorzugten Orientierung wird üblicherweise durch einen Einheitsvektor **n**, den Direktor des Systems, dargestellt, wobei **n** und -**n** den gleichen Zustand charakterisieren. Der Direktor enthält keine Information über den Grad der Orientierungsordnung. Hierfür wird der Ordnungsparameter S_2 eingeführt. S_2 ist der Koeffizient von P_2 in der Entwicklung der Orientierungsverteilungsfunktion der molekularen Achsen nach Legendre-Polynomen:

$$S_2 = \frac{1}{2}\left\langle 3\cos^2\Theta - 1\right\rangle \tag{1.1}$$

$$= \left\langle P_2(\cos\Theta)\right\rangle \tag{1.2}$$

wobei Θ der Winkel zwischen der Längsachse eines einzelnen Moleküls und dem Direktor ist. Die Mittelung erfolgt über das gesamte Ensemble. In einem idealen Kristall ist $S_2 = 1$, wohingegen in einer isotropen Flüssigkeit der Ordnungsparameter $S_2 = 0$ beträgt. Für aus stabförmigen Molekülen bestehende Nematogene sind grundsätzlich alle Werte im Intervall $0 < S_2 < 1$ erlaubt, die experimentell gefundenen Ordnungsparameter für nematische Phasen liegen jedoch im Intervall $0.3 < S_2 < 0.7$. Der Phasenübergang der nematischen zur isotropen Flüssigkeit ist von erster Ordnung und mit einem Sprung im Ordnungsparameter und in anderen Eigenschaften verbunden.

Cholesterische Mesophasen werden durch optisch aktive, chirale Moleküle gebildet. Parallel orientierte Moleküle, die sich in zwei Raumrichtungen frei bewegen können, bilden eine Schichtstruktur aus. Die Richtung der molekularen Längsachsen in einer dieser quasi-nematischen Schichten bildet einen festen Winkel ϕ mit den Molekülachsen der um das Längenelement $\boldsymbol{z}$ ($\boldsymbol{z} \perp \boldsymbol{n}$) entfernten Schicht. Auf diese Weise wird eine Helix gebildet, deren Ganghöhe p gegeben ist durch

$$p = \frac{2\pi z}{\phi} \tag{1.3}$$

Eine phänomenologische Beschreibung der gesamten Klasse *smektischer* Phasen ist nicht so einfach möglich. Allen smektischen Phasen ist jedoch gemeinsam, daß sie durch stabförmige Moleküle gebildet werden, wobei zusätzlich zur Orientierungsordung die Schwerpunkte im Mittel in äquidistanten Ebenen angeordnet sind. Die Dichte ist damit eine periodische Funktion der Koordinate z, wobei die Richtung $\boldsymbol{z}$ parallel zur Schichtnormalen $\mathbf{N}$ liegt. Der Ordnungsgrad bezüglich der Translation wird durch den Ordnungsparameter τ beschrieben [6]

$$\tau = \left\langle \cos\frac{2\pi z}{d}\right\rangle \tag{1.4}$$

Hierbei bedeutet d die Schichtdicke. Die smektischen Phasen werden weiter unterteilt in orthogonale Phasen (S_A) (Abbildung 1.1(b), bei denen die Schichtnormale $\mathbf{N}$ und der Direktor $\boldsymbol{n}$ parallel liegen, und den smektischen Phasen, bei denen $\mathbf{N}$ und $\boldsymbol{n}$ den Tiltwinkel Θ einschließen (S_c, Abbildung 1.1(c)). Die Moleküle dieser beiden Phasen sind innerhalb der Schichten statistisch verteilt und verhalten sich somit wie *zweidimensionale* Flüssigkeiten. Weiterhin existieren smektische Phasen höherer Ordnung, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Entsprechend der Chronologie ihrer Entdeckung werden sie mit S_A, S_B, ..., S_M indiziert.

Diese Arbeit beschäftigt sich insbesondere mit dem in Abbildung 1.2 gezeigten nematischen Flüssigkristall 4-(trans-4'-Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (5PCH), daher sollen zunächst Nematogene ausführlicher behandelt werden.

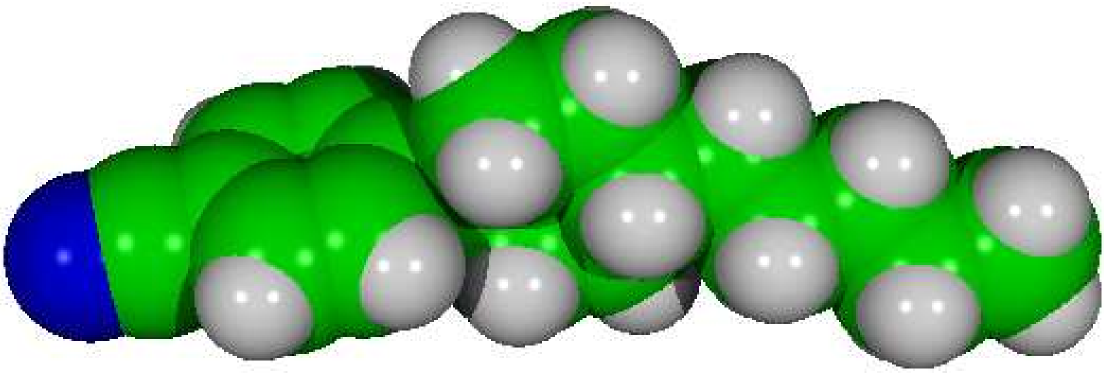


Abbildung 1.2: Kalottenmodell eines 5PCH-Moleküls

1.3 Eigenschaften nematischer Flüssigkristalle

Im flüssigkristallinen Zustand führt die parallele Ausrichtung der formanisotropen Moleküle zu einer Anisotropie einer Vielzahl von makroskopischen physikalischen Eigenschaften. Hierzu gehören unter anderem die optischen Eigenschaften, die Viskosität, die elektrische und magnetische Suszeptibilität und die thermische und elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund dieser Anisotropie der physikalischen Eigenschaften und der Möglichkeit, die mittlere Ausrichtung der Moleküle (also den Direktor) durch Wechselwirkungen mit äußeren magnetischen und elektrischen Feldern zu beeinflussen, werden nematische Flüssigkristalle in elektrooptischen Anzeigen (LCD, *Liquid Crystalline Display*) eingesetzt. Die anisotropen Eigenschaften, die relevant für den Einsatz in LCDs sind, sollen nun kurz beschrieben werden. Umfassende Beschreibungen findet man in den bereits erwähnten Büchern [3, 4, 5]. Aktuellere Erläuterungen der notwendigen Materialeigenschaften von Flüssigkristallen für den Einsatz in LCDs beinhalten die Übersichtsartikel von Gray und Kelly [7] sowie von Schadt [8].

Optische Anisotropie (Doppelbrechung)
Flüssigkristalle zeigen eine optische Anisotropie, sie besitzen zwei unabhängige Brechungsindizes n_o und n_e. Hierbei ist n_e der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls, der parallel zur optischen Achse polarisiert ist, n_o ist der Brechungsindex des ordentlichen Strahls mit Polarisation senkrecht zur optischen Achse. Für nematische Flüssigkristalle gilt stets

$$n_e - n_o = \Delta n > 0 \tag{1.5}$$

In diesem Fall wird die optische Achse parallel zum Direktor definiert. Mit steigender Temperatur verringert sich Δn und verschwindet sprungartig am Übergang zur isotropen Phase, in der die optischen Eigenschaften durch den isotropen Brechungsindex n_i beschrieben werden. Die Brechungsindizes sind mit den molekularen Polarisierbarkeiten verknüpft. Bezeichnet man mit α_t und α_l die transversale bzw. longitudinale Polarisierbarkeit, so gilt näherungsweise [4]

$$\frac{n_e^2 - n_o^2}{\overline{n^2} + 2} \propto (\alpha_l - \alpha_t) S_2 \tag{1.6}$$

mit dem mittleren quadratischen Brechungsindex

$$\overline{n^2} = \frac{1}{3}(n_e^2 + 2n_o^2) \tag{1.7}$$

Innerhalb homologer Reihen werdenhäufig alternierende Werte von Δn beobachtet. Dies läßt sich mit der alternierenden Änderung der molekularen Polarisierbarkeitsanisotropie erklären, die durch die alternierenden Bindungswinkel in der aliphatischen Kette verursacht werden.

Dielektrische Anisotropie
Die Wechselwirkung zwischen einem Flüssigkristall und elektrischen Feldern ist sowohl von den relativen Dielektrizitätskonstanten parallel ($\epsilon_{\|}$) und senkrecht ($\epsilon_{\perp}$) zum Direktor als auch von deren Unterschied, der dielektrischen Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\|} - \epsilon_{\perp}$) abhängig. Die relativen Dielektrizitätskonstanten sind tempearturabhängig. Oberhalb der Klärtemperatur sind sie in allen drei Raumrichtungen identisch.

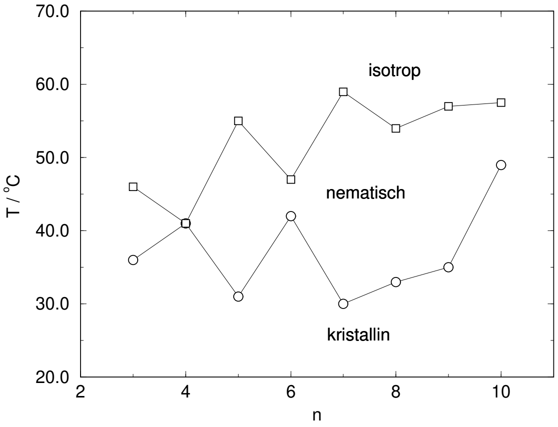
Viskosität
Flüssigkristalle zeigen anisotrope Fließmuster, die durch sechs Viskositätskoeffizienten (von denen fünf unabhängig sind) beschrieben werden. Unter diesen ist insbesondere der Rotationsviskositätskoeffizient γ_1 von technischer Bedeutung für elektrooptische Displays. γ_1 beschreibt den Fluß, der aus einer axialen Rotation des Direktors herrührt. In allen LCDs wird von den Änderungen der optischen Eigenschaften eines Flüssigkristalls, die mit der Umorientierung des Direktors unter dem Einfluß äußerer Felder verbunden sind, Gebrauch gemacht. Damit sind die elekrooptischen *Response*zeiten stark mit γ_1 verknüpft.

Elastische Konstanten
Das elastische Verhalten einer flüssigkristallinen Phase unter dem Einfluß einer äußeren Kraft, die z.B. durch elektrische Felder hervorgerufen werden kann, wird durch die drei elastischen Konstanten k_{11}, k_{22} und k_{33} bestimmt. Diese Konstanten sind molekulare Parameter, die die auf ein Molekül in der flüssigkristallinen Phase wirkenden *Rückstell*kräfte nach dem Abschalten einer äußeren Kraft beschreiben, die zuvor das System aus dem niedrigsten Energie-Zustand gedreht hat.

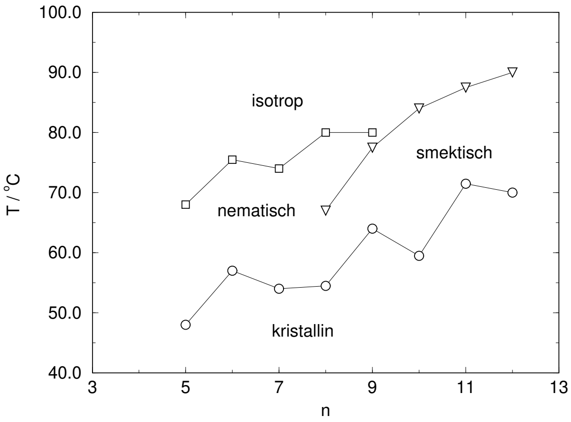
2 MD-Simulation: Technik

2.1 Motivation

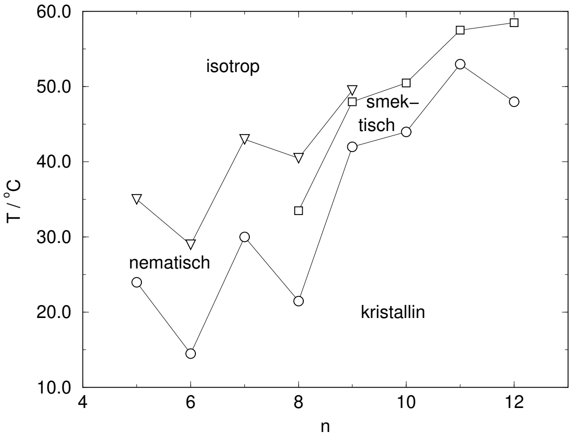
Trotz intensiver Forschung über flüssigkristalline Substanzen ist es bisher nicht gelungen, aufgrund struktureller molekularer Eigenschaften auf das Vorhandensein mesomorpher Phasen zu schließen. Es sind allerdings typische Eigenschaften dieser Moleküle bekannt:
Von den derzeit über 20000 bekannten flüssigkristallinen Substanzen haben die meisten ein stäbchenförmiges Aussehen und gehören damit zu den kalamitischen Flüssigkristallen. Damit ein solches formanisotropes Molekül flüssigkristalline Phasen bildet, muß die Schmelztemperatur des Kristalls unterhalb der Klärtemperatur (mit Klärtemperatur wird die Übergangstemperatur zur isotropen Phase bezeichnet) liegen. Nahezu alle diese Substanzen beinhalten Ringsysteme, die auf irgendeine Art und Weise verknüpft sein müssen, um ein nahezu lineares Molekül zu bilden. In vielen Fällen sind diese Ringsysteme durch flexible Alkylketten unterschiedlicher Länge terminiert (bei Molekülen, die sich lediglich in der Länge ihrer Alkylketten unterscheiden, spricht man von homologen Reihen). Häufig lassen sich anhand homologer Reihen Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und makroskopischen Eigenschaften erarbeiten. Ein Beispiel hierfür ist der sogenannte gerade-ungerade Effekt bei den Phasenübergangstemperaturen [9] (siehe Abbildung 2.1). In Abbildung 2.1(a) sind die Phasenübergangstemperaturen von 4-(trans-4'-n-Alkyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (nPCH) gezeigt. Hier ist zu erkennen, daß der Existenzbereich der nematischen Phase stark davon abhängt, ob die Alkylkette eine gerade bzw. ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält. Dieses mit gerade-ungerade Effekt bezeichnetes Verhalten wird mit zunehmender Kettenlänge immer unbedeutender. In Abbildung 2.1(b) sind die Übergangstemperaturen für 4-n-Alkoxy-4'-Cyanobiphenyl (nOCB) gezeigt. Die Abhängigkeit der Übergangstemperaturen von der Kettenlänge ist hier noch komplizierter. Unterhalb von $n = 5$ existiert keine Mesophase, für $n = 5 - 7$ existiert eine nematische Phase, für $n = 8$ oder 9 existieren nematische und smektische Mesophasen und für $n \geq 9$



(a) nPCH



(b) nOCB



(c) nCB

Abbildung 2.1: Phasenübergangstemperaturen für nPCH, nOCB und nCB in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n.

existiert lediglich eine smektische, jedoch keine nematische Phase. Ein ähnliche komplexes Verhalten beobachtet man auch bei 4-n-Alkyl-4'Cyanobiphenyl (nCB) (Abbildung 2.1(c)).

Ein allgemeingültiges Verfahren, die molekulare Struktur mesogener Moleküle mit makroskopischen Eigenschaften zu verknüpfen, ist jedoch nicht bekannt. Eine Möglichkeit, von bekannten inter- und intramolekularen Wechselwirkungen auf das Verhalten eines großen Systems zu schließen, bietet die Methode der

Molekulardynamischen Simulation (MD). Sie scheint damit das ideale Werkzeug, ein Verfahren zu entwickeln, allein aus der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung Materialeigenschaften vorauszusagen. Zu diesem Zweck sind in der letzten Dekade eine große Zahl von MD-Studien an flüssigkristallinen Systemen durchgeführt worden(siehe z.B. [10, 11, 12, 13, 14]).

Die Substanz 5PCH war bereits Gegenstand einiger MD-Simulationen [15, 16]. Es wurden sowohl Systeme in der isotropen als auch in der nematischen Phase bei einer Temperatur von 333 K simuliert. Aus den Ergebnissen wurde die Vermutung abgeleitet, daß es bei Benutzung von Standardkraftfeldern und -parametern zu fehlerhaften Beschreibungen vor allem der molekularen Flexibilität kommt (Defizite der intramolekularen Kraftfeldparameter). Weiterhin ist zur realistischen Wiedergabe der kurz- und langreichweitigen molekularen Ordnung die elektrostatische Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung. Zu diesem Zweck sollte in dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, Standardkraftfelder mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen einer genauen Überprüfung zu unterziehen und gegebenenfalls modifizierte Kraftfeldparameter zu bestimmen. Mittels der so gefundenen Potentialfunktion sollten anschließend isotrope und nematische Modellsysteme der Substanz 5PCH temperaturabhängig simuliert werden.

2.2 Grundlagen der MD Simulation

Bei der Methode der Molekulardynamik Simulation wird die Trajektorie eines Vielteilchensystems (Koordinaten aller Teilchen eines Systems als Funktion der Zeit) durch numerische Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen gewonnen. Gemäß der klassischen Mechanik ist die zeitliche Entwicklung eines abgeschlossenen Systems eindeutig bestimmt, wenn zu einem gegebenen Zeitpunkt die (verallgemeinerten) Koordinaten und Impulse aller vorhandenen Teilchen vorgegeben sind. Betrachtet man ein N Teilchen System, das mittels kartesischer Koordinaten $\{\mathbf{r}_j\}_{\ j=1,\ldots,N}$ beschrieben wird, so ergibt sich dessen zeitliche Entwicklung durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen:

$$m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = F_i \tag{2.1}$$

$$F_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \tag{2.2}$$

Hierbei bezeichnet $U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ die durch die Koordinaten aller Teilchen bestimmte Potentialfunktion und F_i ist die auf das Teilchen i wirkende Kraft. Zur Bestimmung

der zeitlichen Entwicklung eines Vielteilchensystems wird somit die Kenntnis der Potentialfunktion benötigt, die die Wechselwirkung aller Teilchen untereinander beschreibt. Da die Gradienten dieser Potentialfunktion bezüglich der Koordinaten aller Teilchen i bekannt sein müssen, um deren Bewegungsgleichung zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Wechselwirkung approximativ durch eine stetig analytisch differenzierbare Funktion zu beschreiben (siehe Abschnitt 2.3).
Die Integration der Bewegungsgleichungen 2.1 geschieht mittels des *Leap-Frog-Algorithmus* [17]:

$$\mathbf{v}_i(t_n + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t_n - \Delta t/2) + \Delta t\ m_i^{-1}\ F_i\big(\mathbf{r}_1(t_n), ..., \mathbf{r}_N(t_n)\big) + O(\Delta t^3) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_n) + \mathbf{v}_i(t_n + \Delta t/2)\ \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (2.4)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens, das Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_j$ und Ortskoordinaten $\mathbf{r}_j$ der Teilchen um jeweils ein halbes Integrationszeitintervall verschoben betrachtet, liegt in der hohen numerischen Genauigkeit [17]. Die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t_n erhält man durch Interpolation:

$$\mathbf{v}_i(t_n) = \frac{1}{2}\big(\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) + \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2)\big) \quad (2.5)$$

Das Vorgehen ist also folgendermaßen:
Zunächst wird die auf das Teilchen i zum Zeitpunkt t_n wirkende Kraft $F_i(\mathbf{r}_1(t_n), ..., \mathbf{r}_N(t_n))$ berechnet. Damit die Geschwindigkeit dieses Teilchens zum Zeitpunkt $t_n + \Delta t/2$ und nachfolgend die Position zum Zeitpunkt $t_n + \Delta t$ bestimmt. Da bei diesem Verfahren die Geschwindigkeiten explizit berechnet werden, eignet es sich gut zur Temperaturskalierung. Die Temperatur T eines simulierten Systems mit N_f Freiheitsgraden ergibt sich aus der kinetischen Energie aller Teilchen:

$$T = \frac{2\ E_{kin}}{N_f\ k_B} \quad (2.6)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade eines Systems aus N Teilchen berechnet sich dabei gemäß $N_f = 3N - N_z - 3$, wobei N_z die Zahl der unabhängigen Zwangsbedingungen angibt. Die kinetische Energie ergibt sich aus den Teilchengeschwindigkeiten $\mathbf{v}_i$

$$E_{kin} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i\ \mathbf{v}_i^2 \quad (2.7)$$

Für die Simulation eines Systems unter isothermen und isobaren Bedingungen muß das System an ein virtuelles Temperatur- bzw. Druckbad gekoppelt werden. In dieser Arbeit wird hierzu die von Berendsen et al. entwickelte Methode der schwachen

Kopplung an ein externes Bad verwendet [18]. Bei dieser Methode werden die Bewegungsgleichungen derart modifiziert, daß die Temperatur des Systems nach folgender Gleichung 1. Ordnung relaxiert:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T}\left(T_0 - T(t)\right) \tag{2.8}$$

Die Zeitkonstante der Temperaturrelaxation τ_T bestimmt, wie schnell die Referenztemperatur T_0 erreicht wird. Die Kopplung an das Temperaturbad wird durch Skalierung der Geschwindigkeiten nach jedem Integrationsschritt mit dem Faktor λ_T realisiert.

$$\lambda_T = \sqrt{1 + K_t\,\Delta t\left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)} \tag{2.9}$$

Der Kopplungsparameter K_T ist mit der Temperaturrelaxationszeit τ_T gemäß

$$K_T = \frac{2C_V^f}{k_B\tau_T} \tag{2.10}$$

verknüpft. C_V^f ist die Wärmekapazität pro Freiheitsgrad, die in guter Näherung zu $C_V^f = k_B/2$ gesetzt werden kann, so daß gilt:

$$K_T = \tau_T^{-1} \tag{2.11}$$

Analog zu diesem Vorgehen läßt sich ein simuliertes System an ein Druckbad koppeln. Ein zusätzlicher Ausdruck wird den Bewegungsgleichungen derart zugefügt, daß eine Druckänderung gemäß

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_P}\left(P_0 - P(t)\right) \tag{2.12}$$

mit dem Referenzdruck P_0 erfolgt [1]. In Entsprechung zu Gleichung 2.10 resultiert eine Skalierung der Molekülschwerpunkte und Boxlängen mit dem Faktor

$$\lambda_p = \sqrt[3]{1 + K_p\,\Delta t\,(P - P_0)} \tag{2.13}$$

K_P parametrisiert in dieser Gleichung die Kopplungsstärke. Sie hängt via

$$K_P = \frac{\kappa_T}{\tau_p} \tag{2.14}$$

mit der isothermen Kompressibilität κ_T und der Druckrelaxationszeit zusammen.

[1] Die Berechnung des Drucks wird in Abschnitt 2.5 erläutert

Die Wahl einer geeigneten Schrittweite Δt zur numerischen Integration der Bewegungsgleichungen ist abhängig von der höchsten im System vorkommenden Frequenz ν_{max}.

$$\Delta t \ll \nu_{max}^{-1} \tag{2.15}$$

Enthält das simulierte System Freiheitsgrade, die zu hochfrequenten intramolekularen Moden geringer Amplituden führen, so ist es möglich, durch Einfrieren dieser Freiheitsgrade größere Zeitschritte zu ermöglichen. Eine Voraussetzung hierfür ist die Entkopplung dieser Bewegungen von den übrigen Freiheitsgraden des Systems, d.h. die interessierende Dynamik darf nicht gestört werden. Das trifft häufig für die Streckschwingungen der kovalenten Bindungen und z.T. auch für die Deformationsschwingungen der Bindungswinkel zu. Da die in dieser Arbeit benutzten Potentialfunktionen durch kartesische Koordinaten beschrieben werden, wird zum Einfrieren dieser Freiheitsgrade der von Ryckaert et al. entwickelte *SHAKE*-Algorithmus [19] verwendet. In diesem Verfahren werden Zwangsbedingungen σ_k zur Fixierung des Abstandes d_{ij} zwischen zwei Teilchen i und j eingeführt:

$$\sigma_k = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d_{ij}^2 = 0 \tag{2.16}$$

Das führt zu zusätzlichen Zwangskräften $\mathbf{G}_i$ in den Bewegungsgleichungen 2.1

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} &= \mathbf{F}_i - \mathbf{G}_i && (2.17)\\ &= -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_k \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} && (2.18) \end{aligned}$$

Die Aufgabe besteht nun darin, die Lagrange-Multiplikatoren λ_i so zu bestimmen, daß alle Zwangsbedingungen gleichzeitig erfüllt werden. Im *SHAKE*-Algorithmus werden die ohne Zwangsbedingungen zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ errechneten Positionen $\mathbf{r}_i'$ mittels

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i' + \delta\mathbf{r}_i \tag{2.19}$$

entlang dem Verbindungsvektor $\mathbf{r}_{ij}(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)$ verschoben. Das führt zu

$$\begin{aligned} \delta\mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= -\frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_k \lambda_k \left(\frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i}\right)_t && (2.20)\\ &= -\frac{2\Delta t^2}{m_i} \sum_k \lambda_k \mathbf{r}_{ij}(t) && (2.21) \end{aligned}$$

Die hieraus resultierenden Gleichungen werden nun für alle Atompaare i, j, zwischen denen eine Zwangsbedingung existiert, iterativ unter Vernachlässigung der quadratischen Terme in λ gelöst. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Simulationen mit konstanten Bindungslängen durchzuführen.

2.3 Die Potentialfunktion

Essentiell für den Realitätsgrad einer Simulation ist das zugrundeliegende Wechselwirkungsmodell. Dabei muß zunächst einmal eine geeignete funktionelle Form der Potentialfunktion gefunden werden. Ist dies geschehen, so werden numerische Werte der hierbei auftretenden Parameter benötigt. Da inter- und intramolekulare Wechselwirkungen quantenmechanischen Ursprungs sind und sich damit nicht mittels eines klassischen Potentials exakt beschreiben lassen, ist diese Aufgabe keineswegs trivial. Insbesondere existiert keine Möglichkeit, diese Daten auf direktem Weg zu berechnen. Die Grundlage dafür, daß es trotzdem möglich ist, klassische MD-Simulationen durchzuführen, liegt in der Gültigkeit der Born-Oppenheimer Näherung[2]. Demnach ist es möglich, Kern- und Elektronenbewegungen voneinander zu separieren und elektronische Wellenfunktionen $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_{\alpha,0}\})$ für eine gegebene Kernkonfiguration $\{\mathbf{r}_{\alpha,0}\}$[3] zu bestimmen. Damit lassen sich Energien als Funktion der Gesamtheit aller Kernkoordinaten angeben. Die Funktion $E(\{\mathbf{r}_\alpha\})$ wird üblicherweise als Energiehyperfläche bezeichnet und läßt sich als potentielle Energie der Struktur $\{\mathbf{r}_\alpha\}$ interpretieren. Praktisch wird man Energien immer nur in diskreten Punkten $\{\mathbf{r}_{\alpha,0}\}$ berechnen können, jedoch ist es im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung möglich, die Energiehyperfläche approximativ durch eine Summe elementarer, stetig differenzierbarer Funktionen der Kernkoordinaten zu beschreiben, ohne die Elektronen explizit zu berücksichtigen. Über diese Energiefunktionen (häufig werden hier die Ausdrücke Potentialfunktion oder Kraftfeld benutzt) lassen sich die auf die Wechselwirkungszentren des Systems (meistens die Kerne) wirkende Kräfte in Abhängigkeit von den Positionen der jeweils anderen Wechselwirkungszentren bestimmen. Diese molekularmechanischen Kraftfelder benutzt man für die Durchführung klassischer MD-Simulationen. Die Vorteile einer solchen Kraftfeldbeschreibung liegen in der Geschwindigkeit der Kraftberechnung und in der konzeptionellen Einfachheit. Nachteilig ist hier jedoch vor allem die häufig unzureichende Parametrisierung und die Nichtübertragbarkeit

[2]Siehe hierzu auch Abschnitt 3.2 auf Seite 24

[3]Mit $\{\mathbf{r}_{\alpha,0}\}$ wird die Gesamtheit der (fest vorgegebenen) Kernkoordinaten bezeichnet, von der die elektronischen Wellenfunktion zwar abhängt, die jedoch keine unabhängigen Variablen darstellen.

von Kraftfeldparametern von einem auf ein anderes Molekül. Ein weiterer Nachteil ist die Einschränkung durch die Art und die Anzahl der Energiefunktionen. So ist es natürlich nicht möglich, physikalische oder chemische Phänomene quantenmechanischer Natur wie z.B. Veränderungen des Bindungsnetzwerkes oder Ladungstransfers zu modellieren. Beim Kraftfeld handelt es sich immer um einen algebraischen Ausdruck, der lediglich einige "Aspekte" von $E(\{\mathbf{r}_\alpha\})$ widergibt.

Wie aus dem Gesagten folgt, ist die Wahl der Potentialfunktion in einem gewissen Rahmen willkürlich. Es soll nun zunächst die allgemeine Form des Kraftfeldes, das allen in dieser Arbeit behandelten MD-Simulationen zugrunde liegt, vorgestellt werden. In einem späteren Kapitel wird dann die Wahl bzw. die Bestimmung der eingehenden Parameter ausführlich diskutiert.

In dieser Arbeit wurde ein Kraftfeld gewählt, dessen Wechselwirkungszentren jeweils mit den Kernorten zusammenfallen. Zweckmäßigerweise wird die Potentialfunktion zunächst in inter- und intramolekulare Anteile zerlegt.

$$U = U^{inter} + U^{intra} \tag{2.22}$$

Der intramolekulare Anteil setzt sich wiederum aus additiven bindenden und nichtbindenden Terme zusammen.
Das intermolekulare Kraftfeld beinhaltet die nichtbindende Coulomb-Wechselwirkung zwischen Punktladungen q_i und die durch Lennard-Jones-Potentiale modellierten attraktiven und repulsiven Dispersions- bzw. Pauli-Wechselwirkungen[4].

$$U^{inter} = V^{inter}_{Coulomb} + V^{inter}_{LJ} \tag{2.23}$$

$$U^{inter}_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_N \sum_{M<N} \sum_\kappa \sum_\lambda \frac{q_{N\kappa} q_{M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}} \tag{2.24}$$

$$U^{inter}_{LJ} = 4 \sum_N \sum_{M<N} \sum_\kappa \sum_\lambda \epsilon_{N\kappa M\lambda} \left\{ \left(\frac{\sigma_{N\kappa M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{N\kappa M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}}^{6} \right) \right\} \tag{2.25}$$

Hierbei ist $r_{N\kappa M\lambda}$ der Abstand des Kerns κ des Moleküls N vom Kern λ des Moleküls M. Die Punktladungen q_i werden konformationsunabhängig als konstant angenommen, Polarisationen werden nicht berücksichtigt.

[4] Die Numerierung der Moleküle erfolgt mit lateinische Großbuchstaben, die der Wechselwirkungszentren innerhalb eines Moleküls mit griechischen Kleinbuchstaben. So bezeichnet der Index $_{N\lambda}$ den Kern λ im Molekül N

Der intramolekulare Anteil der Wechselwirkungsfunktion enthält sowohl bindende als auch nichtbindende Terme. Die nichtbindenden Terme werden hierbei wiederum durch Lennard-Jones- und Coulombwechselwirkungen repräsentiert. Es ist jedoch zu beachten, daß die den Kernen zugeordneten Parameter nicht identisch mit den in den Gleichung 2.24 und 2.25 verwendeten sein müssen. So werden die nichtbindenden Terme zwischen kovalent gebundenen bzw. über einen Bindungswinkel verknüpften Zentren (1-2 bzw. 1-3 Wechselwirkung) komplett ausgeschaltet. Die Parameter des 1-4 Lennard-Jones-Potentials werden häufig reduziert, um zu große Abstoßung in gauche- und cis-Konformationen zu vermeiden. Um dies zu berücksichtigen, werden die Lennard-Jones Parameter in Gleichung 2.26 als $\epsilon_{M\lambda\kappa}$ und $\sigma_{M\lambda\kappa}$ parametrisiert und die Partialladungen in Gleichung 2.27 mit den Faktoren $c_{M\lambda\kappa}$ skaliert. Zu den bindenden Termen gehören das harmonische kovalente Bindungspotential (Gleichung 2.28), das harmonische Bindungswinkelpotential (Gleichung 2.29) und das harmonische Diederwinkelpotential (Gleichung 2.30), welches typischerweise zum Fixieren relativ starrer Molekülteile, z.B. planarer Strukturen, genutzt wird. Um Torsionen um Bindungen adäquat zu beschreiben, werden zusätzlich Diederwinkelpotentiale eingeführt, die durch endliche Fourier-Reihen ausgedrückt werden. (Gleichung 2.31).

$$U^{intra} = 4 \sum_M \sum_\lambda \sum_{\kappa<\lambda} \epsilon_{M\lambda\kappa} \left\{ \left(\frac{\sigma_{M\lambda\kappa}}{r_{M\lambda\kappa}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{M\lambda\kappa}}{r_{M\lambda\kappa}}^{6} \right) \right\} \tag{2.26}$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_M \sum_\lambda \sum_{\kappa<\lambda} \frac{q_{M\lambda} q_{M\kappa}}{r_{M\lambda\kappa}} c_{M\lambda\kappa} \tag{2.27}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_M \sum_{\substack{\text{Bindungen} \\ \lambda\kappa}} k^r_{M\lambda\kappa} \left(r_{M\lambda\kappa} - r^0_{M\lambda\kappa} \right)^2 \tag{2.28}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_M \sum_{\substack{\text{Winkel} \\ \lambda\kappa\sigma}} k^a_{M\lambda\kappa\sigma} \left(\Theta_{M\lambda\kappa\sigma} - \Theta^0_{M\lambda\kappa\sigma} \right)^2 \tag{2.29}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_M \sum_{\substack{\text{Dieder} \\ \lambda\kappa\sigma\rho}} k^d_{M\lambda\kappa\sigma\rho} \left(\Phi_{M\lambda\kappa\sigma\rho} - \Phi^0_{M\lambda\kappa\sigma\rho} \right)^2 \tag{2.30}$$

$$+ \sum_M \sum_{\substack{\text{Dieder} \\ \lambda\kappa\sigma\rho}} \sum_n k^n_{M\lambda\kappa\sigma\rho} \left(1 + \cos(n\Phi_{M\lambda\kappa\sigma\rho} - \Phi^n_{M\lambda\kappa\sigma\rho}) \right) \tag{2.31}$$

In Gleichung 2.28 bezeichnet $k^r_{M\lambda\kappa}$ die Kraftkonstante der über eine chemische Bindung verknüpften Atome λ und κ des Moleküls M. Der Parameter $r^0_{M\lambda\kappa}$ bezeichnet die Gleichgewichtsbindungslänge. Entsprechend bedeutet $k^{a}_{M\lambda\kappa\sigma}$ in Gleichung 2.29 die Kraftkonstante für harmonische Bindungswinkeldeformationsschwingungen des durch die Atome $\lambda\kappa\sigma$ gebildeten Winkels. Die Diederwinkel eines Moleküls M sind, entsprechend der Konvention in [20], durch jeweils vier Atome bestimmt und werden in den Gleichungen 2.30 und 2.31 $\Phi_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ genannt. Die hochgestellte 0 kennzeichnet die Gleichgewichtswerte. In der letzten Gleichung (2.31) stellen n die Multiplizität und $\Phi^{n}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ den Phasenwinkel der jeweiligen Fourier-Komponente dar. Die Form dieser Gleichung wurde entsprechend der Definition der Potentialfunktion des Simulationsprogrammpaketes MOSCITO [21] gewählt, mit dem einige der 5PCH Simulationen durchgeführt wurden. Es ist zu beachten, daß die Phasenverschiebungen abhängig von den zur Definition eines bestimmten Diederwinkels gewählten vier Atomen sind.

Die vorgestellte Form des Kraftfeldes ist genügend allgemein gehalten, um damit das Wechselwirkungspotential der in dieser Arbeit benutzten MD-Programmpakete GROMOS [22] und MOSCITO zu beschreiben. Lediglich der Ausdruck für das Diederwinkelpotential ist in zwei Fällen, die im Abschnitt 5.1.1.3 diskutiert werden, leicht modifiziert worden.

2.4 Die Kraftberechnung

MD-Simulationen flüssiger Phasen haben das Ziel, strukturelle und dynamische Informationen über das molekulare System zu erhalten. Aus Rechenzeitgründen ist die Größe des simulierten Systems jedoch nach oben begrenzt (typerscherweise auf ~ 10000 Teilchen). Um trotzdem Aussagen über die "bulk"-Phasen machen zu können, werden häufig periodische Randbedingungen verwendet. Dabei wird die zentrale Simulationsbox raumausfüllend in alle Richtungen periodisch fortgesetzt. Verlässt im Laufe der Simulation ein Teilchen die zentrale Box, bewegen sich dessen Bilder in jeder der anderen Boxen in exakt der gleichen Weise, es tritt also auf der entgegengesetzten Seite wieder in die Box ein. Damit bleibt die Zahl N der Teilchen in der Simulationsbox konstant und Oberflächeneffekte werden vermieden. In dieser Arbeit wird die *Minimum Image Convention* benutzt. Zur Kraftberechnung werden nur die Wechselwirkungen mit den nächsten Bildern aller anderen Teilchen berücksichtigt. Mit diesem Schema wird die Betrachtung von Wechselwirkungen automatisch auf Abstandsvektoren, deren Komponenten kleiner als die Hälfte der jeweiligen Boxseitenlängen sind, beschränkt.

2.4.1 Behandlung der kurzreichweitigen Wechselwirkung

Mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen (im Gegensatz zu langreichweitigen Wechselwirkungen) bezeichnet man Zweiteilchen-Potentiale, die mit dem Abstand schneller abfallen als $1/r^3$ (im Fall der hier betrachteten dreidimensionalen Simulationsbox), also Potentiale des Typs

$$U_n(r) = A_n r^{-n} \qquad \text{mit} \qquad n > 3 \tag{2.32}$$

Für die in den Gleichungen 2.24 bis 2.31 angegebenen Potentialfunktionen trifft dieses Kriterium beim Lennard-Jones Term zu, dessen Abstandsabhängigkeit durch

$$U_{LJ} = A_{12} r^{-12} - A_6 r^{-6} \tag{2.33}$$

gegeben ist. Wegen des schnellen Abfalls und zur Rechenzeitersparnis wird ein Abschneideradius (Cut-Off Radius) eingeführt, der die größtmögliche Separation zweier Teilchen vorgibt, die bei der Berechnung von kurzreichweitiger Wechselwirkung zu berücksichtigen ist. Dieser Cut-Off Radius wird aus Praktikabilitätsgründen durch die kürzeste Boxlänge beschränkt, d.h. $R_{\text{cut off}} \leq \frac{1}{2}\mathrm{Min}(L_x, L_y, L_z)$. Bei genügend großem $R_{\text{cut off}}$ ist die Konvergenz der Lennard-Jones Wechselwirkung gewährleistet.

2.4.2 Die Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkung

Entsprechend der Definition in Gleichung 2.32 fällt die elektrostatische Coulomb Wechselwirkung unter den langreichweitigen Typus. Hier kann man nicht davon ausgehen, daß die Wechselwirkungsenergie bereits innerhalb des Cut-Off Radius konvergiert. Insbesondere das Durchschneiden neutraler Ladungsgruppen führt hier zu Artefakten.
Als Konsequenz sollte man daher zur Berechnung des elektrostatischen Potentials bzw. der Coulomb-Energie alle Ladungen, einschließlich der periodischen "Bilder", berücksichtigen[5]:

$$U_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i} \sum_{j} \frac{q_i \, q_j}{|\mathbf{r}_j + \mathbf{n} - \mathbf{r}_i|} \tag{2.34}$$

mit dem Gittervektor

$$\mathbf{n} = (i\,L_x, j\,L_y, k\,L_z) \quad , \quad i, j, k \in \mathbb{Z} \tag{2.35}$$

[5]Der Übersichtlichkeit halber werden in diesem Abschnitt immer, wenn dies möglich ist, die Wechselwirkungszentren und -parameter in der zentralen Box mit kleinen lateinischen Buchstaben indiziert.

und der Einschränkung

$$j \neq i \quad \text{für} \quad \mathbf{n} = 0 \tag{2.36}$$

Diese Reihen konvergieren leider sehr langsam.

Bei den in dieser Arbeit mit GROMOS durchgeführten Simulationen wurde jedoch auch das Coulomb Potential einem Abschneideverfahren unterworfen. Hierzu wurden die Wechselwirkungszentren der einzelnen Moleküle zu neutralen Ladungsgruppen zusammengefaßt und diese als Ganzes dem Abschneidekriterium $R_{\text{cut off}}$ unterworfen. Zu diesem Zweck müssen jedoch unter Umständen die Partialladungen so justiert werden, daß sich die Moleküle aus solchen neutralen Ladungsgruppen zusammensetzen, was zu weiteren Fehlern führt.
Ein Verfahren, das die konsequente Berücksichtigung aller periodischen Bilder der Simulationsbox zur Berechnung der Coulomb Wechselwirkung erlaubt, ist die Ewald-Summation [23]. Da dieses Verfahren in den mit MOSCITO durchgeführten Simulationen benutzt wurde, werden im Folgenden die Grundzüge dieses Verfahrens kurz erläutert:

2.4.2.1 Ewald-Summation

Die Grundlage der Ewald-Summation ist die aus der Elektrostatik bekannte Poisson-Gleichung, die das durch eine Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ erzeugte elektrostatische Potential $\phi(\mathbf{r})$ beschreibt:

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \tag{2.37}$$

In dieser Gleichung stellt Δ den Laplace-Operator dar. Durch eine Transformation dieser Differentialgleichung in den Fourier-Raum erhält man eine algebraische Gleichung [24]:

$$\epsilon_0 k^2 \,\hat{\phi}(\mathbf{k}) = \hat{\rho}(\mathbf{k}) \tag{2.38}$$

mit dem reziproken Gittervektor

$$\mathbf{k} = 2\pi \,(l/L_x, m/L_y, n/L_z) \quad , \quad l, m, n \in \mathbb{Z} \tag{2.39}$$

Da es sich hier um eine Verteilung diskreter Punktladungen q_i handelt, wird die Ladungsdichte mittels Dirac'scher Deltafunktionen beschrieben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_i q_i \,\delta\left(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i + \mathbf{n})\right) \tag{2.40}$$

Die erste Summation läuft hier über alle Gittervektoren $\mathbf{n}$. Grundsätzlich läßt sich also $\phi(\mathbf{r})$ anstelle des direkten Lösens der Differentialgleichung 2.37 durch die Fourier-Transformation der Ladungsdichte und anschließende Rücktransformation von $\hat{\phi}(\mathbf{k})$ erhalten. Zum Erreichen einer ausreichenden Genauigkeit müßte man leider über sehr viele reziproke Gittervektoren summieren, was während der Simulation nicht möglich ist.

Der von Ewald vorgeschlagene Weg beruht auf einer geschickten *Umformulierung* der Ladungsverteilung und der Aufteilung der Summation in einen (schnell konvergierenden) Real-Raum- und einen Fourier-Raum-Anteil. Jede Punktladung q_i wird zunächst abgeschirmt, indem sie von einer kontinuierlichen Ladungsverteilung entgegengesetzten Vorzeichens der Form

$$\rho^{Gauss}(\mathbf{r};\mathbf{r}_i) = -q_i \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\{-\alpha^2 (\mathbf{r}_i - \mathbf{r})^2\} \tag{2.41}$$

umgeben wird. Diese Manipulation hat eine schnell konvergierende Realraum-Summe zur Folge. Da man natürlich den hierbei gemachten Fehler kompensieren muß, werden die ρ wieder von der Gesamtladungsdichte subtrahiert. Es zeigt sich, daß dieser Beitrag zum elektrostatischen Potential mit sorgfältig gewähltem Parameter α bei Durchführung der Summation im Fourier-Raum schnell konvergiert.

Das durch eine um $\mathbf{r}_i$ gaussverteilte Ladung q der Form 2.41 erzeugte elektrostatische Potential lautet

$$\phi^{Gauss}(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}\,\mathrm{erf}\,(\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \tag{2.42}$$

mit der Gauss'schen Fehlerfunktion

$$\mathrm{erf}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-y^2)\,dy \tag{2.43}$$

Berücksichtigt man nun noch die Beiträge der ursprünglichen Ladungen q_i, so berechnet sich der Realraum-Beitrag zur Coulomb Energie als

$$U^{real}_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_N \sum_{M<N}\sum_\kappa \sum_\lambda \frac{q_{N\kappa}q_{M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}}\,\mathrm{erfc}\,(\alpha\, r_{N\kappa M\lambda}) \tag{2.44}$$

mit der komplementären Fehlerfunktion

$$\mathrm{erfc}\,(x) = 1 - \mathrm{erf}\,(x) \tag{2.45}$$

Dieser mit erfc $(r)/r$ konvergierende Anteil der Coulomb Energie wird ausschließlich zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkung herangezogen, die damit entsprechend der *Minimum Image Convention* einem Abschneideverfahren unterworfen werden kann.
Um die Energie der ursprünglichen Ladungsanordnung zu erhalten, wird nun der Anteil der zusätzlich addierten Ladungsverteilung im reziproken Raum berechnet und $U_{Coulomb}$ aus Gleichung 2.44 entsprechend korrigiert. Dies führt zu

$$U_{Coulomb}^{rez} = \frac{1}{2\epsilon_0 V} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha^2}\right) \left| \sum_i q_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \tag{2.46}$$

Da in Gleichung 2.44 die Wechselwirkung einer Ladung mit der am gleichen Ort positionierten Ladungsverteilung ausgeschlossen ist, dieser Term jedoch in der Gleichung 2.46 berücksichtigt wird, ist ein weiterer Korrekturterm für die sogenannte Selbst-Energie notwendig. Diese errechnet sich einfach aus der Summe der Wechselwirkungsausdrücke der Ladungen aller Moleküle in der zentralen Box mit den sie umgebenden Ladungsverteilungen

$$U_{Coulomb}^{selbst} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_M \sum_\lambda q_{M\lambda}^2 \tag{2.47}$$

Da die Summationen in Gleichung 2.44 nur intermolekulare Ladungspaare beinhaltet, wird zusätzlich noch ein Korrekturterm für die molekulare Selbst-Wechselwirkung benötigt:

$$U_{Coulomb}^{mol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_M \sum_\lambda \sum_{\kappa<\lambda} q_{M\lambda} q_{M\kappa} \frac{\text{erfc}\,(\alpha r_{M\lambda\kappa})}{r_{M\lambda\kappa}} \tag{2.48}$$

Der gesamte Beitrag der intermolekularen Coulomb Wechselwirkung ergibt sich durch Summierung dieser Ausdrücke:

$$U_{Coulomb}^{inter} = U_{Coulomb}^{real} + U_{Coulomb}^{rez} + U_{Coulomb}^{selbst} + U_{Coulomb}^{mol} \tag{2.49}$$

Mit dieser Trennung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen besteht weiterhin die Möglichkeit, intermolekulare Parameter für bestimmte Wechselwirkungen (z.B. 1-2, 1-3 Terme) zu skalieren und im Realraum zu berechnen. Die intermolekulare Realraum-Summation wird auf der Basis der Minimum Image Convention innerhalb eines Abschneideradius berechnet, während diese für die intramolekularen Terme nicht angewendet werden darf.

2.4.2.2 Der Particle-Mesh Ewald Algorithmus

Der Rechenaufwand bei Anwendung der soeben dargestellten klassischen Ewald-Summation steigt bei festgehaltenem Cut-Off Radius mit dem Quadrat der Systemgröße. Daher wurde in dieser Arbeit bei den mit MOSCITO durchgeführten Simulationen die *Particle-Mesh Ewald* Methode [25] in der von Essmann et al. [26] beschriebenen Methodik angewendet. Hierbei wird der in Gleichung 2.46 eingehende Strukturfaktor durch einen auf einem regelmäßigen Gitter $\mathbf{K}$ definierten Strukturfaktor approximiert:

$$\tilde{S}(\mathbf{K}) \approx S(\mathbf{k}) \equiv \sum_{i=1}^{N} q_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \tag{2.50}$$

$\tilde{S}(\mathbf{K})$ läßt sich analog zu $S(\mathbf{k})$ als diskrete Fourier-Transformation einer Größe auffassen, die man durch eine Abbildung der Ladungsverteilung auf ein regelmäßiges Gitter erhält. Diese Abbildung wird im Programmpaket MOSCITO mittels eines auf Cardinal B-Splines basierenden Interpolationsverfahrens berechnet. Technische Einzelheiten dieses Verfahrens werden ausführlich in [26] und [21] beschrieben. Durch die Verwendung des Verfahrens der schnellen dreidimensionalen Fourier-Transformation (*3D FFT*) skaliert der Rechenaufwand mit $O(N \log N)$.

2.5 Die Druckberechnung

In dieser Arbeit wurden Systeme bei konstantem Druck, konstanter Teilchenzahl und konstanter Temperatur untersucht (NPT-Ensemble). In Abschnitt 2.2 ist beschrieben worden, auf welche Weise das System an ein externes Druckbad gekoppelt wird. Hier soll nun beschrieben werden, wie sich der Druck berechnet. Die Grundlage liefert hierzu das Virialtheorem [17] in der schwerpunktsbasierten Darstellung. Hier gilt für die Komponenten des molekularen Drucktensors:

$$V(P)_{\alpha\beta} = \sum_{M} m_M (\boldsymbol{v}_M)_\alpha (\boldsymbol{v}_M)_\beta + \sum_{N} \sum_{M<N} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} (\mathbf{r}_{MN}^{cms})_\alpha \, (\mathbf{f}_{N\kappa M\lambda})_\beta \tag{2.51}$$
$$\alpha, \beta = x, y, z$$

Dabei ist $\mathbf{r}_{MN}^{cm}$ der Abstandsvektor der Schwerpunkte der Moleküle M und N, $\boldsymbol{v}_M$ ist die Geschwindigkeit des Schwerpunktes von Molekül M und $\mathbf{f}_{N\kappa M\lambda}$ ist die Kraft zwischen Atom κ des Moleküls N und Atom λ des Moleküls M. Konstant gehaltene Bindungsabstände und intramolekulare Wechselwirkungen tragen nicht zum Drucktensor bei. Werden elektrostatische Wechselwirkungen, wie in Abschnitt

2.4.2.1 beschrieben, mittels der Ewald-Summation behandelt, gibt dies zwei Beiträge zur Potentialfunktion, den paarweise additiven Realraumterm und den reziproken Gitterterm.
Mit

$$\mathbf{f}_{N\kappa M\lambda} = -\left(\frac{\partial U^{inter}}{\partial \mathbf{r}_{N\kappa M\lambda}}\right) \tag{2.52}$$

$$= -\left(\frac{\mathbf{r}_{N\kappa M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}}\right)\left(\frac{\partial U^{inter}}{\partial r_{N\kappa M\lambda}}\right) \tag{2.53}$$

ergibt sich bei Verwendung der Ewald Summation folgender Ausdruck für den Drucktensor [27, 28]:

$$V(P)_{\alpha\beta} = \sum_{N}\sum_{M<N}\sum_{\kappa}\sum_{\lambda}(\mathbf{r}^{cms}_{MN})_{\alpha}\left(\frac{\mathbf{r}_{N\kappa M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}}\right)_{\beta}$$

$$\cdot 24\left(\frac{\epsilon_{N\kappa M\lambda}}{\sigma_{N\kappa M\lambda}}\right)\left[2\left(\frac{\sigma_{N\kappa M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma_{N\kappa M\lambda}}{r_{N\kappa M\lambda}}\right)^{7}\right] \tag{2.54}$$

$$+\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{N}\sum_{M<N}\sum_{\kappa}\sum_{\lambda}\frac{(\mathbf{r}^{cms}_{NM})_{\alpha}(\mathbf{r}_{N\kappa M\lambda})_{\beta}}{r^3_{N\kappa M\lambda}}$$

$$\cdot\, q_{N\kappa}q_{M\lambda}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\alpha\, r_{N\kappa M\lambda}\exp(-\alpha^2 r^2_{N\kappa M\lambda}) + \mathrm{erfc}\,(-\alpha\, r_{N\kappa M\lambda})\right] \tag{2.55}$$

$$+\frac{1}{2\epsilon_0 V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\exp(-\frac{k^2}{4\alpha^2})}{k^2}S(\mathbf{k})S(-\mathbf{k})\left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{2\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{k}_{\beta}}{k^2} - \frac{\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{k}_{\beta}}{2\alpha^2}\right] \tag{2.56}$$

$$+\frac{1}{2\epsilon_0 V}\sum_{M}\sum_{\kappa}(\mathbf{r}^{cms}_{n} - \mathbf{r}_{M\kappa})_{\beta}\, q_{M\kappa}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right)}{k^2}$$

$$\cdot\, i\mathbf{k}_{\alpha}[S(\mathbf{k})\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{M\kappa}) - S(-\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{M\kappa})] \tag{2.57}$$

mit dem Strukturfaktor

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{i} q_i \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i) \tag{2.58}$$

Der Term 2.54 enthält die Lennard-Jones-Beiträge, 2.55 enthält die Beiträge aus der Realraum-Summation, 2.56 die der Summation im Fourier-Raum und der letzte Term (2.57) resultiert aus den oben diskutierten Korrekturen zum reziproken Gitter-Term.

3 Quantenchemie

3.1 Problemstellung

Die den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zugrundeliegenden Kraftfelder wurden zum Teil mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Hier sollen nun die wesentlichen Grundzüge der verwendeten quantenmechanischen Methoden dargestellt werden.
Das grundsätzliche Problem besteht hierbei zunächst im Auffinden von Lösungen der nichtrelativistischen, zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein System aus Kernen und Elektronen, das durch die Ortsvektoren $\mathbf{r}_\alpha$ bzw. $\mathbf{r}_i$ beschrieben wird:

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \tag{3.1}$$

Der Hamilton-Operator $\mathcal{H}$ hat für ein System aus N Elektronen und M Kernen folgende Form (in atomaren Einheiten):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = &-\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 \\ &-\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \end{aligned} \tag{3.2}$$

Die Laplace-Operatoren ∇_i^2 und ∇_α^2 beinhalten die Differentiation bezüglich der Koordinaten des Elektrons i und des Kerns α. Der erste Term in Gleichung 3.2 ist der Operator für die kinetische Energie der Elektronen, der zweite Term ist der Operator für die kinetische Energie der Kerne, der dritte Term repräsentiert die Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen, der vierte und der fünfte Term repräsentieren die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen bzw. Kernen.

3.2 Die Born-Oppenheimer Approximation

Von zentraler Bedeutung für die Quantenchemie ist die Born-Oppenheimer Näherung. An dieser Stelle soll sich die Diskussion jedoch auf qualitative Aspekte beschränken.
Da Kerne sehr viel schwerer als Elektronen sind, bewegen sie sich im Allgemeinen langsamer. Man betrachtet daher zunächst die Bewegung der Elektronen eines Moleküls im dem von fixierten Kernen erzeugten Punktladungsfeld. Damit läßt sich die kinetische Energie der Kerne (zweiter Term in Gleichung 3.2) vernachlässigen, und der letzte Term dieser Gleichung, der die Repulsion zwischen den Kernen beschreibt, wird konstant. Eine zu einem Operator addierte Konstante verschiebt lediglich die zugehörigen Eigenwerte, hat jedoch keinen Einfluß auf das Eigenfunktionsspektrum, so daß die verbleibenden Terme aus Gleichung 3.2 die Bewegung von N Elektronen im Feld von M Punktladungen beschreiben und somit den elektronischen Hamiltonian bilden.

$$\mathcal{H}_{elek} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.3}$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}_{elek}\Phi_{elek} = E_{elek}\Phi_{elek} \tag{3.4}$$

ist die elektronische Wellenfunktion

$$\Phi_{elek} = \Phi_{elek}^{\{\mathbf{r}_\alpha\}}(\{\mathbf{r}_i\}), \tag{3.5}$$

die explizit von den elektronischen Koordinaten, jedoch lediglich parametrisch von den nuklearen Koordinaten abhängt[1]. Damit wird die elektronische Energie eine Funktion der Kernkoordinaten:

$$E_{elek} = E_{elek}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \tag{3.6}$$

Die gesamte Energie für ein vorgegebenes, festes Kerngerüst enthält zusätzlich die Coulomb-Repulsions Terme:

$$E_{tot} = E_{elek} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \tag{3.7}$$

[1] Mit parametrischer Abhängigkeit ist gemeint, daß Φ_{elek} für verschiedene Kernarrangements eine jeweils andere Funktion der Elektronenkoordinaten ist, wobei die Kernkoordinaten nicht explizit in Φ_{elek} auftauchen.

Nachdem das elektronische Problem gelöst ist, läßt sich in analoger Weise das Problem für die Kernbewegung formulieren. Da sich die Elektronen viel schneller als die Kerne bewegen, lassen sich die Elektronenkoordinaten durch ihre über die elektronische Wellenfunktion gemittelten Werte ersetzen. Damit wird ein Hamiltonian für die Bewegung der Kerne im gemittelten Feld der Elektronen erzeugt:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mathrm{nukl}} &= -\sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \\ &\quad + \left\langle -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \qquad (3.8) \\ &= -\sum_{\alpha=1}^{M} \frac{1}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + E_{\mathrm{tot}}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) \qquad (3.9)\end{aligned}$$

Die Gesamtenergie läßt sich also als Potential für die Kernbewegung interpretieren. Die Lösungen der zugehörigen Schrödinger-Gleichung beschreiben die Vibrationen, Rotationen und Translationen eines Moleküls.
Da im Folgenden nur noch elektronische Beiträge diskutiert werden, wird der Index "elek" nicht mehr explizit angegeben.

3.3 N-Elektronen Wellenfunktionen

Trotz der Vereinfachung des Problems durch die Separation von Elektronen und Kernen ist Gleichung 3.4 für $N > 1$ nicht exakt lösbar. Der Grund hierfür liegt im Elektron-Elektron-Repulsions Term. Mit Hilfe des Variationsprinzips und unter Einführung weiterer Annahmen lassen sich jedoch approximative Lösungen von Gleichung 3.4 angeben. Das einfachste Näherungsverfahren ist das Hartree-Fock Verfahren, welches nun näher diskutiert wird.
Der elektronische Hamiltonian (Gleichung 3.3) hängt lediglich von den räumlichen Koordinaten der Elektronen ab. Zur vollständigen Beschreibung eines Elektrons ist es jedoch notwendig, auch dessen Spin-Zustand zu charakterisieren. Dieser läßt sich durch Einführung der zwei Spinfunktionen $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$, die zu den Zuständen Spin up bzw. Spin down gehören, beschreiben. α und β sind vollständige, orthonormale Funktionen einer nicht weiter zu spezifizierenden Spin-Variablen ω. Ein Elektron wird also vollständig durch die Angabe von drei Raum- und einer Spin-Koordinate beschrieben. Diese Koordinaten werden im folgenden mit $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ bezeichnet. Die Wellenfunktion eines N-Elektronen Systems ist dann eine Funktion

von $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N$ und wird mit $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N)$ bezeichnet. Das *Antisymmetrieprinzip* besagt, daß eine Vielelektronenwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinate $\mathbf{x}$ zweier beliebiger Elektronen sein muß:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_i, ..., \mathbf{x}_j, ...\mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_j, ..., \mathbf{x}_i, ...\mathbf{x}_N) \tag{3.10}$$

Die exakte Wellenfunktion muß daher nicht nur die Schrödinger-Gleichung 3.4 lösen, sondern auch antisymmetrisch im Sinne von Gleichung 3.10 sein.
Ein *Orbital* wird definiert als eine Wellenfunktion für ein einzelnes Elektron. Für die hier behandelten molekularen elektronischen Strukturen benutzt man *molekulare Orbitale* für die Wellenfunktionen der Elektronen. Ein *räumliches Orbital* $\psi_i(\mathbf{r})$ beschreibt die räumliche Verteilung eines Elektrons, so daß $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, das Elektron im Volumenelement $d\mathbf{r}$ um $\mathbf{r}$ zu finden. Die Wellenfunktion eines Elektrons, die sowohl dessen räumliche Verteilung als auch den Spinzustand beschreibt, wird mit *Spin-Orbital* bezeichnet. Aus jedem räumlichen Orbital lassen sich durch Multiplikation mit den Spin-Funktionen α bzw. β zwei verschiedene Spin-Orbitale χ konstruieren:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \quad \text{oder} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{3.11}$$

Aus einem gegebenen Satz von K räumlichen Orbitalen $\{\psi_i | \; i = 1, ..., K\}$ lassen sich somit 2K Spin-Orbitale $\{\chi_i | \; i = 1, ..., 2K\}$ konstruieren:

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \\ i &= 1, ..., K \end{aligned} \tag{3.12}$$

Bei orthogonalen räumlichen Orbitalen sind auch die Spin-Orbitale orthogonal.

3.3.1 Slater-Determinanten

Mittels der Spin-Orbitale, die einzelne Elektronen beschreiben, lassen sich nun Wellenfunktionen für N-Elektronen Systeme erzeugen. Für ein System von nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen ergibt sich die Gesamtwellenfunktion als Produkt von Spin-Orbitalen für jedes Teilchen. Dieses Produkt muß auf Grund von Gleichung 3.10 antisymmetrisiert werden. Dieses läßt sich z.B. durch die Einführung von Slater-Determinanten erreichen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N) = (N\,!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \tag{3.13}$$

Die Slater-Determinante beschreibt N Elektronen in N Spin-Orbitalen, ohne daß spezifiziert wird, welches Elektron welches Orbital besetzt (Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen). Zur besseren Übersicht läßt sich eine Slater-Determinante durch eine kürzere Schreibweise darstellen, in der lediglich die Diagonalelemente gezeigt werden:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \tag{3.14}$$

$$\equiv |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle \tag{3.15}$$

Gleichung 3.15 impliziert, daß die Elektronen immer in der Reihenfolge $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N$ indiziert werden. Da die Vertauschung von jeweils zwei Spalten der Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen entspricht, ist die Antisymmetrie der Wellenfunktion durch Verwendung von Slater-Determinanten gewährleistet:

$$|\cdots\chi_m\cdots\chi_n\cdots\rangle = -|\cdots\chi_n\cdots\chi_m\cdots\rangle \tag{3.16}$$

Insbesondere ist durch die Determinanten-Formulierung gewährleistet, daß zwei Elektronen nicht dasselbe Spin-Orbital besetzen können, da dann zwei Spalten identisch wären und die Determinante verschwände (Pauli-Prinzip). Aus orthonormalen Spin-Orbitalen aufgebaute Slater-Determinanten sind normiert. N-Elektronen Slater-Determinanten mit verschiedenen besetzten orthonormalen Spin-Orbitalen sind orthogonal.

Durch die Verwendung von Slater-Determinanten zur Beschreibung von Vielelektronensystemen werden gleichzeitig *Austauscheffekte*[2] eingeführt. Bei Verwendung einer einzelnen Slater-Determinanten handelt es sich um *Austausch-Korrelationen*, womit gemeint ist, daß die Bewegung zweier Elektronen mit parallelen Spins korreliert ist (dies gilt auch für nichtwechselwirkende Elektronen, die durch eine Summe von Einteilchen-Hamilton-Operatoren beschrieben werden). Da es im Rahmen dieser Beschreibung jedoch keine Korrelation in der Bewegung zweier Elektronen mit antiparallelen Spins gibt, spricht man bei Ein-Determinanten-Näherungen üblicherweise von unkorrelierten Wellenfunktionen.

[2]Der Begriff *Austauscheffekt* rührt von der Forderung, daß $|\Psi|^2$ invariant gegenüber der gleichzeitigen Vertauschung von Orts- und Spin-Variablen zweier beliebiger Elektronen sein muß.

3.3.2 Die Hartree-Fock Näherung

Die einfachste antisymmetrische Wellenfunktion zur Beschreibung des Grundzustandes eines N-Elektronensystems ist also eine Slater-Determinante:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \tag{3.17}$$

Die wesentliche Näherung des Hartree-Fock Verfahrens liegt in der Beschreibung eines N-Elektronensystems mit nur einer Slater-Determinanten. Zur Bestimmung der Orbitale, aus denen diese Determinante gebildet wird, benutzt man das *Variationsprinzip*. Dieses Prinzip besagt, daß die (im energetischen Sinne) beste Wellenfunktion dieser funktionellen Form diejenige ist, die die niedrigst mögliche Energie

$$E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle \tag{3.18}$$

liefert, wobei $\mathcal{H}$ der komplette elektronische Hamiltonian ist (siehe Gleichung 3.3). Als Nebenbedingung bei der Variation wird lediglich die Orthogonalität der Spin-Orbitale gefordert. Die Variationsmöglichkeiten für die Wellenfunktion aus Gleichung 3.18 liegen in der Wahl der Spin-Orbitale χ_i. Durch Minimierung von E_0 bezüglich der Spin-Orbitale lassen sich die sogenannten *Hartree-Fock-Gleichungen* erhalten, die die optimalen Spin-Orbitale bestimmen.
Die Hartree-Fock Gleichungen sind von der Form

$$f(i)\,\chi_a(\mathbf{x}_i) = \epsilon_a\,\chi_a(\mathbf{x}_i), \tag{3.19}$$

wobei $f(i)$ ein effektiver Ein-Elektronenoperator ist (Fock-Operator) [29]:

$$f(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \nu^{HF}(\mathbf{x}_i) \tag{3.20}$$

$$\equiv h(i) + \nu^{HF}(i) \tag{3.21}$$

Die explizite Darstellung der Wirkung des Operators $\nu^{HF}(\mathbf{i})$ auf ein Spin-Orbital χ_a lautet:

$$\nu^{HF}(i)\,\chi_a(\mathbf{x}_i) =$$

$$\sum_{b\neq a}\left[\int d\mathbf{x}_j\;|\chi_b(\mathbf{x}_j)|^2\;r_{ij}^{-1}\right]\chi_a(\mathbf{x}_i) - \sum_{b\neq a}\left[\int d\mathbf{x}_j\;\chi_b^*(\mathbf{x}_j)\chi_a^*(\mathbf{x}_j)\;r_{ij}^{-1}\right]\chi_b(\mathbf{x}_i) \tag{3.22}$$

Die ersten beiden Terme in Gleichung 3.20 stellen die kinetische und die potentielle Energie der Anziehung eines Elektrons durch die Kerne dar. Die zwei Terme in

Gleichung 3.22 repräsentieren die Elektron-Elektron Wechselwirkungen (ohne diese Terme wäre

$$h(i)\,\chi_a(\boldsymbol{x}_i) = \epsilon_a\,\chi_a(\boldsymbol{x}_i) \tag{3.23}$$

eine ohne weitere Näherungen lösbare Schrödinger-Gleichung für die Spin-Orbital Zustände eines Elektrons im Feld der Kerne). Der erste dieser Zwei-Elektronen-Terme beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung und erscheint auch bei einem nicht-antisymmetrischen Ansatz für die Wellenfunktion. Dieser Term läßt sich anschaulich interpretieren:
In einer exakten Theorie wird die Coulomb-Wechselwirkung durch einen Zwei-Elektronen Operator r_{ij}^{-1} dargestellt. In der Hartree-Fock Näherung spürt das Elektron i in χ_a ein Ein-Elektron Coulomb-Potential

$$v_a^{\mathrm{Coul}}(i) = \sum_{b\neq a}\int d\boldsymbol{x}_j\;|\chi_b(\boldsymbol{x}_j)|^2\;r_{ij}^{-1} \tag{3.24}$$

Das von Elektron i gespürte Potential r_{ij}^{-1}, das mit dem augenblicklichen Aufenthaltsort von Elektron j verknüpft ist, wird also durch ein Ein-Elektronen Potential ersetzt. Dieses Potential erhält man durch Mittelung der Wechselwirkung r_{ij}^{-1} der Elektronen i und j über alle Raum- und Spin-Koordinaten $\boldsymbol{x}_j$ von Elektron j, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit $d\boldsymbol{x}_j\;|\chi_b(\boldsymbol{x}_j)|^2$, daß sich dieses Elektron im Volumenelement $d\boldsymbol{x}_j$ um $\boldsymbol{x}_j$ aufhält. Durch Summation über alle $b \neq a$ erhält man das durch die $(N-1)$ Elektronen in den anderen Spin-Orbitalen erzeugte und auf das Elektron in χ_a wirkende gemittelte Potential. Im Zusammenhang mit dieser Interpretation ist es üblich, einen Coulomb-Operator

$$\mathcal{J}_b(i) = \int d\boldsymbol{x}_j\;|\chi_b(\boldsymbol{x}_j)|^2\;r_{ij}^{-1} \tag{3.25}$$

zu definieren, der das mittlere lokale Potential bei $\boldsymbol{x}_i$ beschreibt, das von einem Elektron in χ_b erzeugt wird.
Der Austausch-Term in 3.22 resultiert aus der Antisymmetrie der Slater-Determinante und hat keine einfache klassische Interpretation. Es läßt sich jedoch ein Austausch-Operator $\mathcal{K}_b(i)$ durch seine Wirkung auf ein Spin-Orbital $\chi_a(\boldsymbol{x}_i)$ definieren

$$\mathcal{K}_b(i)\,\chi_a(\boldsymbol{x}_i) = \left[\int d\boldsymbol{x}_j\;\chi_b^*(\boldsymbol{x}_j)\,r_{ij}^{-1}\,\chi_a(\boldsymbol{x}_j)\right]\chi_b(\boldsymbol{x}_i) \tag{3.26}$$

Damit schreibt sich 3.19 als Eigenwertgleichung

$$\left[h(i) + \sum_{b\neq a}\mathcal{J}_b(i) - \sum_{b\neq a}\mathcal{K}_b(i)\right]\chi_a(\boldsymbol{x}_i) = \epsilon_a\chi_a(\boldsymbol{x}_i) \tag{3.27}$$

Die Strategie zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung, für die N-Elektronen-Wellenfunktion eine Slaterdeterminante mit N Spin-Orbitalen anzusetzen, führt also zu einer effektiven Ein-Elektronen-Theorie, in der die Elektron-Elektron Abstoßung durch ein gemitteltes Potential ersetzt wird.
Das Hartree-Fock Potential $\nu^{HF}(i)$ hängt von den Spin-Orbitalen der anderen Elektronen ab (d.h. der Fock-Operator wird aus seinen Eigenfunktionen gebildet). Damit ist die Hartree-Fock-Gleichung 3.27 nichtlinear und muß iterativ gelöst werden. Dieses Lösungsverfahren wird "self-consistent-field" (SCF) Methode genannt. Hierzu werden für die Spin-Orbitale bestimmte Startwerte angenommen und mit diesen die Operatoren $\nu^{HF}(i)$ und damit die Fock-Operatoren konstruiert. Die Lösung des Hartree-Fock Eigenwert-Problems 3.27 führt zu einem neuen Satz von Spin-Orbitalen, aus denen wiederum die Fock-Operatoren bestimmt werden, um das Verfahren erneut zu durchlaufen. Diese Iteration wird bis zum Erreichen der Selbstkonsistenz wiederholt, d.h. bis sich die Spin-Orbitale, aus denen die Fock-Operatoren konstruiert sind, um nicht mehr als einen vorgegebenen Wert von deren Eigenfunktionen unterscheiden.
Die Lösung von Gleichung 3.19 bzw. 3.27 liefert also einen Satz $\{\chi_k\}$ von orthonormalen Hartree-Fock Spin-Orbitalen mit den Orbital-Energien $\{\epsilon_K\}$. Die N Spin-Orbitale mit den niedrigsten Orbital-Energien werden *besetzte Orbitale* genannt. Die aus diesen Orbitalen aufgebaute Slater-Determinante ist die Hartree-Fock Grundzustandswellenfunktion und damit die beste Variationsnäherung der Grundzustandswellenfunktion bei einem Ansatz mit einer Slater-Determinanten.
Die elektronische Grundzustands-Energie E_0 berechnet sich nach Gleichung 3.18 als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonians. Die Gesamtenergie ergibt sich dann gemäß Gleichung 3.7 aus der elektronischen Energie E_0 und der Coulomb-Energie der Kerne

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \tag{3.28}$$

Die vorangestellte Betrachtung bezog sich auf allgemeine Sätze von Spin-Orbitalen $\{\chi_i\}$. Zur praktischen Umsetzung muß man jedoch spezifischere Annahmen über die Orbitale machen: Spin-Orbitale, die dieselben räumlichen Funktionen für α- und β-Spins beinhalten,werden *restricted spin orbitals* genannt. Molekulare Systeme mit gerader Elektronenzahl werden häufig mit $n = N/2$ doppelt besetzten räumlichen Orbitalen beschrieben (damit beschränkt man sich natürlich auf die Beschreibung von "closed shell" Grundzuständen). Diese Methode hat den Namen restricted Hartree Fock (RHF) und ist in dieser Arbeit ausschließlich benutzt worden.
Details zu diesem Thema finden sich z.B. in [29] oder [30].

3.3.2.1 Der Hartree-Fock Hamiltonian

Im vorhergehenden Abschnitt wurde das Hartree-Fock Verfahren als eine Approximation mit exaktem Hamiltonian, aber mit als Slater-Determinante genäherter Wellenfunktion dargestellt. Für post Hartree-Fock Rechnungen ist es jedoch sinnvoll, die Hartree-Fock Theorie unter einem anderen, aber äquivalenten Gesichtspunkt zu betrachten:
Die vorangestellte Diskusion beinhaltete nicht das direkte Lösen der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle, \tag{3.29}$$

sondern mit Hilfe des Variationsprinzips wurde eine Näherung Ψ_0 für Φ_0 gefunden. Es läßt sich nun zeigen, daß es einen approximativen N-Elektronen Hamilton-Operator $\mathcal{H}_0$ gibt, für den $|\Psi_0\rangle$ eine exakte Eigenfunktion ist. Dieser *Hartree-Fock Hamiltonian* ist aus der Summe der Fock-Operatoren (siehe Gleichung 3.20) aufgebaut:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} f(i) \tag{3.30}$$

$|\Psi_0\rangle$ ist eine Eigenfunktion des Hartree-Fock Operators, deren Eigenwert nicht die Hartree-Fock Energie E_0, sondern die Summe der Orbital-Energien $\sum_a \epsilon_a$ ist. Es läßt sich allgemein zeigen, daß jede Determinante, die aus dem Satz $\{\chi_i\}$ der Eigenfunktionen des Fockoperators gebildet wird, eine Eigenfunktion von $\mathcal{H}_0$ ist (siehe z.B. 3.27). Deren Eigenwert ergibt sich aus der Summe der Orbital-Energien der in dieser Determinante enthaltenen Spin-Orbitale.

3.4 Perturbative Energie-Korrekturen

Man hat damit einen vollständigen Satz von Eigenfunktionen eines ungestörten Hamilton-Operators erhalten, der als Basis für eine Rayleigh-Schrödinger Störungsentwicklung der exakten Energie dienen kann (die Differenz zwischen der exakten Energie, also des Eigenwerts der Grundzustandslösung der nichtrelativistischen elektronischen Schrödinger-Gleichung, und der HF-Grundzustandsenergie E_0 heißt *Korrelationsenergie*).

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \ldots \tag{3.31}$$

Die ungestörte Energie nullter Ordnung ist damit einfach

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \tag{3.32}$$

mit

$$\mathcal{H}_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle \tag{3.33}$$

Sei

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} \tag{3.34}$$

dann ist die Störung

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} \nu^{HF}(i) \tag{3.35}$$

gerade die Differenz zwischen der exakten Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der Summe der Hartree-Fock Coulomb- und Austausch-Potentiale. Die Hartree-Fock Energie läßt sich gemäß

$$E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_0|\mathcal{H}_0|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_0\rangle \tag{3.36}$$

$$= \sum_a \epsilon_a + \langle\Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_0\rangle \tag{3.37}$$

$$= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \tag{3.38}$$

berechnen, wobei $\langle\Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_0\rangle$ die Energiekorrektur erster Ordnung in der Entwicklung für E_0 (Gleichung 3.31) ist. Die Hartree-Fock Grundzustandsenergie E_0 ist also die Summe der Energien nullter und erster Ordnung, die erste Korrektur zur Hartree-Fock Energie tritt daher erst in der zweiten Ordnung der Störungstheorie auf. Es folgt somit für die Korrelationsenergie:

$$E_{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \cdots \tag{3.39}$$

Da der Ansatz zur Berechnung der Korrelationsenergie, den Hartree-Fock Hamiltonian als Hamiltonian nullter Ordnung für eine Störungsentwicklung eines N-Elektronen Systems zu benutzen, zum ersten Mal von C. Møller und M. S. Plesset [31] gewählt wurde, spricht man häufig von Møller-Plesset Störungstheorie. Eine Störungsentwicklung n-ter Ordnung wird mit MPn bezeichnet. Ein Nachteil dieser

Methode liegt sicherlich darin, daß bei endlicher Entwicklung die erhaltenen Energien nicht notwendig eine obere Schranke für die exakten Energien darstellen.
Das allgemeine Ergebnis der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie liefert für die Energiekorrektur zweiter Ordnung

$$E_0^{(2)} = \sum_n{}' \frac{|\langle 0|\mathcal{V}|n\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{3.40}$$

wobei die Summation über alle Zustände mit Ausnahme des Grundzustandes läuft. Der Grundzustand ist durch den HF-Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ festgelegt. Die Zustände $|n\rangle$ sind die zweifach angeregten Slaterdeterminanten $|\Psi_{rs}^{ab}\rangle$. Das sind die Slaterdeterminanten, bei der zwei besetzte Orbitale χ_a und χ_b durch zwei unbesetzte (virtuelle) Orbitale χ_r und χ_s ausgetauscht sind:

$$|\Psi_{rs}^{ab}\rangle \equiv |\chi_1 \cdots \chi_r \cdots \chi_s \cdots \chi_N\rangle \tag{3.41}$$

wenn

$$|\Psi_0\rangle \equiv |\chi_1 \cdots \chi_a \cdots \chi_b \cdots \chi_N\rangle \tag{3.42}$$

Mit der Definition

$$\langle ij|kl\rangle \equiv \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\, \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2) \tag{3.43}$$

ergibt sich für ein closed-shell System mit $N/2$ Spin-Orbitalen

$$E_0^{(2)} = 2\sum_{abrs}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ab\rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} - \sum_{abrs}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ba\rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{3.44}$$

Das ist der wahrscheinlich einfachste Ausdruck für eine Näherung der Korrelationsenergie. Höhere Ordnungen sind im Rahmen dieser Arbeit nicht berechnet worden, Ausdrücke dafür sind z.B. in [29] oder [32] zu finden.

3.5 Durchführung der Rechnungen

Eine exakte numerische Lösung der kombinierten Integro-Differential Hartree-Fock Gleichung 3.27 ist nur für Atome möglich. Zur Berechnung von Molekülen wird stattdessen ein Satz von Basisfunktionen eingeführt, nach denen die Spin-Orbitale entwickelt werden. Dies führt zu einem System von algebraischen Matrix-Gleichungen.

Für zweiatomige Moleküle werden üblicherweise Atomorbitale benutzt, deren Zentren auf beide Atome verteilt werden. Diese Basisfunktionen können als Kombination von Slater-Orbitalen dargestellt werden. Slater-Orbitale (auch *Slater type orbitals STO*) der Form

$$\Phi_n^{SF}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = N_n^{SF}\, r^{n-1}\, \exp\left(-\zeta\, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|\right)\; Y_l^m(\Theta, \Phi) \tag{3.45}$$

$Y_l^m(\Theta, \Phi)$ sind die Kugelflächenfunktionen

eignen sich sehr gut für dieses Problem, da sie den Lösungsfunktionen des Wasserstoffatoms entsprechen und insbesondere die Verhältnisse am Kernort ($\frac{\partial \Phi_n^{SF}}{\partial r}|_{r=0} \neq 0$) und für $r \to \infty$ richtig wiedergeben. Bei mehr als zwei Atomen stößt man vor allem bei der Berechnung der benötigten Integrale auf Schwierigkeiten. Für Moleküle mit mindestens vier Atomen sind ein-, zwei-, drei- und vier-Zentren-Integrale zu lösen (z.B. führt die Verwendung von k Basisfunktionen auf eine Anzahl von $O(k^4)$ vier-Zentren Abstoßungsintegrale der Form aus Gleichung 3.43). Die Verwendung von Slater-Orbitalen benötigt dabei extrem viel Rechenzeit und ist deshalb bei steigender Systemgröße nicht optimal.
Im nächsten Abschnitt wird das Vorgehen zur numerischen Lösung der Hartree-Fock Gleichungen skizziert:

3.5.1 Basisfunktionen und Basissätze

Zunächst werden die Hartree-Fock-Gleichungen für allgemeine Spin-Orbitale zu räumlichen Eigenwertgleichungen umgeformt, wobei jedes besetzte räumliche Orbital $\{\psi_a | a = 1, ..., N/2\}$ zwei Elektronen enthält. Da die resultierenden Gleichungen auch nicht numerisch lösbar sind, wird ein Satz bekannter Basis-Funktionen eingeführt, nach denen die Orbitale entwickelt werden. Das Verfahren führt zu Gleichungen [33], die sich durch Standard-Matrixtechniken lösen lassen. Mit den Basisfunktionen $\{\Phi_\mu | \mu = 1, 2, ..., K\}$ wird für die unbekannte Wellenfunktion folgender Ansatz gewählt:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i} \Phi_\mu \tag{3.46}$$

Wäre der Satz $\{\Phi_\mu\}$ vollständig, wäre die Entwicklung exakt. Aus praktischen Gründen kann man natürlich nur mit endlichen Basissätzen arbeiten. Daher ist es wesentlich, eine Basis zu wählen, mit der eine ausreichend genaue Approximation der exakten Molekülorbitale $\{\psi_i\}$ erreicht werden kann. Insbesondere gilt dies für die besetzten Orbitale, die den Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ und die Grundzustandsenergie

E_0 bestimmen. Je vollständiger der Basissatz ist, desto besser wird die Darstellung der Molekülorbitale, d. h. die Molekülorbitale konvergieren gegen die echten Eigenfunktionen des Fock-Operators (das ist das sogenannte *Hartree Fock Limit*).
Als Basisfunktionen werden sehr häufig Gauss-Funktionen der Form

$$\Phi_{ijk}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = N_{ijk}^{GF} x^i y^j z^k \exp\left(-\alpha \left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a\right|^2\right) \tag{3.47}$$

benutzt. (Für $i + j + k = 0$ spricht man von s-Gaussians, für $i + j + k = 1$ von p-Gaussians, für $i + j + k = 2$ von d-Gaussians , usw.)

Es ergeben sich zwei Anforderungen an die gewählten Basissätze:

1. Zum einen benötigt man möglichst effiziente Funktionen in dem Sinne, daß die Entwicklung 3.46 möglichst wenig Terme für eine genaue Widergabe der Molekülorbitale ψ_i darstellt. Für diese Anforderung sind Slater-Funktionen besser geeignet als Gauss-Funktionen.

2. Die Geschwindigkeit, mit der die Zwei-Elektronen-Integrale berechnet werden können, sollte möglichst groß sein. Hierfür sind Gauss-Funktionen besser geeignet.

Wegen des Geschwindigkeitsvorteils werden für Molekülberechnungen hauptsächlich *kontrahierte* Gauss-Funkionen benutzt. Hierbei besteht jede Basisfunktion aus einer festen Linearkombination (Kontraktion) von (primitiven) Gauss-Funktionen. Die zugehörigen Exponenten und Kontraktionskoeffizienten können je nach Problemstellung gewählt werden (z.B. so, daß sie Slater-Funktionen, HF-Atom-Orbitale oder irgendwelche anderen Sätze von Funktionen approximieren). Eine Kontraktion hat die Form

$$\Phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu} \Phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P) \tag{3.48}$$

wobei $\alpha_{p\mu}$ und $d_{p\mu}$ die Kontraktionsexponenten und -koeffizienten und L die Kontraktionslänge sind. Die zu optimierenden Variationsparameter sind damit lediglich die $C_{\mu i}$ aus Gleichung 3.46, nicht jedoch die Exponenten der Gauss-Funktionen, so daß man es, nachdem die Basis bestimmt wurde, mit einem linearen Variationsproblem zu tun hat.

3.5.1.1 Minimale Basis

Mit minimal wird die Basis bezeichnet, die die geringste Anzahl von Funktionen enthält, um die besetzten Orbitale eines Atoms zu beschreiben (wobei typischerweise fünf Funktionen für die Atome Li bis Ne benutzt werden, auch wenn die

2p-Orbitale nicht besetzt sind). Hierzu gehören die Basissätze STO-LG [32]. Dabei wird eine Kontraktion von L primitiven Gaussians für jede Basisfunktion durchgeführt. Die Kontraktionskoeffizienten und -exponenten werden durch Minimierung der mittleren quadratischen Abweichungen von Slater-Funktionen, d. h. durch Minimierung von Integralen der Form

$$\int d\mathbf{r} \ \left[\Phi_{1s}^{SF}(\zeta = 1.0, \mathbf{r}) - \Phi_{1s}^{CGF}(\mathbf{r})\right] \tag{3.49}$$

analog für 2s,2p, ...

bestimmt.

3.5.1.2 Split-Valence Basis mit Polarisationsfunktionen: 6-31G*

Eine minimale Basis besitzt nur sehr begrenzte Flexibilität. Eine beträchtliche Erhöhung der Flexibilität wird erreicht, indem zwei Basisfunktionen für jedes Orbital angesetzt werden. Das liefert eine *double-zeta-Basis*. Die inneren Schalen eines Moleküls tragen wenig zu den meisten chemischen Eigenschaften bei und variieren nur leicht von Molekül zu Molekül. Eine minimale Basis für die inneren Schalen hat, im Vergleich zu einer double-zeta-Basis, Auswirkungen auf die Energie, jedoch einen sehr geringen Effekt auf Größen wie Dipolmomente und Ladungsdichten. Daher werden in quantenchemischen Berechnungen häufig sogenannte *split-valence Basissätze* verwendet, wobei die Valenzorbitale double-zeta Qualität besitzen und die inneren Orbitale durch jeweils eine Basis-Funktion beschrieben werden. Ein Standardbasissatz aus dieser Klasse von Basissätzen ist 6-31G [34, 35]. Hierbei beinhalten die inneren Funktionen (1s für Li bis Ne) Kontraktionen aus sechs Gaussfunktionen, während die Valenzorbitale jeweils durch eine Kontraktion aus drei Gaussfunktionen und eine unkontrahierte Gaussfunktion beschrieben werden. Im Gegensatz zu STO-LG werden die Kontraktionsexponenten und Kontraktionskoeffizienten bei diesem Basissatz nicht durch Anpassung an eine vorgegebene funktionelle Form erhalten, sondern durch Minimierung der SCF-Energie von Atomen. Beim Polarisationsbasissatz 6-31G* [36] werden zusätzlich Polarisationsfunktionen (d-Funktionen) zu den schweren Atomen addiert (zusätzliche d-Funktionen für die schweren Kerne **und** p-Funktionen für die Wasserstoffe führen zur Basis 6-31G** [36]). In dieser Arbeit sind die quantenmechanischen Rechnungen zum größten Teil mit dem Basissatz 6-31G* durchgeführt worden.

3.6 Populationsanalyse und Dipolmomente

Es zeigt sich, daß die elektrostatische Wechselwirkung von Flüssigkristallmolekülen eine wichtige Rolle bei der Ausbildung nematischer Phasen spielt. Im Folgenden wird dargestellt, wie aus den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen Dipolmomente und Ladungsparameter für den Coulomb-Anteil des molekularmechanischen Kraftfeldes (siehe Gleichung 2.24) bestimmt werden können.
Viele Eigenschaften, die sich aus molekularen Wellenfunktionen berechnen lassen, werden durch eine Summe von Ein-Elektronen-Operatoren der Form

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} g(i) \tag{3.50}$$

beschrieben, wobei $g(i)$ irgendein Operator ist, der von den Koordinaten eines einzelnen Elektrons abhängt. Der zugehörige Erwartungswert lautet

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \langle \Psi_0 \,|\, \mathcal{O}_1 \,|\, \Psi_0 \rangle \tag{3.51}$$

$$= \sum_{a}^{N/2} \langle \psi_a \,|\, g \,|\, \psi_a \rangle \tag{3.52}$$

$$= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu \,|\, g \,|\, \mu \rangle \tag{3.53}$$

Hierbei sind $\langle \nu | g | \mu \rangle$ die Matrixelemente von g bezüglich der Basisfunktionen Φ_μ und Φ_ν und $P_{\mu\nu}$ die durch die Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu i}$ (siehe Gleichung 3.46) definierte Dichtematrix:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{a}^{N/2} C_{\mu a} C^{*}_{\nu a} \tag{3.54}$$

Die klassische Definition des Dipolmomentes einer Ansammlung von Punktladungen q_i an den Orten $\mathbf{r}_i$ lautet

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i} q_i \mathbf{r}_i \tag{3.55}$$

Der entsprechende Ausdruck für die quantenmechanische Berechnung an einem Molekül ist damit

$$\boldsymbol{\mu} = \left\langle \Psi_0 \,\middle|\, -\sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \,\middle|\, \Psi_0 \right\rangle + \sum_{\alpha} Z_\alpha \mathbf{r}_\alpha \tag{3.56}$$

Der erste Term dieser Gleichung stellt den (quantenmechanischen) Beitrag der Elektronen mit Ladung -1, der zweite Term stellt den (klassischen) Beitrag der Kerne mit Kernladungszahl Z_α zum Dipolmoment dar. Da der elektronische Dipoloperator $(-\sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i)$ ein Ein-Elektronen-Operator ist, folgt aus Gleichung 3.53

$$\boldsymbol{\mu} = -\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}\langle\mu\,|\,\mathbf{r}\,|\,\nu\rangle + \sum_{\alpha} Z_\alpha \mathbf{r}_\alpha \tag{3.57}$$

oder komponentenweise dargestellt

$$\mu_x = -\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}\langle\mu\,|\,x\,|\,\nu\rangle + \sum_{\alpha} Z_\alpha x_\alpha \tag{3.58}$$

$$y, z \quad \text{analog}$$

Die Partialladungen für die Simulationen werden, wie in den Abschnitten 4.1.1 und 5.1.1.1 detailliert dargestellt wird, aus quantenmechanisch berechneten Erwartungswerten für elektrostatische Potentiale in einer vorgegebenen Punktmenge um ein einzelnes Molekül berechnet. Der klassische Ausdruck für das von einer Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r}')$ am Ort $\mathbf{r}$ erzeugte elektrostatische Potential lautet

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}' \tag{3.59}$$

Da es sich bei den zugehörigen Operatoren genauso wie beim Dipolmoment um Ein-Elektronenoperatoren handelt, erhält man als quantenmechanischen Ausdruck für das Potential in einem Punkt $\mathbf{r}_i$

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}\int\langle\nu\,|\,r_{ij}^{-1}\,|\,\nu\rangle\,d\mathbf{r}_j \tag{3.60}$$

Zur Berechnung dieser Erwartungswerte werden also neben der Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ lediglich die Matrixelemente der entsprechenden Ein-Elektronen-Operatoren mit den Basisfunktionen benötigt.

4 Das Potentialmodell der GROMOS-Simulationen

4.1 Parametrisierung des Kraftfeldes

Wie aus den vorangestellten Kapiteln folgt, ist das verwendete Kraftfeld entscheidend für den Realitätsgrad der Simulationen und damit für die hieraus gewonnenen dynamischen und strukturellen Eigenschaften. Um an frühere von G. Krömer durchgeführte Untersuchungen der flüssigkristallinen Substanz 5PCH anzuknüpfen [15, 16, 37], wurden zunächst Simulationen mit dem Programmpaket GROMOS [22] durchgeführt. Im Programmpaket GROMOS werden die aliphatischen CH_2- und CH_3- sowie die aromatischen CH-Gruppen in der sogenannten United Atom (UA) Approximation behandelt. Das bedeutet, daß die Parameter der Kohlenstoffatome implizit die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome enthalten. Somit beinhaltet das Modell die explizite Berücksichtigung von insgesamt 19 Kraftzentren, nämlich 18 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom. Diese Kraftzentren werden in verschiedene Wechselwirkungstypen unterteilt, denen man jeweils die gleichen Kraftfeldparameter zuordnet. Diese Einteilung und die im Folgenden benutzte Nomenklatur ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Zur besseren Übersicht wird in Abbildung 4.2 die Nummerierung der Atome gezeigt, auf die

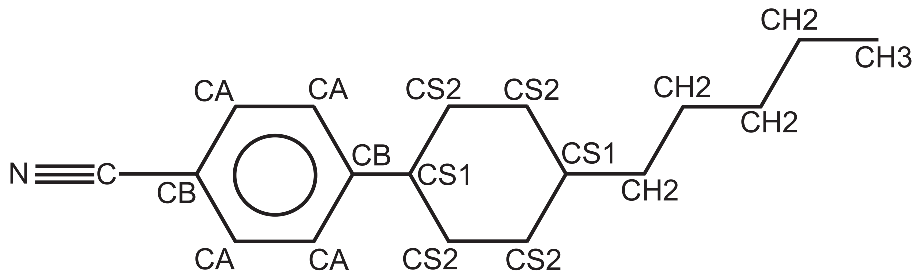


Abbildung 4.1: Definition der Wechselwirkungstypen, wie sie in den mit dem Programmpaket GROMOS durchgeführten Simulationen verwendet wurden.

ebenfalls häufig zurückgegriffen wird.

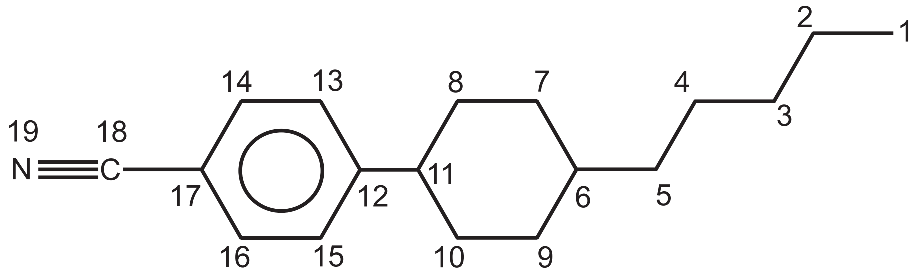


Abbildung 4.2: Nummerierung der Atome im mit GROMOS simulierten System.

Für die hier vorgestellten Simulationen wurden zum größten Teil die von GROMOS zur Verfügung gestellten Kraftfeldparameter benutzt. Lediglich die den Kraftzentren zugeordneten Ladungen (Partialladungen) zur Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung sind modifiziert worden. In den MD-Simulationen von G. Krömer war lediglich die polare Cyano-Kopfgruppe geladen. Das GROMOS-Kraftfeld liefert hierzu Ladungen von $\pm 0.28e$[1], die auf dem Kohlenstoff bzw. auf dem Stickstoff (C und N in Abbildung 4.1) lokalisiert sind. Das zugehörige Dipolmoment von 1.79 Debye ist jedoch im Vergleich zum Experiment zu klein ($\mu_{exp} = 4.14$ [38] – 4.27 Debye [39]). Daher wurden auch Simulationen mit Partialladungen von $\pm 0.5e$, wie sie aus dem CHARMM-Kraftfeld [40, 41] folgen, durchgeführt. Das daraus resultierende Dipolmoment ($\mu = 3.30$D) ist mit dem experimentellen Wert eher vergleichbar. Es sollte jedoch angemerkt werden, daß es sehr stark lokalisiert ist.
Da die intermolekulare elektrostatische Wechselwirkung für das Verhalten und die Eigenschaften nematischer Flüssigkristalle eine entscheidende Rolle spielt, wurde zunächst ein Partialladungsmodell entwickelt, um unter Beibehaltung der übrigen Kraftfeldparameter nematische Phasen bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe der Klärtemperatur zu simulieren.

4.1.1 Elektrostatische Wechselwirkung

Ein großes Problem bei Simulationen komplexer Systeme unter Benutzung einfacher analytischer Potentialfunktionen ist die Repräsentierung der molekularen Ladungsverteilung. Einige Ansätze hierfür beruhen auf atomzentrierten oder verteilten Multipolentwicklungen [42]. Bei genügend großer Expansionslänge können diese Modelle die Ladungsverteilung ähnlich genau widergeben wie die elektronische Wellenfunktion. Für molekularmechanische Anwendungen,

[1] e bezeichnet die Ladung eines Protons

Monte Carlo- oder MD-Simulationen großer komplexer Moleküle ist jedoch eine einfachere Beschreibung notwendig. Typischerweise wird dabei lediglich der Monopolbeitrag einer atomzentrierten Multipolentwicklung benutzt. Die Parametrisierung der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkung durch Partialladungen, also durch elektrostatische Monopole, unterliegt jedoch einer gewissen Willkür, da Partialladungen keine Observablen darstellen und somit auch kein quantenmechanischer Ladungsoperator existiert. Partialladungen besitzen also keine physikalische Realität. Das elektrostatische Potential in der Umgebung eines Moleküls wird durch dessen nukleare Ladungen und elektronische Ladungsdichte erzeugt, was durch eine Punktladungsverteilung an den Kernorten nicht korrekt widergegeben werden kann. Aus Praktikabilitätsgründen ist es jedoch notwendig, die Coulombwechselwirkung mit einem solchen Punktladungsmodell zu parametrisieren. Es muß also eine Methode gefunden werden, eine Partialladungsverteilung so zu bestimmen, daß sie die wesentlichen Eigenschaften der elektrostatischen Wechselwirkung zu beschreiben vermag.

Daher wurde eine Anpassung des von klassischen Punktladungen erzeugten elektrostatischen Potentials an das ab initio berechnete Potential durchgeführt (ESP-Fit, siehe z.B. [43]). Die zugrundeliegende Idee ist, daß die intermolekulare Coulombwechselwirkung durch die Partialladungen aus Gleichung 2.24 möglichst genau modelliert werden soll. Entscheidend für diese Wechselwirkung an einem Ort $\mathbf{r}_i$ ist das an dieser Stelle von allen Ladungen erzeugte elektrostatische Potential $V(\mathbf{r}_i)$. Approximiert nun dieses Potential die nach Gleichung 3.60 quantenmechanisch berechneten Werte, so erhält man eine optimale Ladungsverteilung durch die oben beschriebene Anpassung. Das Vorgehen war im Einzelnen folgendermaßen:
Zunächst wurde eine Hartree-Fock Geometrieoptimierung des 5PCH Moleküls mit dem Programmpaket GAUSSIAN 92 [44] auf dem Basissatz 6-31G* durchgeführt. Als Maß für die Güte dieser Berechnungen kann das Dipolmoment dienen. Typischerweise wird es bei Hartree-Fock Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G* um etwa 10% überschätzt. Während die auf Hartree-Fock Niveau berechneten ESP-Ladungen mit kleinen Basissätzen stark fluktuieren, hat eine weitere Erhöhung der Qualität des Basissatzes im Vergleich zu 6-31G* kaum Auswirkungen auf das elektrostatische Potential [45]. Die Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen (z.B. MP2) führt allerdings zu Dipolmomenten, die den experimentell bestimmten Daten näher kommen. Wegen des erheblichen Rechenaufwandes wurde darauf verzichtet, diese zudem sehr speicherintensiven Methoden zur Ladungsberechnung heranzuziehen. Zudem werden in der Arbeit von Bayly et al. [45], trotz der Überschätzung von Bindungspolarisationen, Elektronenstrukturrechnungen gezielt mit dem theoretischen Modell HF/6-31G* ausgeführt. Damit soll berück-

sichtigt werden, daß das so erhaltene statische Ladungsmodell Teil eines effektiven Paarpotential-Ansatzes ist, der implizit auch gewisse Polarisierungseffekte beinhalten soll. Eine ausführliche Diskussion dieser Thematik findet sich im Abschnitt 7.4.

Da sich das elektrostatische Potential nur auf einer diskreten Punktmenge berechnen läßt, mußten zunächst die zum Fit benötigten Punkte bestimmt werden. Diese Punkte befinden sich auf Kugelschalen, die die Atome des Moleküls umgeben. Punkte auf einer dieser Flächen, die innerhalb einer anderen Kugel liegen, werden nicht berücksichtigt. Die Radien dieser Sphären werden als Vielfache der van-der-Waals Radien der Atomsorte i ($R_i = a\, r_i^{vdW}$) gewählt. Die verwendeten Werte für die van-der-Waals Radien sind in in folgender Tabelle 4.1 angegeben [46]:

$$\begin{aligned} r_H^{vdW} &= 1.2\ \text{Å} \\ r_C^{vdW} &= 1.5\ \text{Å} \\ r_N^{vdW} &= 1.5\ \text{Å} \end{aligned}$$

Tabelle 4.1: Definition der für den Ladungsfit verwendeten van-der-Waals-Radien

Um zu gewährleisten, daß die gewählten Punkte alle außerhalb der merklich von Null verschiedenen Ladungsdichte des Moleküls liegen, wurde für die erste Kugelschale $a = 1.5$ gewählt. Von diesem Wert ausgehend wurde der Faktor a in Schritten von jeweils 0.2 bis zum Wert 3.9 variiert und es wurden, bei jeweils konstanter Punktdichte, pro Sphäre ca. 250 Punkte bestimmt. An diesen Punkten wurde mit dem Basissatz 6-31G* das vom geometrieoptimierten Molekül erzeugte elektrostatische Potential berechnet. Damit erreicht man eine optimale Übereinstimmung insbesondere im Bereich der des ersten Maximums der Paarkorrelationsfunktion (siehe hierzu Abschnitt 7.3). Der klassische Ausdruck des von N Punktladungen q_λ an den Orten $\mathbf{r}_\lambda$ erzeugten elektrostatischen Potentials am Ort $\mathbf{r}_i$ lautet

$$V^{kl}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda=1}^{N} \frac{q_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\lambda|} \tag{4.1}$$

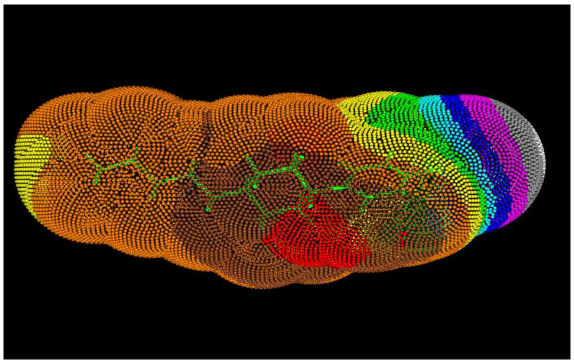
Da die Orte der Partialladungen mit den Atomkernen zusammenfallen sollen, bleiben also lediglich die Ladungen q_λ als zu optimierende Parameter. Zu ihrer Bestimmung wird die Abweichung

$$\chi^2 = \sum_i \left(V^{kl}(\mathbf{r}_i) - V^{qm}(\mathbf{r}_i) \right)^2 \tag{4.2}$$

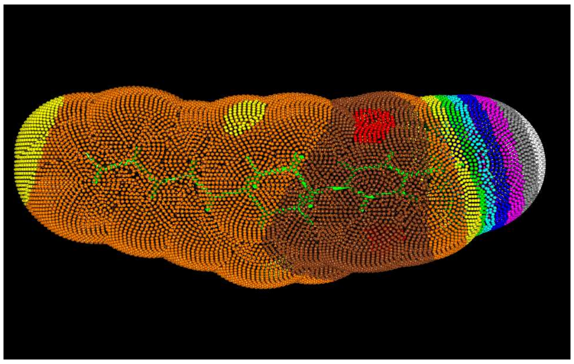
unter der Nebenbedingung

$$Q_{ges} \equiv \sum_{\lambda} q_{\lambda} = 0 \tag{4.3}$$

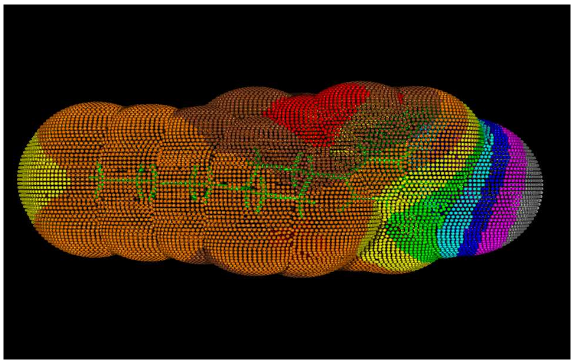
minimiert. Bei diesen Berechnungen hat sich gezeigt, daß die Minimierung von χ^2 aus Gleichung 4.2 auch ohne die explizite Berücksichtigung der Ladungsneutralität (Gleichung 4.3) durchgeführt werden kann, ohne signifikant unterschiedliche Resultate zu erhalten.
Die Anpassung wurde sowohl für das UA Modell als auch für ein Full Atom (FA) Modell, bei dem auch die Wasserstoffatome explizite Kraftzentren darstellen, durchgeführt. Das aus der ab-initio Elektronendichte berechnete elektrostatische Potential wird zwar durch ein FA Ladungsmodell besser widergegeben, da GROMOS jedoch für UA Simulationen konzipiert ist, wurden für die Simulationen die Resultate des UA Fits genutzt.
GROMOS benutzt zur Berechnung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung ein Cut-Off Verfahren. Um Artefakte aufgrund nicht kompensierter Ladungen durch Anwendung des Cut-Offs auszuschließen, wurden die angepaßten Ladungen noch leicht verändert, um innerhalb des 5PCH-Moleküls neutrale Ladungsgruppen zu bilden. Diese Ladungsgruppen beinhalten die Alkylkette, den Cyclohexanring und das Benzonitril. Das Cut-Off Verfahren wurde dann bezüglich des Massenschwerpunktes dieser neutralen Ladungsgruppen angewendet.
Abbildung 4.3 zeigt Visualisierungen des elektrostatischen Potentials (ESP). Hierzu wurden Punktmengen im Abstand von 0.2 nm von der van-der-Waals Oberfläche des 5PCH-Moleküls bestimmt und die elektrostatische Energie einer positiven Testladung $q=e$ in diesen Punkten berechnet. Die Energieintervalle werden durch verschiedene Farben kodiert. Die verwendete Farbskala wird in Abbildung 4.3(e) gezeigt. In 4.3(b) und 4.3(d) sind die ESP-Oberflächen der in den GROMOS-Simulationen verwendeten UA-Ladungen aus zwei verschiedenen Blickwinkeln (um jeweils 90° zueinander gedreht) abgebildet. Die Abbildungen 4.3(a) und 4.3(c) zeigen die entsprechenden ESP-Oberflächen, die sich aus den HF/6-31G*-Rechnungen ergeben. Es ist zu erkennen, daß insbesondere in der Umgebung des Benzolringes und der Cyano-Gruppe die UA-Approximation unzureichend ist. Das wird noch deutlicher, wenn man die Differenz von quantenmechanisch und mittels UA-Ladungsverteilung berechnetem ESP farblich kodiert, wie dies in Abbildung 4.4 gezeigt wird. Die Blickwinkel in dieser Abbildung stimmen mit Abbildung 4.3 überein. Man beachte, daß der Abbildung 4.4 eine andere Farbskala zugrundeliegt als Abbildung 4.3.



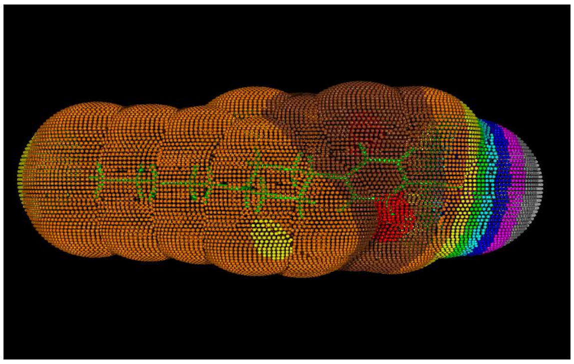
(a) HF/6-31G*



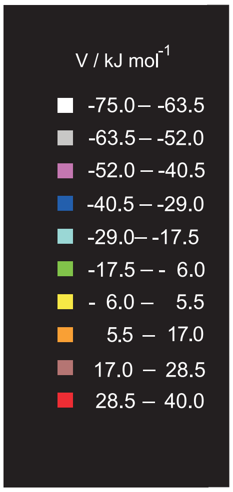
(b) UA-Ladungsverteilung



(c) HF/6-31G*

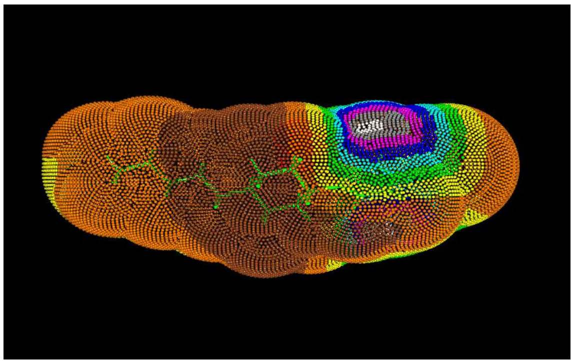


(d) UA-Ladungsverteilung

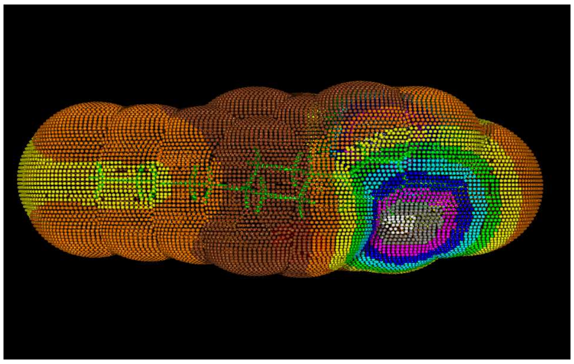


(e) Legende

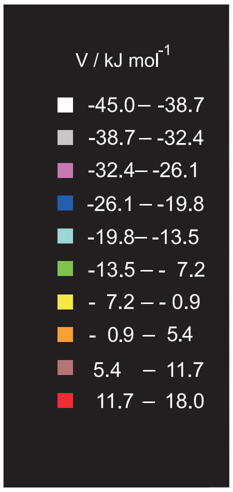
Abbildung 4.3: Darstellung der ESP-Oberfläche von 5PCH im Abstand 0.2 nm von der van-der-Waals Oberfläche. 4.3(a) und 4.3(c) zeigen das mit HF/6-31G*, 4.3(b) und 4.3(d) das aus der UA-Ladungsverteilung berechnete ESP.



(a)



(b)



(c) Legende

Abbildung 4.4: Visualisierung der Abweichung des mittels der Partialladungsverteilung berechneten vom quantenmechanisch bestimmten ESP auf der gleichen Oberfläche wie in Abbildung 4.3. (c) zeigt die zugehörige Farbkodierung.

4.1.2 Die Kraftfeldparameter

Die Tabellen mit allen Kraftfeldparametern der GROMOS-Simulationen sind im Abschnitt A.1 des Anhangs zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht sind in den Abbildungen A.2 und A.1 des Anhangs zunächst noch einmal die Atomnummerierung und die Definition der Wechselwirkungstypen dargestellt.

In Tabelle A.1 sind die aus den Anpassungen resultierenden und nachträglich zur Bildung elektrisch neutraler Molekülfragmente justierten Partialladungen sowie das Dipolmoment bei energieminimierter Struktur aufgelistet. In der Simulation wird die intramolekulare Coulomb-Wechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn (1–2- bzw. 1–3- Wechselwirkung) nicht zur Kraftberechnung berücksichtigt.

Die Modellierung der nichtbindenden inter- bzw. intramolekularen Lennard-Jones Wechselwirkung ist in allgemeiner Form in den Gleichungen 2.25 bzw. 2.26 dargestellt worden. Analog zur Behandlung der Elektrostatik wird die intramolemolekulare 1–2- und 1–3-LJ-Wechselwirkung im GROMOS-Kraftfeld ausgeschaltet. Die LJ-Wechselwirkung zwischen Atomen, die über drei Bindungen miteinander verknüpft sind (1–4-Wechselwirkung), wird modifiziert. In Tabelle A.2 werden die Lennard-Jones-Parameter für die Wechselwirkung von Atomen desselben Typs sowie deren Massen aufgelistet. Die Parameter für Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Atomen werden in GROMOS durch folgende Mischungsregeln berechnet:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\,\sigma_{jj}} \tag{4.4}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\,\epsilon_{jj}} \tag{4.5}$$

Die modifizierten 1–4-LJ-Parameter für die Wechselwirkung zwischen Wechselwirkungspaaren $\lambda\kappa$ (siehe Gleichung 2.26) sind in Tabelle A.3 aufgeführt.

In den weiteren Tabellen (A.4 – A.7) folgt die Zusammenfassung der restlichen Parameter (entsprechend den Gleichungen 2.28-2.31).

4.1.3 Torsionspotentiale

Das intramolekulare Kraftfeld sollte in der Lage sein, wesentliche Eigenschaften der Potentialhyperfläche des Moleküls zu modellieren. Hierzu zählt insbesondere die Flexibilität des Moleküls einschließlich der korrekten Wiedergabe von Torsionspotentialen bzw. -barrieren. Beim 5PCH sind die beiden Ringsysteme mehr oder

weniger als starr anzusehen. Die konformative Flexibilität dieses Moleküls liegt daher im Wesentlichen in der Torsion der Ringsysteme zueinander und in den Torsionsbewegungen der Alkylkette. Im Folgenden werden einige Torsionspotentiale, die sich aus dem vorgestellten Kraftfeld ergeben, mit den HF/6-31G* Resultaten verglichen.
Für die molekularmechanischen Berechnungen wurde der betreffende Diederwinkel jeweils eingefroren und der Rest des Moleküls in den verbleibenden Freiheitsgraden energieminimiert. Dieses Vorgehen wurde wiederholt, wobei der Diederwinkel in Schritten von 5 - 10° geändert wurde. Man erhält so die Torsionsenergie als Funktion des Diederwinkels. Der ab-initio Potentialverlauf bei einer Torsion um die Bindung zwischen den Ringen wurde zunächst unter Berücksichtigung des ganzen Moleküls ermittelt. Dazu wurde, analog zu den molekularmechanischen Rechnungen, der betrachtete Diederwinkel festgehalten, während der Rest des Moleküls energieminimiert und die HF-Energie ermittelt wurde. Da sich jedoch herausstellte, daß Molekülteile, die nicht direkt mit der zentralen Bindung verknüpft sind, kaum Einfluß auf den Verlauf der Torsionsenergie haben, wurden für die weiteren Berechnungen kleinere Molekülfragmente verwendet. Hieraus ergeben sich folgende Torsionspotentiale:

a) Torsion der beiden Ringsysteme

In Abbildung 4.5 ist der Verlauf der Torsionsenergie bei Drehung der beiden Ringsysteme (Drehung um die C(12)-C(11)-Bindung in Abbildung 4.2) dargestellt. Der Diederwinkel Φ wird durch die Atome 13-12-11-10 festgelegt. Es zeigen sich insbesondere im Bereich der Minima und Maxima größere Abweichungen vom quantenmechanisch berechneten Energieverlauf. Die ab initio Rechnungen am Gesamtmolekül liefern lokale Minima bei $\Phi = 60°$ und $\Phi = 240°$. Das GROMOS-Torsionspotential liefert Minima in der Nähe von $\Phi = 50°$ und $\Phi = 80°$ bzw. $\phi = 225°$ und $\Phi = 265°$. Diese Minima sind durch Torsionsbarrieren voneinander getrennt. Diese Barrieren sind sehr klein im Vergleich zur thermischen Energie ($RT \approx 3$ kJ mol^{-1} bei $T = 350$ K), sodaß innerhalb dieses Bereichs eine nahezu freie Torsion möglich ist. Zudem sind die Torsionsbarrieren zwischen diesen Konformationen um etwa 3 kJ mol^{-1} niedriger als die der HF-Rechnungen.

b) Torsion um die C(6)-C(5)-Bindung

In Abbildung 4.6 ist das Torsionspotential für die Drehung um die C(6)- C(5)-Bindung, also der Bindung des Pentyls mit dem Cyclohexyl, dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, daß die Torsionsbarrieren zwischen den stabilen Konformeren des GROMOS-Kraftfeldes im Vergleich zu den Hartree-Fock Rechnungen zu hoch sind. Die Höhe und Lage der Torsionspotentialmaxima in diesen Modellen

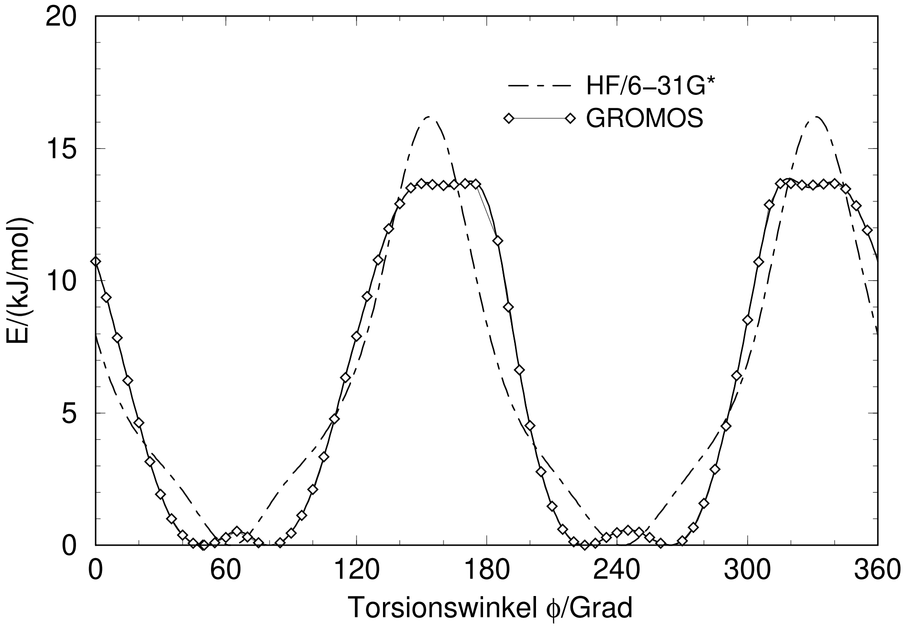


Abbildung 4.5: Torsionsenergie der Drehung um die C-C-Bindung der beiden Ringsysteme unter Verwendung des GROMOS-Kraftfeldes. Vergleich mit HF/6-31G* Rechnungen.

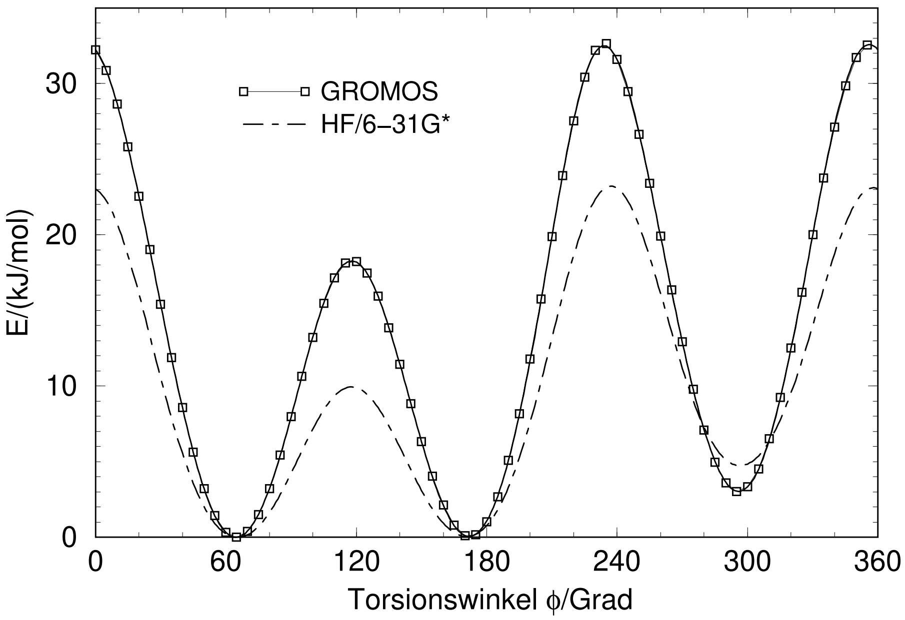


Abbildung 4.6: Torsionsenergie der Drehung um die Pentyl-Cyclohexyl C-C-Bindung unter Verwendung des GROMOS-Kraftfeldes. Vergleich mit HF/6-31G* Rechnungen.

sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Lage der Minima bei ca. 60°, 180° bzw. 300°

stimmen jedoch in beiden Modellen überein.

Modell	Winkel	Höhe der Barriere /kJ mol^{-1}
GROMOS	0°	32.23
	118°	18.27
	234°	32.51
HF/6-31G*	0°	23.03
	118°	9.95
	236°	23.22

Tabelle 4.2: Torsionsbarrieren für die Drehung um die C(6)- C(5)-Bindung des GROMOS-Kraftfeldes.

c) Torsionen um C-C-Bindungen innerhalb der Alkylkette
Abbildung 4.7 zeigt, exemplarisch für die Torsionen innerhalb der Alkylkette, den

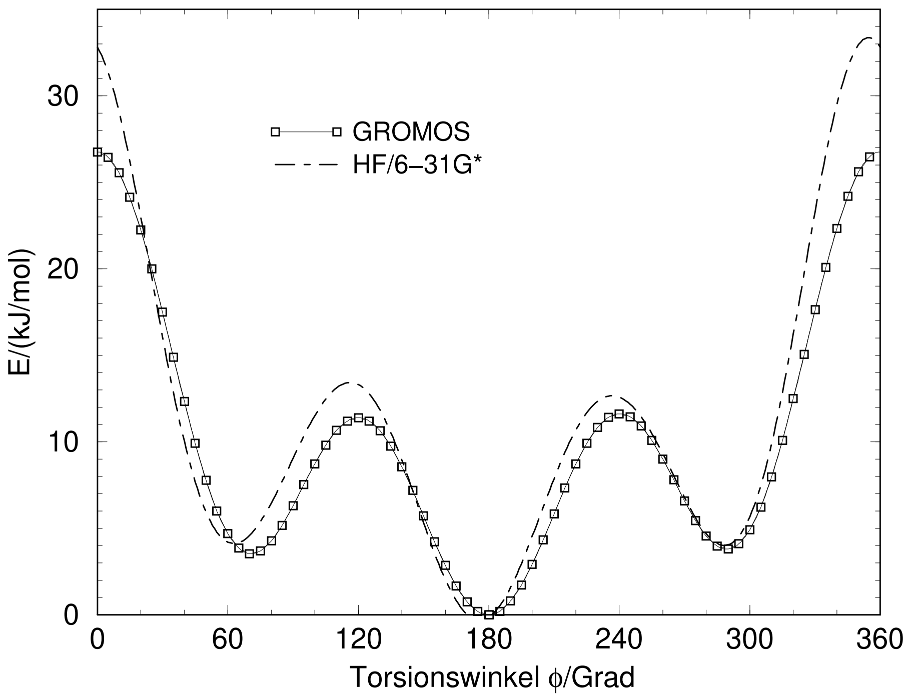


Abbildung 4.7: Torsionsenergie der Drehung um eine C-C-Bindung der Alkylkette unter Verwendung des GROMOS-Kraftfeldes. Vergleich mit HF/6-31G* Rechnungen aus [47].

Verlauf der Energie bei Drehung um die C(4)-C(3)-Bindung. Die Daten der HF-

Rechnungen stammen aus [47]. Bezüglich dieser Torsionen stimmen beide Modelle recht gut überein, lediglich die Höhe der Barriere bei 0°weicht im GROMOS-Kraftfeld um ca. 7 kJ mol^{-1} von den quantenmechanischen Rechnungen ab.

Mit diesem Kraftfeld sind eine Reihe von MD-Simulationen nematischer Phasen bei verschiedenen Temperaturen und eine MD-Simulation der isotropen Phase durchgeführt worden. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden weitere Simulationsserien mit einem vollständig überarbeiteten Kraftfeld und mit einer anderen Simulationssoftware gestartet. Um den Vergleich der Ergebnisse beider Serien zu erleichtern, werden in dieser Arbeit die Resultate nebeneinander vorgestellt. Dazu ist es jedoch notwendig, zunächst einmal Einzelheiten des der zweiten Simulationsserie zugrunde liegenden Potentialmodells vorzustellen.

5 Das Potentialmodell der MOSCITO-Simulationen

5.1 Parametrisierung des Kraftfeldes

Es hat sich gezeigt, daß das für die ersten Simulationsstudien verwendete GROMOS-Kraftfeld, verbunden mit der United-Atom-Approximation, gewisse Unzulänglichkeiten, insbesondere in Bezug auf die Elektrostatik, aufweist. Daher wurde eine zweite Simulationsserie gestartet, für die zunächst konsequent das verwendete Kraftfeld anhand der ab-initio Hartree-Fock Rechnungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden sollte. Zudem sollten wegen des entscheidenden Einflusses der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den polaren 5PCH-Molekülen auf die Eigenschaften der nematischen Phasen Simulationen durchgeführt werden, in denen die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen keinem Cut-Off Verfahren unterworfen wird. Hierfür wurde das Programmpaket MOSCITO genutzt, da hier die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen mittels des Particle-Mesh Ewald Algorithmus (siehe Abschnitt 2.4.2.2) durchgeführt werden kann. Die Bestimmung von Partialladungen war daher weiterhin von zentraler Bedeutung. Insbesondere sollten wegen der Mängel, die sich beim Beschreiben der Coulomb-Wechselwirkung im Rahmen des United-Atom Ladungsmodells ergeben haben, der Phenyl- sowie der Cyclohexylring im All-Atom-Modell (d.h. unter expliziter Berücksichtigung der Wasserstoffatome) simuliert werden. Ein Modellmolekül ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Damit wurde es notwendig, das gesamte Kraftfeld neu zu parametrisieren.

5.1.1 Die Kraftfeldentwicklung

Zur Modellierung des Molekülrumpfes ohne Alkylkette (0PCH) wurden zunächst die bindenden und nichtbindenden Parameter des Quanta 3.3 Kraftfeldes [48] übernommen. Die hierin enthaltenen Bindungslängen und -winkel wurden jedoch entsprechend der optimierten HF/6-31G* Geometrie geändert. Die UA-Parameter der

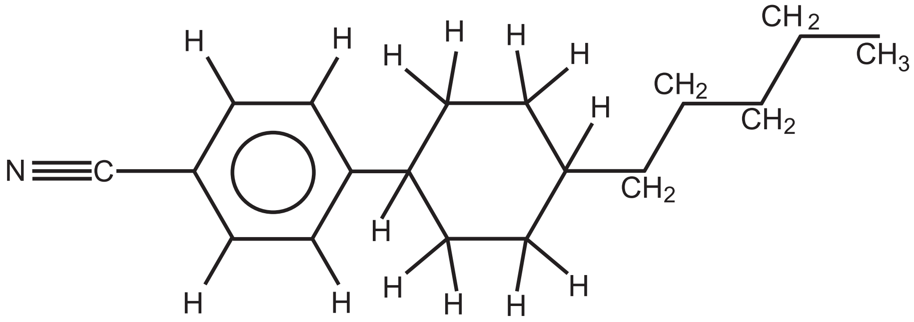


Abbildung 5.1: In den MOSCITO-Simulationen benutztes 5PCH-Modell. Die Alkylkette wird durch ein UA-Modell approximiert, während die übrigen Wasserstoffatome explizit berücksichtigt werden.

Alkylkette wurden der Arbeit von Smit et al. [49] entnommen. Ausgehend von diesem Parametersatz wurden zunächst die Ladungen justiert.

5.1.1.1 Elektrostatische Wechselwirkung

Zur Bestimmung der Partialladungen wurde wiederum eine Anpassung des von den Ladungen erzeugten elektrostatischen Potentials an das mittels der quantenmechanischen Elektronendichte berechnete Potential durchgeführt (siehe Abschnitt 3.6). Alle hierzu notwendigen quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 94 [50] auf Hartree-Fock-Niveau mit dem Basissatz 6-31G* ausgeführt.

Die ESP-Fits wurden auf der Grundlage des RESP-Modells von Bayly et al. durchgeführt [45]. Hierzu wurden die im Amber-Programmpaket enthaltenen Routinen zur Ladungsanpassung benutzt [51]. Im Unterschied zum im Abschnitt 4.1.1 diskutierten Verfahren lassen sich hier Zwangsbedingungen zur Symmetrisierung der Ladungen einführen, so daß topologisch äquivalente, jedoch aufgrund der Konformation unterscheidbare Kraftzentren die gleiche Ladung erhalten.
Die so berechneten Ladungen stellen diejenigen Koeffizienten dar, die einen optimalen "least-square-fit" einer Modellfunktion zum vorgegebenen ESP-Datensatz ergeben. Wie bei jedem Fit-Prozeß sind einige dieser Koeffizienten statistisch besser bestimmt als andere, d.h. die Qualität des Fits wird bei Variation mancher Ladungen um ihren optimalen Wert kaum beeinflußt. Dies ist zum Beispiel häufig bei sp^3-Kohlenstoffen der Fall. Da die ESP-Punkte außerhalb der van-der-Waals Oberfläche liegen müssen, haben die zu solchen Atomen am nächsten gelegenen Oberflächenpunkte, an denen das ESP berechnet wird, deutlich geringere Abstände zu anderen Ladungen (z.B. zu den die sp^3-Kohlenstoffe umgebenden Wasser-

stoffe), was deren stärkeren Einfluß auf den Fit zur Folge hat. Dieser Effekt trat natürlich bei der Bestimmung der UA-Partialladungen des GROMOS-Kraftfeldes nicht auf. Um sowohl eine gewisse Unabhängigkeit dieser Anpassungen von dem zugrunde liegenden Algorithmus zur Erzeugung des Punktgitters als auch die Vergleichbarkeit von Ladungsmodellen für verschiedene Substanzen mit teilweise übereinstimmenden Molekülgruppen zu gewährleisten, wird im RESP-Verfahren dem zu minimierenden Ausdruck ein zusätzlicher Term beigefügt, der eine Erniedrigung des Betrages der statistisch schlecht bestimmten Ladungen zur Folge hat.
Zur Anpassung der Ladungen wurde das elektrostatische Potential auf 12 Oberflächen berechnet, deren Kugelradien jeweils Vielfache der van-der-Waals Radien waren (die van-der-Waals Radien der beteiligten Spezies sind in Tabelle 4.1 aufgelistet). Die Skalierungsfaktoren der Radien betrugen 1.5, 1.7,...,3.7. Auf jeder dieser Flächen wurden bei konstanter Punktdichte jeweils etwa 450 Punkte erzeugt.

Die zu minimierende Funktion lautet

$$\chi^2 = \chi^2_{esp} + \chi^2_{rst} \tag{5.1}$$

mit

$$\chi^2_{esp} = \sum_i \left(V^{kl}(\mathbf{r}_i) - V^{qm}(\mathbf{r}_i)\right)^2 \tag{5.2}$$

und dem zusätzlichen hyperbolischen Term

$$\chi^2_{rst} = a \sum_j \left((q_j^2 + b^2)^{1/2} - b\right) \tag{5.3}$$

Hierbei stellt $V^{kl}(\mathbf{r}_i)$ das von den Punktladungen q_i an den Orten $\mathbf{r}_i$ erzeugte und $V^{qm}(\mathbf{r}_i)$ das an diesen Orten quantenmechanisch berechnete Potential dar.
Der Ausdruck in Gleichung 5.3 sorgt für die oben diskutierte Verringerung der Beträge der Ladungen. Es handelt sich um eine Funktion der Ladungen q_i, die für $\sum_i q_i^2 \equiv 0$ ihr absolutes Minimum einnimmt. Der Parameter a dieser Funktion bestimmt die Gewichtung dieses Zusatzterms relativ zu χ^2_{esp}, während b die Steigung der Hyperbel im Bereich außerhalb ihres Minimums beschreibt. Je kleiner der Wert von b gewählt wird, desto steiler und enger ist der Funktionsverlauf. Zur Veranschaulichung dieses Verhaltens ist in Abbildung 5.2 der Verlauf der Funktion $f_b(q) = ((q^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} - b)$ für $b = 0.5$ und $b = 2.0$ aufgetragen.

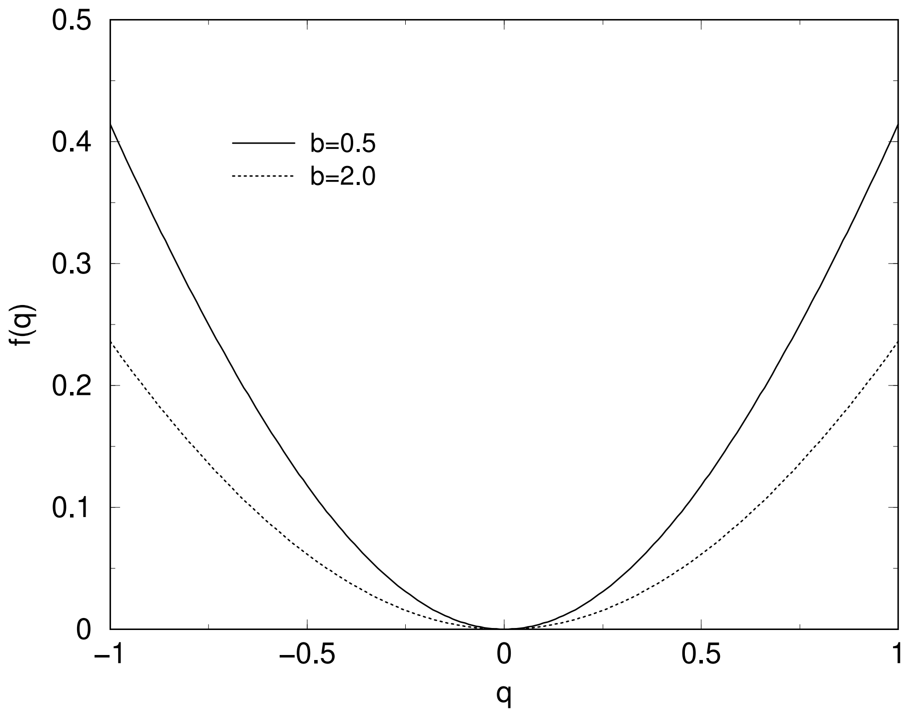


Abbildung 5.2: Plot der Funktion $f_b(q) = ((q^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} - b)$ für $b = 0.5$ und $b = 2.0$

Ein Maß für die Güte der Ladungsanpassung läßt sich folgendermaßen berechnen (*relative root mean square error*):

$$\mathrm{RRMS} = \left(\chi^2_{esp} / \sum_i \left(V^{qm}(\mathbf{r}_i) \right)^2 \right)^{1/2} \tag{5.4}$$

Der folgende Parametersatz wurde benutzt [45]:

$$\begin{aligned} b &= 0.1\,\mathrm{e} \\ a &= 5.0 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{au} \end{aligned}$$

Obwohl die Simulationen mit einem kombinierten AA- und UA-Modell durchgeführt werden sollten, wurden Ladungsanpassungen zu Vergleichszwecken für verschiedene andere Modelle durchgeführt:

- Zunächst wurde ein All-Atom Ladungsmodell berechnet, wobei keine weiteren Zwangsbedingungen berücksichtigt wurden. Es wurde lediglich χ^2_{esp} aus Gleichung 5.2 minimiert (AA-Fit).

- Weiterhin wurde das kombinierte Modell, bei dem die Alkylkette durch United Atoms approximiert wird, betrachtet (Modell 1).

- Das Modell 2 berücksichtigt bei der Ladungsverteilung für die Kohlenstoff-Atome und das Stickstoffatom die Zusatzterme gemäß Gleichung 5.1, wobei die oben angegebenen Parameter eingesetzt werden.
- Das Modell 3 entspricht dem Modell 2 mit zusätzlichen Symmetrie-Zwangsbedingungen. Dieses Ladungsmodell wurde für die Simulation verwendet. Es wurden die Ladungen der H-Atome {21,22,25,26}, {23,24,27,28}, {30,32} und {31,33} sowie der C-Atome {7,9}, {8,10}, {13,15} und {14,16} gleichgesetzt (zur Numerierung siehe Abbildung 5.3).

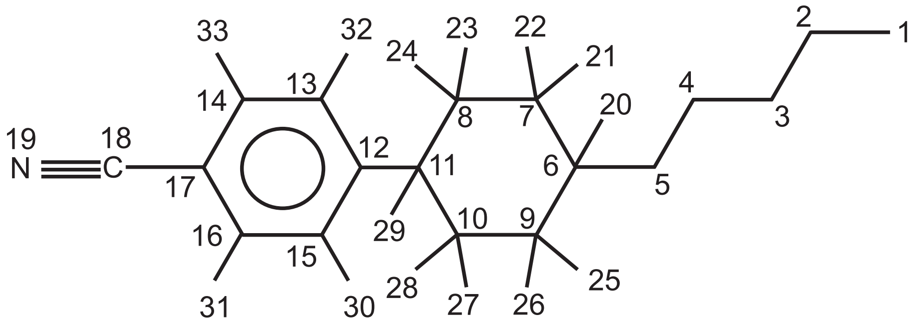


Abbildung 5.3: Numerierung der Kraftzentren des mit MOSCITO simulierten Systems

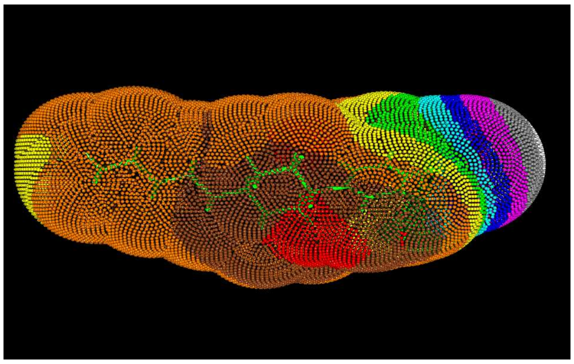
Der Vergleich der mit diesen unterschiedlichen Fit-Prozeduren erhaltenen Dipolmomente und der in Gleichung 5.4 definierten Fehler liefert:

Modell	Dipol-Moment / Debye	RRMS des ESP-Fits
HF/6-31G*	5.71	–
AA-Fit	5.70	0.0575
Modell 1	5.70	0.0654
Modell 2	5.69	0.0715
Modell 3	5.69	0.0753

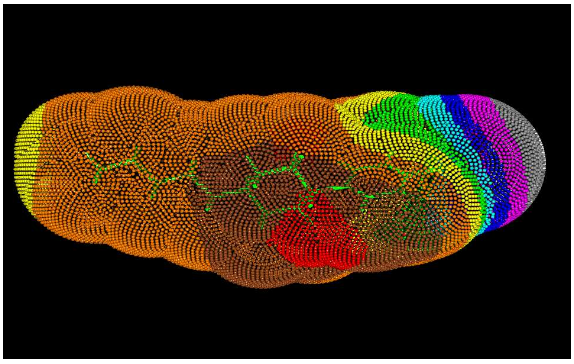
Tabelle 5.1: Vergleich der verschiedenen Ladungsmodelle von 5PCH (Experimenteller Wert: 4.14 D [38] – 4.27 D [39])

Man erkennt, daß die Berücksichtigung von Symmetrie-Zwangsbedingungen und von Ladungsrestraints die Qualität des Fits nicht substantiell beeinträchtigt. Eine Visualisierung des ESP ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die dargestellten Oberflächen

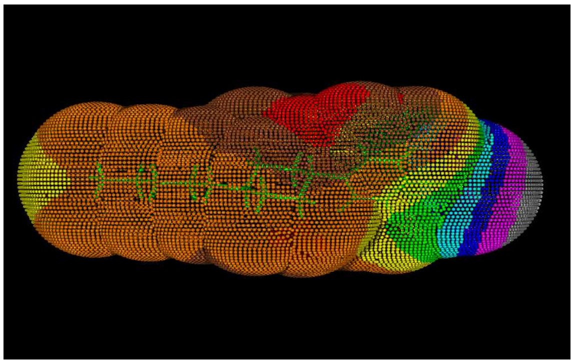
befinden sich wiederum im Abstand von 0.2 nm von der van-der-Waals Oberfläche des Moleküls. Die Abbildungen 5.4(a) und 5.4(c) zeigen Resultate der HF/6-31G* Rechnungen, während 5.4(b) und 5.4(d) das mit den Ladungen des Modells 3, dem die MOSCITO-Simulationen zugrunde liegen, erzeugte Potential darstellen. Es ist zu erkennen, daß die Approximation der Alkylkette durch United Atoms zur Beschreibung der Elektrostatik gerechtfertigt ist, während die Ringsysteme einschließlich der Cyano-Gruppe deutliche Unterschiede zum ESP der GROMOS-Partialladungen (Abbildung 4.3) aufweisen. In Abbildung 5.4(e) wird die zugehörige Farbskalierung gezeigt. Um einen einfachen Vergleich zu ermöglichen, ist sie identisch mit der Skala der entsprechenden GROMOS-Bilder (Vgl. 4.3 auf Seite 45). Betrachtet man auch hier die Abweichungen des ESP der Partialladungen vom quantenmechanisch berechneten, so verdeutlicht das zusätzlich die substantiell bessere Qualität dieses Fits gegenüber dem UA-Fit, der zur Bestimmung der Partialladungen für die GROMOS-Simulationen durchgeführt wurde (siehe Abbildung 5.5, die Farbskalierung entspricht auch hier den entsprechenden GROMOS-Abbildungen 4.4 auf Seite 47).
Die resultierenden Partialladungen sind im Anhang in Tabelle A.8 aufgelistet. In dieser Tabelle werden zusätzlich die Wechselwirkungstypen des Kraftfeldes definiert. Genau wie im GROMOS-Kraftfeld wird die intramolekularen 1-2 und 1-3 Coulomb-Wechselwirkung im MOSCITO-Kraftfeld nicht berücksichtigt, die 1-4 Coulomb-Wechselwirkungsenergie wird jedoch, entsprechend dem Ansatz von Cornell et al. [52], mit dem Faktor $c_{M\lambda\kappa} = 0.83$ (siehe Gleichung 2.27) skaliert.



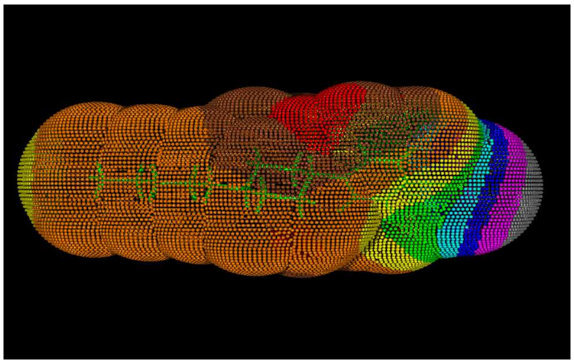
(a) HF/6-31G*



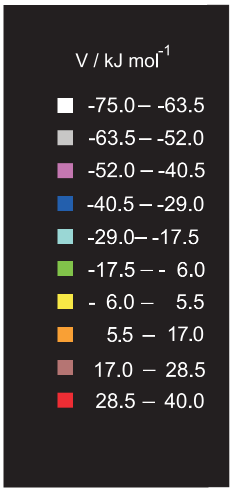
(b) Ladungsverteilung nach Modell 3



(c) HF/6-31G*

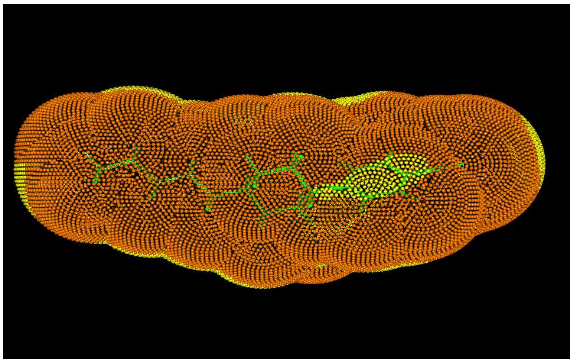


(d) Ladungsverteilung nach Modell 3

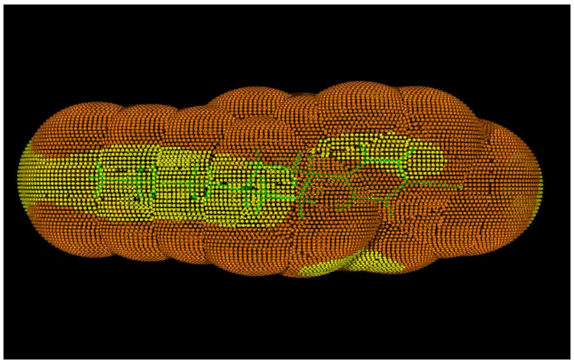


(e) Legende

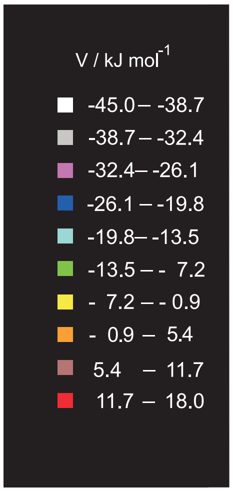
Abbildung 5.4: ESP von 5PCH im Abstand von 0.2 nm von der van-der-Waals Oberfläche . Für weitere Erläuterungen siehe Abbildung 4.3 auf Seite 45



(a)



(b)



(c) Legende

Abbildung 5.5: Visualisierung der Abweichung des mittels der Partialladungsverteilung berechneten vom quantenmechanisch bestimmten ESP auf der gleichen Oberfläche wie in Abbildung 5.4. (c) zeigt die zugehörige Farbkodierung.

5.1.1.2 Die Kraftfeldparameter

Die nichtbindenden Lennard-Jones-Wechselwirkungsterme des Quanta 3.3 Kraftfeldes wurden für die MOSCITO-Simulationen nicht verändert. Die Berechnung der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Atomen erfolgt mit den Lorentz-Berthelot Mischungsregeln:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \tag{5.5}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\,\epsilon_{jj}} \tag{5.6}$$

Die intramolekularen LJ-Wechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn werden wie die Coulomb-Wechselwirkungen ausgeschaltet, für die 1-4 Wechselwirkungen wird ein eigener Parametersatz eingeführt. Die Definition der Wechselwirkungstypen sowie die LJ-Parameter sind in Tabelle A.9, die modifizierten 1–4-Parameter in Tabelle A.10 angegeben.
Die Daten zu den Bindungslängen, Bindungswinkel- sowie den harmonischen Diederwinkelpotentialen werden im Anhang in den Tabellen A.11 bis A.13 gezeigt.

5.1.1.3 Torsionspotentiale

Im Gegensatz zum GROMOS-Kraftfeld wurden für die MOSCITO-Simulationen auch verschiedene Torsionspotentiale neu parametrisiert. Das Vorgehen wird nun zunächst am Beispiel der Torsion um die C–C-Bindung zwischen den Ringen detailliert diskutiert.

Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie als Funktion des Diederwinkels, den die Ringsysteme definieren (hierbei wurde der Diederwinkel über die Atome C(13), C(12), C(11) und C(10) festgelegt). Diesen Daten liegt das originäre Quanta 3.3 Kraftfeld für 1PCH zugrunde, die Ladungen sind jedoch bereits modifiziert. Es ist zu erkennen, daß im Quanta-Kraftfeld vor allem die Torsionsbarrieren bei 150° und 330° unterschätzt werden.
Zur Bestimmung eines Parametersatzes, der den Verlauf der ab-initio Rechnungen wiedergibt, wurden zunächst alle Diederwinkelpotentiale, deren Pfad über die zentrale Bindung zwischen den beiden Ringen führt, ausgeschaltet. Wird mit diesem modifizierten Kraftfeld das Torsionspotential berechnet, so ist dessen Verlauf allein durch die nichtbindenden Wechselwirkungen gegeben. Um einen Energieverlauf zu erhalten, der einem gewählten Referenzpotential (z.B. aus ab-initio Berechnungen) entspricht, wird die Differenz dieser beiden Potentiale bestimmt.
Dieses Vorgehen ist in Abbildung 5.7 veranschaulicht (wegen der π-Periodizität des Potentials ist hier lediglich der Bereich von 0° bis 180° gezeigt). In dieser Abbildung

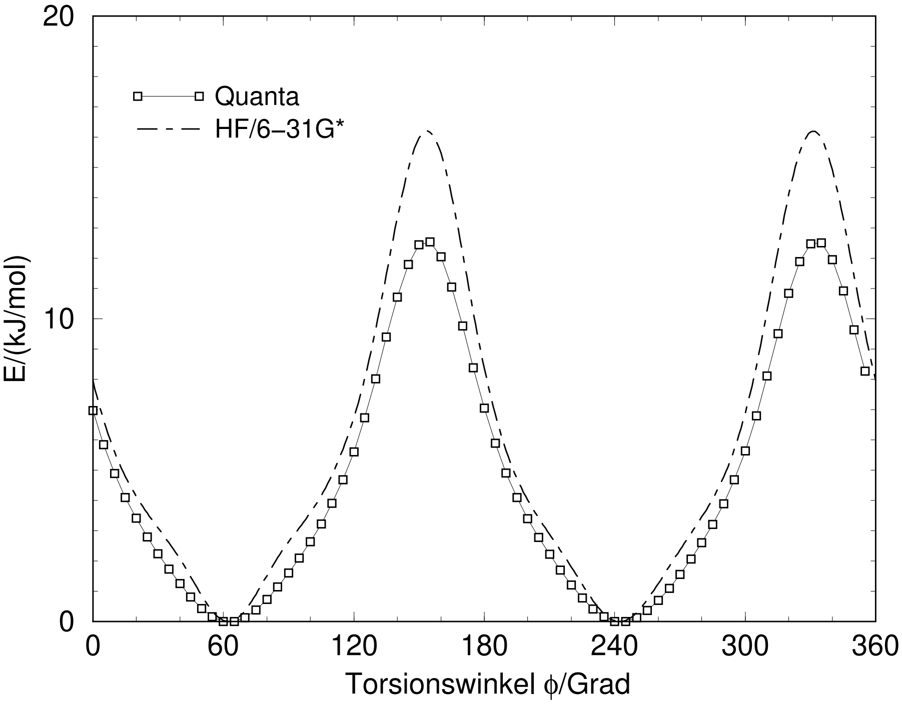


Abbildung 5.6: Torsionsenergie der Drehung um die C-C-Bindung der beiden Ringsysteme unter Verwendung des Quanta-Kraftfeldes mit bereits modifizierten Ladungen. Vergleich mit HF/6-31G* Rechnungen.

ist das Torsionspotential des Quanta-Kraftfeldes (mit modifizierten Ladungen) ohne Diederwinkelpotentiale über den betrachteten Torsionspfad gezeigt. Weiterhin sind das ab-initio Referenzpotential und die Differenz dieser beiden Datensätze aufgetragen. Wenn nun zu dem zuvor modifizierten Kraftfeld Diederwinkel-Terme addiert werden, die dieser Differenz genau entsprechen, so erhält man exakt das gewünschte Resultat.
Bei der Entwicklung dieser Differenz in die für das MOSCITO-Kraftfeld vorgegebene Fourier-Reihe zur Beschreibung von Diederwinkelpotentialen (Gleichung 2.31) hat es sich gezeigt, daß eine bessere Übereinstimmung mit den ab-initio Daten durch eine Modifizierung dieses Ausdrucks erhalten werden kann:

$$
\begin{aligned}
U'_{\text{Dieder}} = \sum_{M} \sum_{\substack{\text{Dieder}\\ \lambda\kappa\sigma\rho}} \sum_{n} \Big(& k^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho} \left(1 + \cos(n\Phi_{M\lambda\kappa\sigma\rho} - \Phi^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho})\right) \\
& + k^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho} \left(1 + \cos(n\Phi_{M\lambda\kappa\sigma\rho} - \Phi^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho})\right) \Big)
\end{aligned} \tag{5.7}
$$

In dieser Parametrisierung sind jeder Multiplizität n **zwei** Kraftkonstanten $k^{n,c}$ und $k^{n,s}$ zugeordnet. Die zugehörigen Phasen $\Phi^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ und $\Phi^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ unterschei-

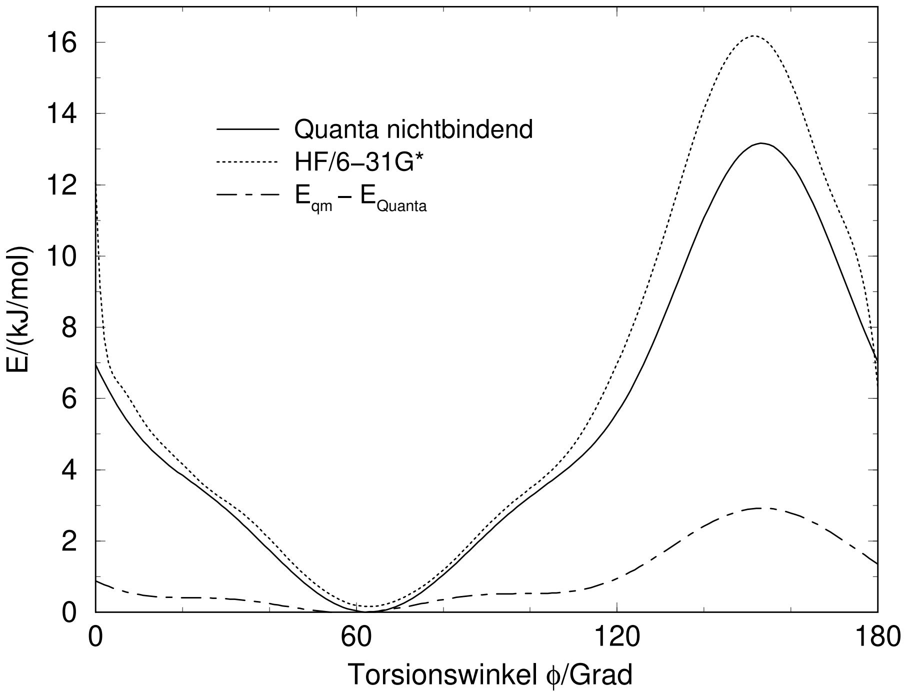


Abbildung 5.7: Veranschaulichung der Parametrisierung des Torsionspotentials der Drehung von Cyclohexyl- und Benzyl-Ring. Die Differenz zwischen den Energie-Daten des Quanta-Kraftfeldes ohne Diederwinkelpotential und den ab-initio Daten ergibt das Diederwinkelpotential.

den sich um jeweils 90°, so daß es sich um eine Entwicklung nach Sinus- und Cosinus-Funktionen handelt. Diese Darstellung wurde gewählt, weil sie der Kraftfelddefinition von MOSCITO entspricht.

Zur Anpassung der Differenz-Daten an diese Funktion werden Terme bis zur Multiplizität 6 benötigt (siehe Tabelle 5.2). Das Vorgehen zur Parametrisierung dieses Diederwinkelpotentials war folgendermaßen: Zunächst wurde der Diederwinkel der beiden Ringe zueinander in Analogie zur quantenmechanischen Rechnung durch die Atome C(13), C(12), C(11) und C(10) festgelegt. Für diesen Torsionspfad wurde die Anpassung durchgeführt. Der gleiche Torsionswinkel läßt sich natürlich auch über die Atome C(13)–C(12)–C(11)–C(8), C(15)–C(12)–C(11)–C(10) oder C(15)–C(12)–C(11)–C(8) spezifizieren. Nun berechnet man den Verlauf der Torsionsenergie in Abhängigkeit von einem dieser Diederwinkel. Hierzu verwendet man die zuvor bestimmten Kraftkonstanten, berücksichtigt jedoch keine Phasenverschiebung gemäß Gleichung 5.7. Die so erhaltenen Kurve ist gegenüber der quantenmechanisch ermittelten um den gesuchten Phasenwinkel verschoben. Auf diese Weise lassen sich die zu allen Torsionspfaden gehörigen Phasenverschie-

n	$k^{n,c}_{M13\ 12\ 11\ 10}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,c}_{M13\ 12\ 11\ 10}$ in Grad	$k^{n,s}_{M13\ 12\ 11\ 10}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,s}_{M13\ 12\ 11\ 10}$ in Grad
1	0.0219472	0.0	-0.0063960	90.0
2	0.5952595	0.0	-1.1225880	90.0
3	-0.1335887	0.0	-0.0326178	90.0
4	-0.2500219	0.0	-0.4721808	90.0
5	-0.1254604	0.0	0.1451912	90.0
6	-0.2003687	0.0	0.0259160	90.0

Tabelle 5.2: Nach Gleichung 5.7 ermittelte Parameter für das Diederwinkelpotential der Ringe bei ausschließlicher Berücksichtigung des Torsionspfades 13-12-11-10.

bungen ermitteln. Das Ziel dieses Verfahrens ist die gleichzeitige Berücksichtigung aller möglichen Torsionspfade in der Definition des Kraftfeldes. Hierbei müssen selbstverständlich die angepaßten Kraftkonstanten durch die Anzahl aller zum Torsionspotential beitragenden Pfade dividiert werden. Die endgültigen, für die Simulationen verwendeten Daten sind in Tabelle A.15 angegeben. Der mit dem resultierenden Kraftfeld berechnete Energieverlauf, der in Abbildung 5.8 gezeigt wird, stimmt nahezu perfekt mit den ab-initio Rechnungen überein.

Eine äquivalente Vorgehensweise wurde auch für das Torsionspotential der Drehung um die C(5)–C(6)-Bindung (zwischen Pentylkette und Cyclohexylring) gewählt. In Abbildung 5.9 sind das Torsionspotential, das sich aus den nichtbindenden Wechselwirkungen des Quanta-Kraftfeldes ergibt, sowie die Ergebnisse der ab-initio Rechnungen gezeigt. Der Diederwinkel Φ wird dabei durch die Atome C(7), C(6), C(5) und C(4) bestimmt. Zusätzlich ist die Differenz dieser beiden Datensätze, also das zu addierende Diederwinkelpotential, angegeben. Die Anpassung an eine Funktion der Form Gleichung 5.7 bis zur 6. Ordnung liefert die in Tabelle 5.3 angegebenen Werte. Die Phasenwinkel bei Parametrisierung dieser Torsion über die Kohlenstoffatome 9, 6, 5 und 4 betragen $\Phi^{n,c}_{M9\ 6\ 5\ 4} = 123.3 \cdot n$ bzw. $\Phi^{n,s}_{M9\ 6\ 5\ 4} = 123.3 \cdot n + 90.0$, wobei n die Multiplizität ist. Die Phasenwinkel wurden analog zum oben beschriebenen Vorgehen ermittelt, indem die Kurven des Energieverlaufs bei Parametrisierung des Diederwinkelpotentials über nur jeweils einen Torsionspfad zur Deckung gebracht wurden. Die endgültige Parametrisierung ist in Tabelle A.16 angegeben. Der Energieverlauf dieser Torsion ist wiederum nahezu deckungsgleich mit der der quantenmechanischen Kurve (siehe Abbildung 5.10).

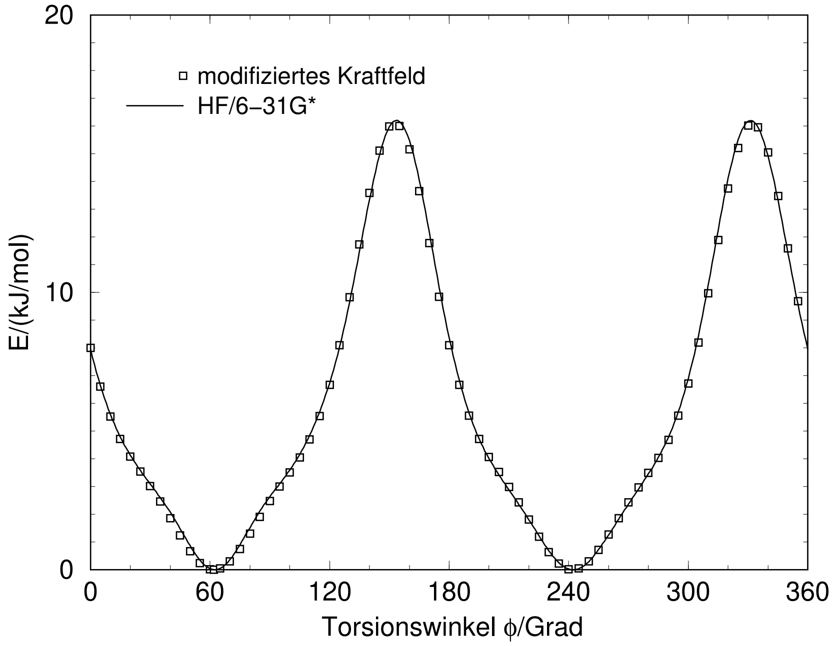


Abbildung 5.8: Torsionsenergie der Drehung um die C-C-Bindung der beiden Ringsysteme unter Verwendung des modifizierten Kraftfeldes. Vergleich mit HF/6-31G* Rechnungen.

n	$k^{n,c}_{M7\,6\,5\,4}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,c}_{M7\,6\,5\,4}$ in Grad	$k^{n,s}_{M7\,6\,5\,4}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,s}_{M7\,6\,5\,4}$ in Grad
1	2.2933720	0.0	-2.5459997	90.0
2	0.7334454	0.0	0.3385558	90.0
3	7.7504224	0.0	-0.9250136	90.0
4	0.0012447	0.0	-0.4451547	90.0
5	0.2747853	0.0	0.4363663	90.0
6	0.5358686	0.0	-0.1336661	90.0
6	-0.2003687	0.0	0.0259160	90.0

Tabelle 5.3: Nach Gleichung 5.7 ermittelte Parameter für das Diederwinkelpotential C(7)–C(6)–C(5)–C(4).

Die Parametrisierung der übrigen Diederwinkelpotentiale innerhalb der Alkylkette ist, wie bereits erwähnt wurde, der Arbeit von Smit et al. [49] entnommen worden, da die in Abbildung 4.7 gezeigten quantenmechanischen Daten zum Zeitpunkt der Simulationen noch nicht vorlagen. Leider hat sich später gezeigt, daß die in [49] auf-

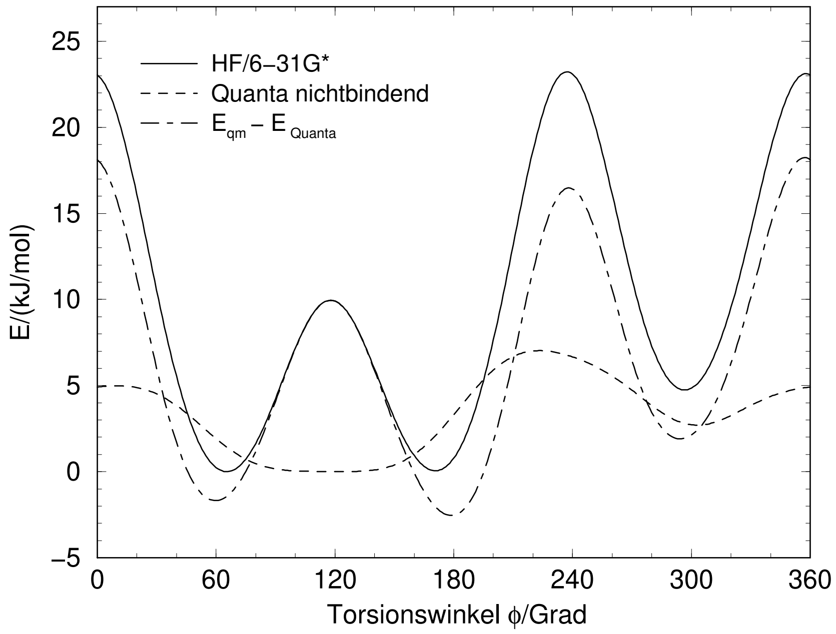


Abbildung 5.9: Torsionsenergie der Pentyl-Kette um die Bindung zum Cyclohexyl-Ring. Für die molekularmechanischen Berechnungen wurden keine Diederwinkelpotentiale, deren Pfad über diese Bindung verläuft, berücksichtigt. Die Differenz E_{qm} - E_{Quanta} ergibt das zu addierende Diederwinkelpotential

geführten Parameter offensichtlich fehlerhaft sind, so daß das Torsionspotential des MOSCITO-Kraftfeldes innerhalb der Pentylkette deutlich vom HF/6-31G* Verlauf abweicht.
Die Zusammenfassung der Parameter der restlichen Diederwinkelpotentiale findet sich in Tabelle A.14.

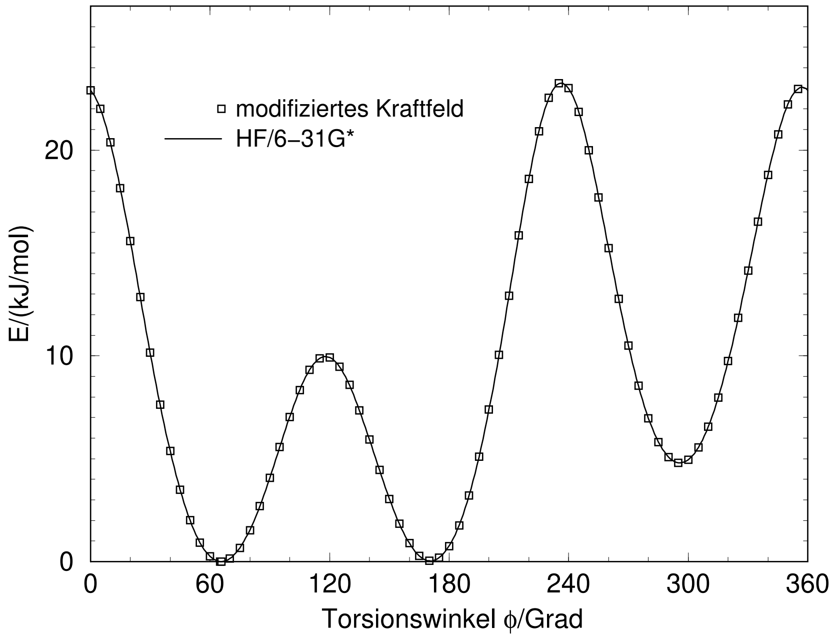


Abbildung 5.10: Torsionspotential der Drehung um die Pentyl-Cyclohexyl-Bindung unter Verwendung des modifizierten Kraftfeldes. Vergleich mit HF/6-31G* Rechnungen

6 Aufbau und Durchführung der Simulationen

Die mit den beiden vorgestellten Kraftfeldmodellen simulierten Systeme beinhalten jeweils 200 Moleküle. Die Einzelheiten der Simulationsläufe werden in den nächsten Abschnitten erläutert.

6.1 GROMOS

Das 5PCH-Modell beinhaltet 19 Kraftfeldzentren, 18 United Atom-Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom. Insgesamt beinhaltet die zentrale, rechtwinklige Simulationsbox also 3800 Wechselwirkungszentren. Die Startkonfiguration der nematischen Phase wurde aus einer von G. Krömer durchgeführten Simulation von 100 5PCH-Molekülen konstruiert [16]. Hierzu wurde die ursprüngliche Simulationsbox in Richtung des Direktors, also in z-Richtung, verdoppelt. Ausgehend von dieser Startkonfiguration wurden nematische Phasen bei verschiedenen Temperaturen simuliert. Diese Startkonfigurationen wurden den Equilibrierungsläufen geringerer Temperaturen entnommen. Das hatte zur Folge, daß die initiale Ordnungsparameter der verschiedenen Läufe nicht übereinstimmten. Die Equilibrierungsperioden betrugen zwischen 200 und 500 ps.
Eine isotrope Phase wurde erzeugt, indem ein System auf 540 K erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur sinkt der Ordnungsparameter innerhalb von 50 ps auf den isotropen Wert. Das System wurde etwa 300 ps bei dieser Temperatur simuliert, um anschließend auf 330 K abgekühlt zu werden. Insgesamt wurden die in Tabelle 6.1 zusammengefaßten Produktionsläufe zur nachfolgenden Auswertung herangezogen. Die Koordinaten wurden im zeitlichen Abstand von 0.2 ps abgespeichert. In allen Simulationen wurden zur Druckregulierung die Boxlängen unabhängig voneinander skaliert. Die mittleren Boxabmessungen sind im Anhang B.1 in Tabelle B.1 aufgelistet. Die weiteren Simulationsparameter der GROMOS-Simulationen sind in Tabelle 6.2 angegeben. Zwei Konfigurationen einer nematischen bzw.

isotropen Phase sind in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gezeigt. Diese Schnapschüesse sind den Simulationsläufe bei 320 K (nematisch) und 330 K (isotrop) entnommen worden.

Phase	Temperatur / K	Produktionszeit / ps
nematisch	300	500
	310	968
	320	1000
	350	674
	370	500
	400	900
	430	850
isotrop	330	900

Tabelle 6.1: Temperatur und Länge der GROMOS-Simulationen

Anzahl der Moleküle	200
Cut-Off-Radius für LJ-Wechselwirkung / nm	1.2
Cut-Off-Radius für Coulomb-Wechselwirkung / nm	1.2
Temperatur-Kopplung K_T / ps^{-1}	100
Druck-Kopplung K_p / $(MPa^{-1}ps^{-1})$	$9.1 \cdot 10^{-5}$
Integrationsschritt / ps	0.002

Tabelle 6.2: Parameter der GROMOS-Simulationen

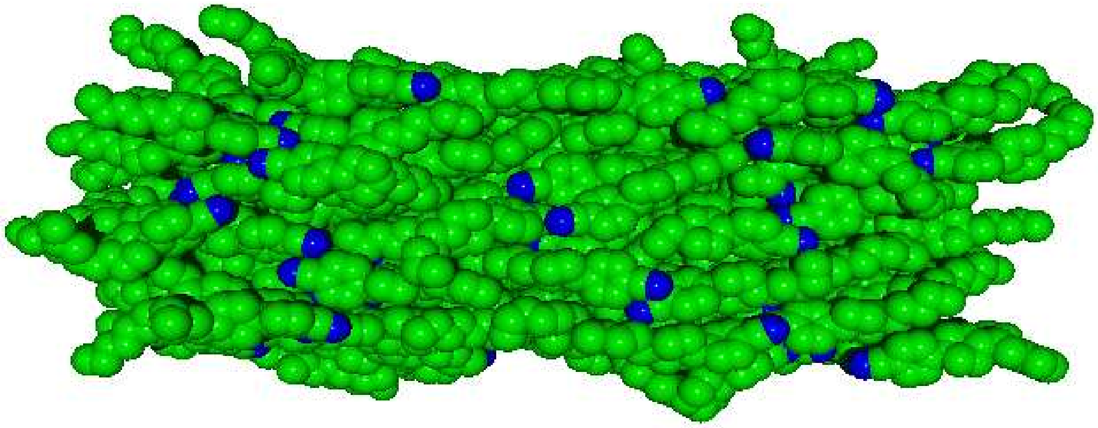


Abbildung 6.1: Schnappschuß aus der GROMOS-Simulation der nematischen Phase bei 320 K

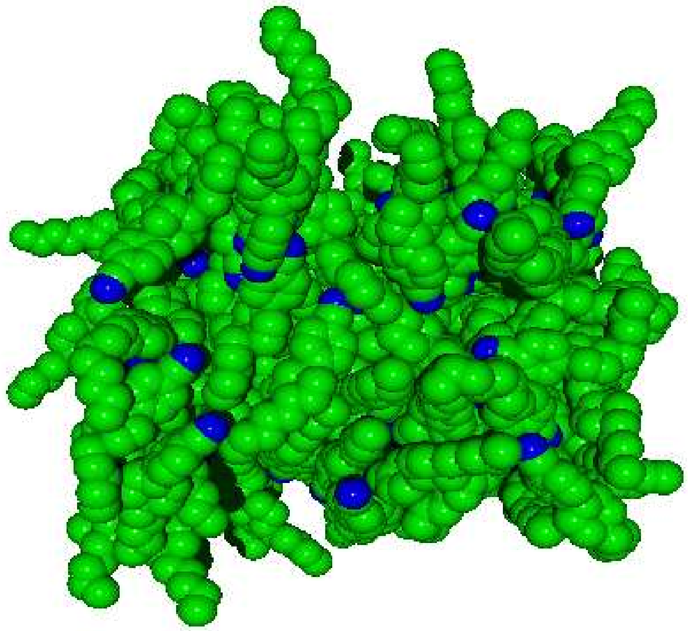


Abbildung 6.2: Schnappschuß aus der GROMOS-Simulation der isotropen Phase bei 330 K

6.2 MOSCITO

Die Startkonfigurationen der MOSCITO-Simulationen der isotropen und nematischen Phase bei 330 K wurden aus Konfigurationen der GROMOS-Simulationen erzeugt. Hierfür wurden die Positionen der im Modellmolekül zusätzlich vorhandenen Wasserstoffatome berechnet. Die hierbei zugrundegelegte Geometrie wird in Abschnitt 7.2.1 erläutert. Die so entstandenen Systeme wurden zunächst für eine Dauer von mehreren hundert ps equilibriert. Die anderen Systeme entstanden aus diesen beiden Systemen durch Temperaturerhöhung und wurden ebenfalls jeweils über mehrere hundert ps equilibriert.
Im Unterschied zu den GROMOS-Simulationen wurden in den Simulationen der nematischen Phasen die einzelnen Box-Dimensionen unabhängig voneinander skaliert. Die Trajektorien der nematischen und isotropen Phasen wurden jeweils 1 ns bei 330, 350, 370, 390 und 410 K aufgezeichnet. Der Abstand zwischen zwei Konfigurationen beträgt 0.1 ps, so daß jeweils 10000 Konfigurationen zur Auswertung zur Verfügung stehen. Eine eventuelle Schwerpunktsbewegung des Gesamtsystems wurde im zeitlichen Abstand von 100 ps eliminiert.

Die Tabellierung der Dimension der zentralen Simulationsbox erfolgt im Anhang B.2 (Tabelle B.2). Alle anderen Eingabeparameter für diese Simulationen folgen in der nächsten Tabelle.

Anzahl der Moleküle	200
Cut-Off Radius für LJ-Wechselwirkung / nm	0.9
Cut-Off Radius für Realraumsummation / nm	0.9
Temperatur-Kopplung K_T / ps^{-1}	2.0
Druck-Kopplung K_p / ($MPa^{-1}ps^{-1}$)	$2.5 \cdot 10^{-4}$
PME-Gitterweite / nm	≈ 0.1
Ordnung der PME-Interpolation	4
Ewald Konvergenz-Parameter α / nm^{-1}	2.98

Tabelle 6.3: Parameter der MOSCITO-Simulationen

7 Strukturelle Eigenschaften

7.1 Ordnungsparameter der Cyano-Gruppe

Die herausragende Eigenschaft nematischer Flüssigkristalle ist die langreichweitige Orientierungsordnung. Nematische Phasen lassen sich schematisch folgendermaßen charakterisieren:

- Die Schwerpunkte der Moleküle besitzen keine langreichweitige Orientierungsordnung. Die Korrelation der Schwerpunktsverteilung ähnelt, abgesehen von einer Anisotropie in der Längenskala senkrecht und parallel zur Molekülachse, der einer gewöhnlichen Flüssigkeit.

- Es existiert eine Ordnung der Molekülachsen bezüglich einer ausgezeichneten Richtung, dem Direktor. Der Einheitsvektor parallel zum Direktor wird in dieser Arbeit mit $\mathbf{n}$ bezeichnet. Alle makroskopischen Tensoreigenschaften spiegeln diese Richtungsanisotropie wider. Zudem besitzen alle bekannten nematischen Flüssigkristalle vollständige Rotationssymmetrie um den Direktor, d.h. sie sind uniaxial.

- Die Zustände mit dem Direktor $\mathbf{n}$ sind nicht von den Zuständen $-\mathbf{n}$ unterscheidbar. Haben die Moleküle ein permanentes Dipolmoment, so gibt es in der nematischen Phase genausoviele Dipole "up" wie "down", das System ist also nicht ferroelektrisch.

Die Abweichung der Orientierungsverteilung von sphärischer Symmetrie wird durch einen Satz von Ordnungsparametern quantifiziert. Bei axialer Symmetrie läßt sich die Verteilung nach Legendre-Polynomen P_l entwickeln:

$$f(\Theta) = \sum_{l=0}^{\infty} a_{2l}\, P_{2l}(\cos\Theta) \tag{7.1}$$

wobei Θ den Winkel zwischen Molekülachse und Direktor bezeichnet. Wegen der Spiegelsymmetrie der nematischen Phase bezüglich einer beliebigen Ebene orthogonal zum Direktor enthält die Entwicklung ausschließlich Terme gerader Ordnung.

Die gemittelten Werte $\langle P_{2l}(\cos\Theta)\rangle$ werden als Ordnungsparameter bezeichnet. Diese Ordnungsparameter sind über

$$S_{2l} \equiv \langle P_{2l}(\cos\Theta)\rangle = \left(\frac{2}{4l+1}\right) a_{2l} \tag{7.2}$$

mit den Entwicklungskoeffizienten aus Gleichung 7.1 verknüpft [53]. Häufig wird lediglich S_2 zur Charakterisierung der Ordnung angegeben und als nematischer Ordnungsparameter bezeichnet (auch in dieser Arbeit ist mit *Ordnungsparameter* immer S_2 gemeint). In einem System mit perfekter Orientierungsordnung, in dem alle Moleküle parallel ausgerichtet sind, nimmt der Ordnungsparameter den Wert $S_2 = 1$ an, während er bei zufälliger, isotroper Verteilung der Moleküle verschwindet. Der Ordnungsparameter läßt sich entweder direkt mittels

$$S_2 = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{3}{2}\cos^2\Theta_j - \frac{1}{2}\right), \tag{7.3}$$

wobei Θ_j die Winkel der Achsen mit $\mathbf{n}$ symbolisieren, oder über die Diagonalisierung des Orientierungstensors berechnen. In dieser Arbeit erfolgt die Berechnung mit der zweiten Methode. Der Orientierungstensor ist gegeben durch

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{3}{2}\mathbf{u}^j_\alpha \mathbf{u}^j_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} \tag{7.4}$$

Dabei sind $\mathbf{u}^j$ Einheitsvektoren der Längsachsen der Moleküle j mit den kartesischen Komponenten $\mathbf{u}^j_\alpha$ ($\alpha, \beta = x, y, z$. Nach einer Arbeit von Eppenga und Frenkel [54] ergibt der größte Eigenwert dieses Tensors in uniaxialen Phasen den Ordnungsparameter S_2 (die Abweichung vom Ordnungsparameter nach Gleichung 7.3 ist $O(1/N)$) und der zugehörige Eigenvektor den Direktor $\mathbf{n}$.
In der Definition der molekularen Längsachse liegt jedoch sicherlich ein weiteres Problem. Für Systeme flexibler Moleküle wie 5PCH liegt die einzige exakte Symmetrieeigenschaft in der Uniaxialität der nematischen Phase. Es existiert hingegen keine Symmetrie, die eindeutig die Wahl eines molekularen Koordinatensystems festlegt. In dieser Arbeit ist die Cyano-Bindung zur Definition herangezogen worden, da diese in der Ebene des Phenylrings liegt, und sie zudem kollinear zur Cyclohexyl-Phenyl-Bindung ist. Damit fällt sie bei einer all-trans-Konformation der Alkylkette in etwa mit der Hauptträgheitachse bezüglich des kleinsten Trägheitsmomentes zusammen. In einigen Arbeiten hingegen, wie z.B. einer MD-Studie zu 5CB [12] oder zu 5CCH [55], wurden die Hauptträgheitsachsen zur Spezifizierung des molekularen Koordinatensystems herangezogen. Insbesondere für 5CCH, das im Gegensatz zu 5PCH aus zwei Cyclohexyl-Gruppen besteht, eignet sich die

Cyano-Bindung sicherlich auch nicht zur Festlegung einer molekularen Längsachse. Ein weiterer Grund für die in dieser Arbeit verwendete Definition der Molekülachse liegt darin, daß Raman-Streuexperimente häufig die CN-Streckschwingung zur Bestimmung des Ordnungsparameters nutzen. So sind von Yakovenko et al. die Ordungsparameter von 5PCH im Temperaturintervall von 303 K bis zur Phasenübergangstemperatur von 328 K vermessen worden [56]. Sie liegen für $T = 303$ K bei ca. 0.65 und sinken am Klärpunkt sprunghaft auf 0. Die experimentellen Ordnungsparameter zeigen allerdings eine gewisse Abhängigkeit von der Meßmethode (siehe Abb. 7.1).

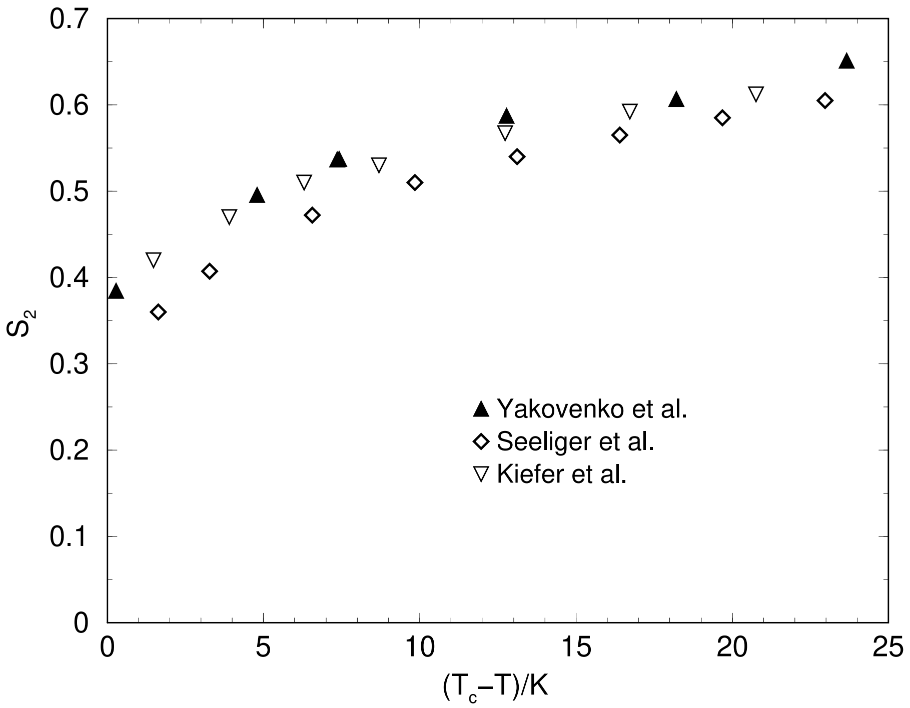


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S_2. Der Klärpunkt liegt bei $T_c = 328\,\mathrm{K}$. Yakovenko et al. [56] sowie Seeliger et al. [57] führten Raman-Depolarisationsmessungen zur Bestimmung von S_2 durch, während die Daten von Kiefer et al. [58] mittels IR-Spektroskopie ermittelt wurden.

Die über die Simulationszeit gemittelten Ordnungsparameter S_1, S_2 und S_4 sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Der Klärpunkt kann weder mit dem GROMOS- noch mit dem MOSCITO-Kraftfeld reproduziert werden. Diese Stabilisierung der nematischen Phase resultiert sicherlich nicht allein aus Unzulänglichkeiten der zugrundeliegenden Kraftfelder, sondern auch aus unzureichender Equilibrierung und Mittelung. Hinzu kommt das für MD-Simulationen typische Problem der Metastabilität,

Temperatur / K	S_2	S_1	S_4
a) MOSCITO nematisch			
330	0.67 ± 0.03	0.030 ± 0.014	0.310 ± 0.027
350	0.61 ± 0.03	0.041 ± 0.010	0.234 ± 0.034
370	0.42 ± 0.06	0.009 ± 0.016	0.130 ± 0.040
390	0.36 ± 0.04	0.030 ± 0.022	0.088 ± 0.041
410	0.28 ± 0.04	0.071 ± 0.019	0.071 ± 0.035
b) GROMOS nematisch			
300	0.68 ± 0.02	0.019 ± 0.006	0.323 ± 0.026
310	0.72 ± 0.02	0.039 ± 0.007	0.370 ± 0.039
320	0.75 ± 0.02	0.038 ± 0.005	0.401 ± 0.036
350	0.67 ± 0.02	0.012 ± 0.010	0.306 ± 0.034
370	0.63 ± 0.02	0.009 ± 0.008	0.257 ± 0.035
400	0.62 ± 0.03	-0.009 ± 0.010	0.259 ± 0.047
430	0.53 ± 0.04	0.004 ± 0.018	0.157 ± 0.037

Tabelle 7.1: Ordnungsparameter S_1, S_2 und S_4 in den nematischen Phasen.

welches die Beobachtbarkeit von Phasenübergängen stark einschränkt. Die Ordnungsparameter der nematischen GROMOS-Phasen lassen sich im Temperaturbereich von 300 bis 400 K nicht unterscheiden. Erst bei 430 K erhöht sich dessen Fluktuation merklich (die in Tabelle 7.1 angegebenen Fehler (Standardabweichungen) spiegeln diese Fluktuation der Ordnungsparameter der einzelnen Konfigurationen wider). Der Verlauf der Ordnungsparameter über die gesamten Simulationsläufe ist in den Abbildungen 7.4 und 7.5 gezeigt. Auch im entgegengesetzten Fall, wenn die Simulation mit einer Konfiguration sehr niedriger Orientierungsordnung gestartet wird (isotropes System), ist keine Tendenz zur Erhöhung der Ordnung erkennbar. Diese Metastabilität der simulierten Systeme wird durch Betrachtung des Ordnungsparameters S_1 bestätigt. Dieser Ordnungsparameter berechnet sich über das

Legendre-Polynom 1. Ordnung:

$$S_1 = \langle \cos\Theta \rangle \tag{7.5}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \cos\Theta_j \tag{7.6}$$

Analog zu Gleichung 7.3 bedeuten Θ_j die Winkel der Längsachsen mit $\mathbf{n}$. Nach der Berechnung des Direktors mittels des Orientierungstensors (Gleichung 7.4) konnte S_1 direkt durch Mittelung bestimmt werden. Wie bereits erwähnt wurde, verschwindet dieser Ordnungsparameter in realen nematischen Systemen aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Zustände $\mathbf{n}$ und $-\mathbf{n}$. Die simulierten Systeme besitzen jedoch manchmal permanente Polarisierungen, die trotz ihrer geringen Größe während des Simulationslaufes nicht relaxieren. Selbst beim Vertauschen der Temperaturen zweier GROMOS-Simulationen konnten während 400 ps keine Änderungen der Ordnungsparameter jenseits der Fluktuationsintervalle beobachtet werden. Desweiteren ist in Tabelle 7.1 noch der Ordnungsparameter S_4 mit

$$S_4 = \frac{1}{8}\left\langle 35\cos^4\Theta - 30\cos^2\Theta + 3\right\rangle \tag{7.7}$$

angegeben. Die Berechnung erfolgte analog zur Berechnung von S_1. Dieser Ordnungsparameter ist direkt mit den Fluktuationen von S_2 gekoppelt:

$$\sigma^2(S_2) \equiv \left\langle (S_2 - \langle S_2 \rangle)^2 \right\rangle \tag{7.8}$$

$$= \frac{18}{35}\langle S_4 \rangle + \frac{2}{7}\langle S_2 \rangle - \langle S_2 \rangle^2 + \frac{1}{5} \tag{7.9}$$

Die Autoren der bereits erwähnten Arbeiten [57] und [56] finden für 5PCH im untersuchten Temperaturintervall Werte für S_4 zwischen 0.06 und 0.28. Das ist in etwa der Bereich, den diese Größen in den nematischen Phasen der MOSCITO-Simulationen abdecken. Nach der Kontinuum-Theorie von Faber [59] besteht zwischen S_2 und S_4 der Zusammenhang:

$$S_4 = (S_2)^{\frac{10}{3}} \tag{7.10}$$

In den Abbildungen 7.2 und 7.3 sind die Auftragungen S_4 gegen S_2 zusammen mit der Kurve, die aus Gleichung 7.10 folgt, gezeigt.
In diesen Abbildungen ist zu erkennen, daß der Verlauf von S_4, unabhängig von der Temperatur, bei hohen Werten von S_2 den Voraussagen der Kontinuum-Theorie von Faber entspricht. In den Systemen niedriger Ordnung erhöht sich die Abweichung

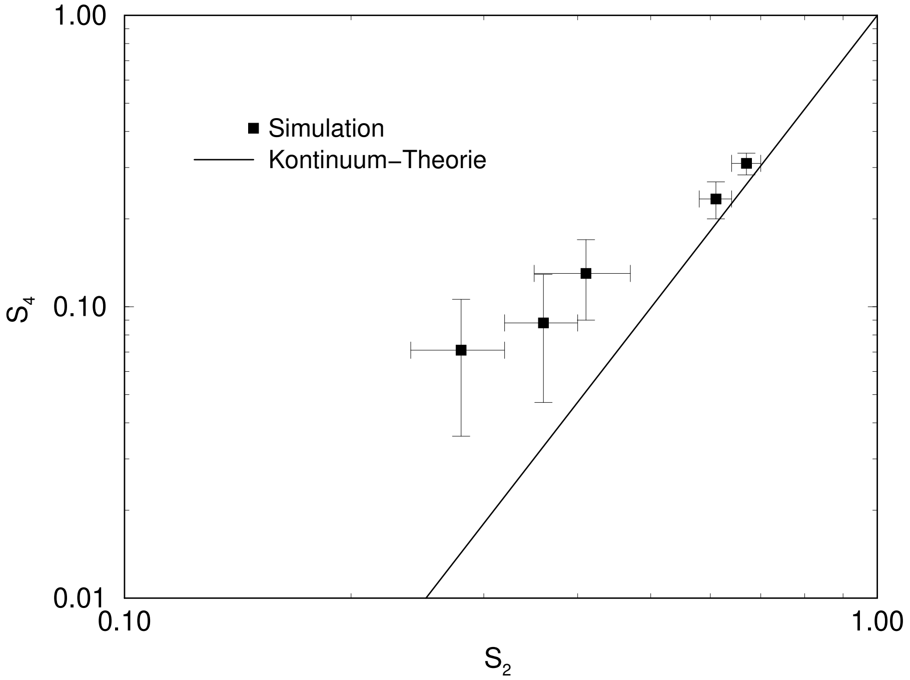


Abbildung 7.2: Zusammenhang der Ordnungsparameter S_2 und S_4 der MOSCITO-Simulationen (Quadrate) und Voraussagen nach [59] (durchgezogene Linie).

etwas.

Auch die simulierten isotropen Phasen besitzen einen endlichen Ordnungsparameter. In den Abbildungen 7.4(f) und 7.5(f) sind exemplarisch deren Verläufe für T=350 K (MOSCITO) bzw. T = 330 K (GROMOS) gezeigt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Simulationsergebnissen ähnlicher atomistische Flüssigkristallemodelle, bei denen der Ordnungsparameter in der isotropen Phase typischerweise zwischen 0.1 und 0.2 liegt [60, 15]. Dieses Phänomen begründet sich aber sicherlich in der geringen Systemgröße.

Die vorangestellte Diskussion führt zu dem Schluß, daß es nicht möglich ist, bei einer Simulationszeit in der Größenordnung von 1 ns makroskopische Eigenschaften wie Phasenübergangstemperaturen und Ordnungsparameter zu erhalten, wenn den Simulationen polare flexible Moleküle mit atomistische Wechselwirkungspotentiale zugrunde liegen. Diese Beobachtung wird auch durch eine Veröffentlichung von McBride et al. [61] bestätigt. In dieser Arbeit wurden Systeme des Flüssigkristalls 4,4′-di-n-Pentyl-Bibicyclo[2,2,2]oktan (5,5-BBCO) simuliert. Diese Flüssigkristalle liegen aufgrund der zwei relativ steifen Bicyclooctan-Einheiten in dem weiten

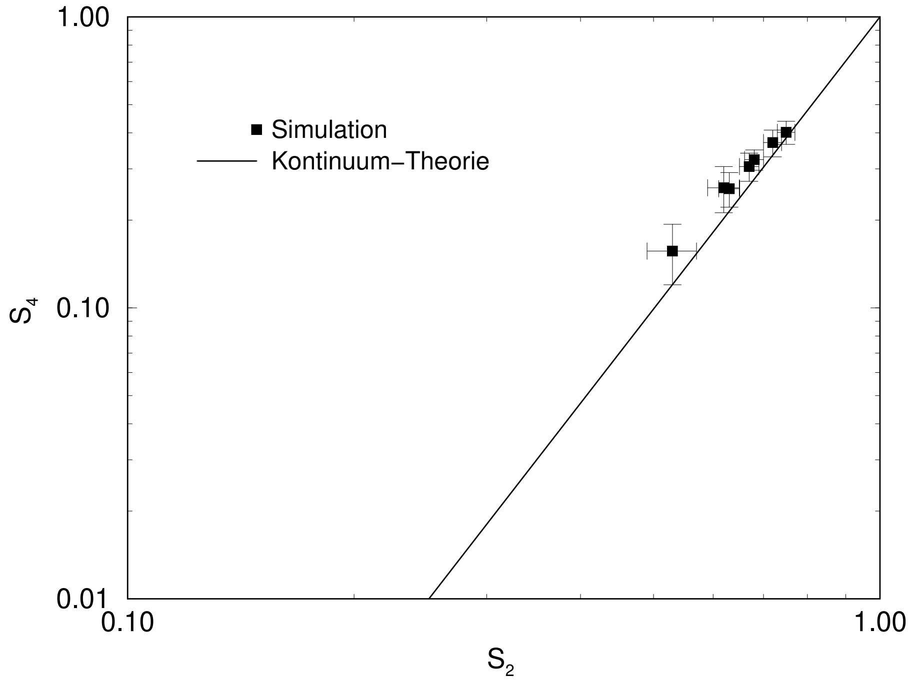
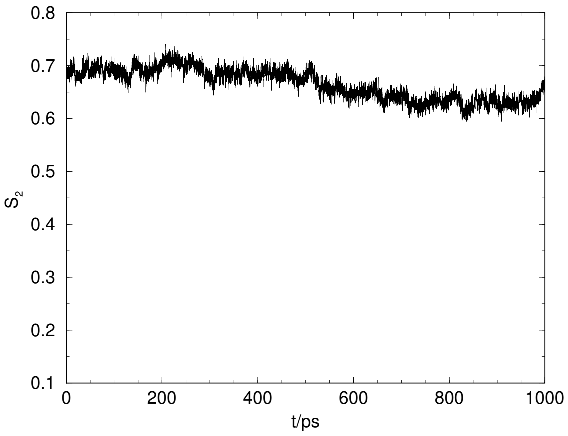


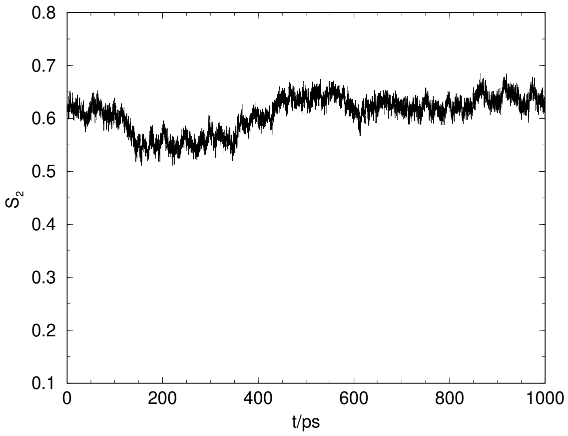
Abbildung 7.3: Zusammenhang der Ordnungsparameter S_2 und S_4 der GROMOS-Simulationen (Quadrate) und Voraussagen nach [59] (durchgezogene Linie).

Temperaturintervall von 319 bis 520 K in der nematischen Phase vor. Unter Benutzung eines atomistische Wechselwirkungspotentiale ohne Partialladungen ist es den Autoren gelungen, in einem System von 64 Molekülen bei 300 K einen Phasenübergang von der isotropen zur nematischen Phase zu beobachten. Dabei benötigte der Aufbau einer stabilen Orientierungsordnung etwa 10 vs. Zuvor kam es in dem System zur Ausbildung von zunächst einer, später mehrerer Domänen geordneter Moleküle, was starke Fluktuationen des Ordnungsparameters zur Folge hatte. Innerhalb von Zeitintervallen von 1 ns sind auch in dieser Simulationsstudie keine Änderungen des Ordnungsparameters zu erkennen, die auf einen Phasenübergang schließen lassen.

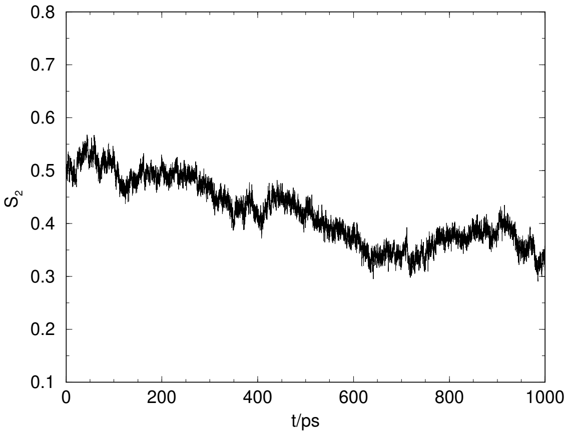
In der Arbeit von Hauptmann et al. [14] werden Simulationen von isotropen und nematischen Phasen von 5OCB beschrieben. Die Autoren haben die Simulationen mit zum Teil unterschiedlichen Konfigurationen (und daher unterschiedlichen Ordnungsparametern) gestartet. Auch in dieser Arbeit zeigt sich, daß der Ordnungsparameter die Tendenz hat, seinen initialen Wert beizubehalten. Auch bei Simulationszeiten oberhalb 1.5 ns ist keine Änderung der langreichweitigen Ordnung zu erkennen.



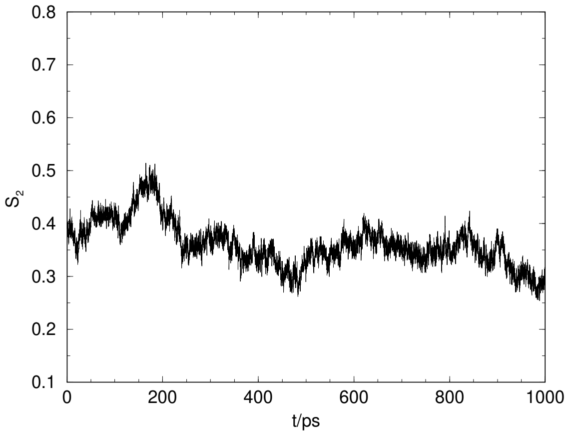
(a) 330 K nematisch



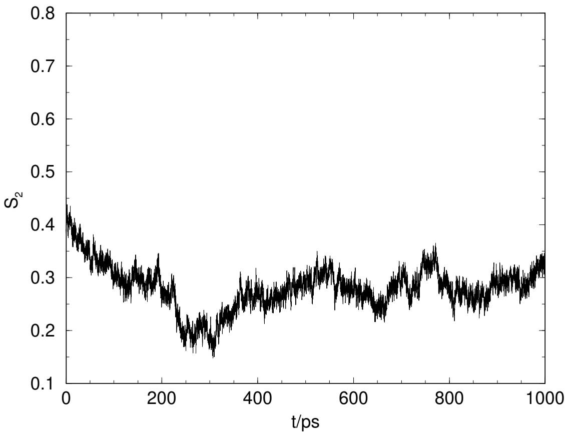
(b) 350 K nematisch



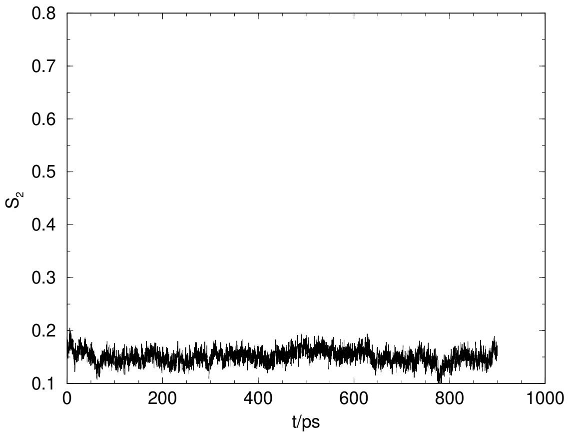
(c) 370 K nematisch



(d) 390 K nematisch

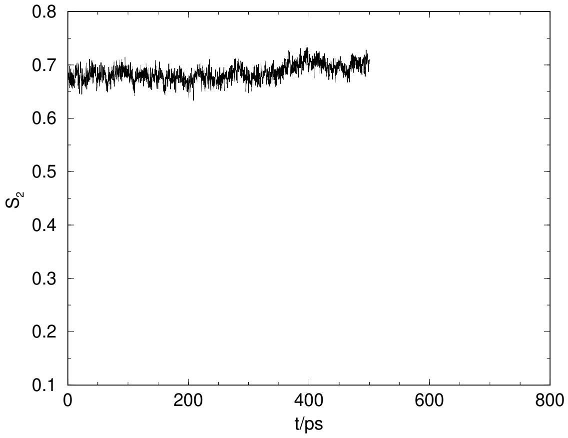


(e) 410 K nematisch

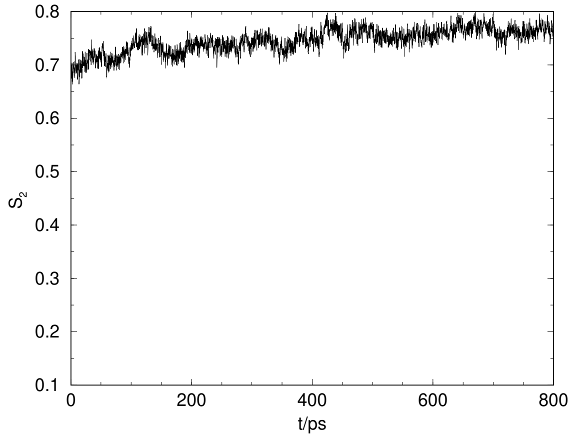


(f) 330 K isotrop

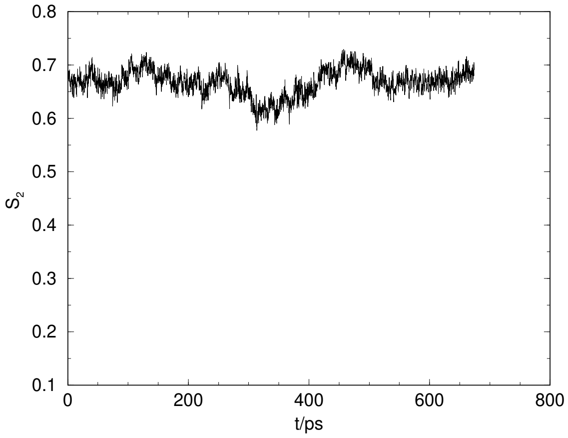
Abbildung 7.4: Zeitlicher Verlauf der Ordnungsparameter S_2 der MOSCITO-Simulationen



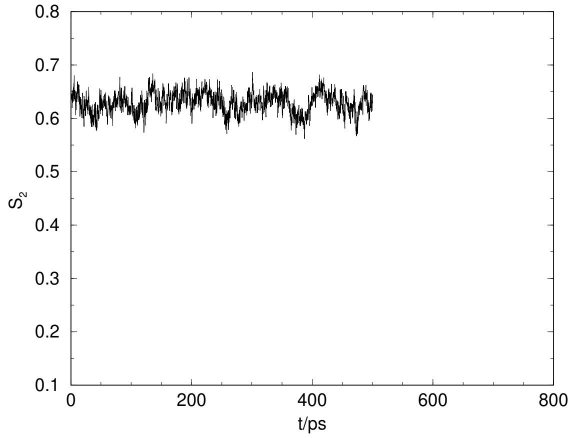
(a) 300 K nematisch



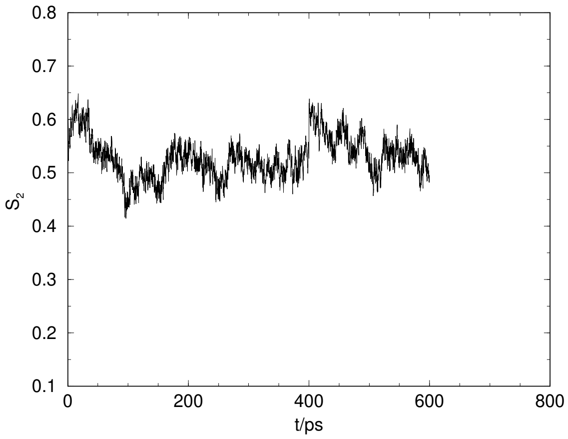
(b) 320 K nematisch



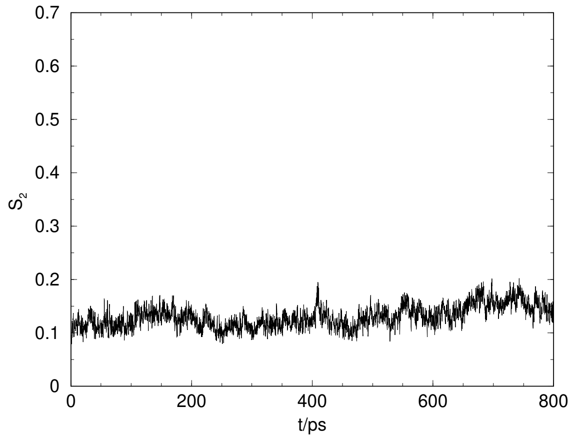
(c) 350 K nematisch



(d) 370 K nematisch



(e) 430 K nematisch



(f) 330 K isotrop

Abbildung 7.5: Zeitlicher Verlauf der Ordnungsparameter S_2 der GROMOS-Simulationen

7.2 Bindungsordungsparameter der nematischen Phasen

Häufig werden Flüssigkristalle als mehr oder weniger harte Ellipsoide simuliert (siehe z.B. [62, 63, 64]), die über ein anisotropes, von der jeweiligen Orientierung der Moleküle abhängiges Paarpotential wechselwirken (Gay-Berne-Potential [65]). Mit diesen Modellen gewinnt man zwar grundlegende Einsichten über nematische Phasen, Erkenntnisse über Zusammenhänge von Struktur der einzelnen Teilchen und Eigenschaften der hieraus aufgebauten Vielteilchensystemen erlangt man jedoch nur sehr begrenzt. Als ein bekanntes strukturabhängiges Phänomen sei hier die bereits erwähnte Abhängigkeit der Klärtemperatur von der Alkylkettenlänge innerhalb einer homologen Reihe genannt (gerade-ungerade Effekt).
Die atomare Modellierung von Flüssigkristallsystemen ermöglicht es, neben den Berechnungen der Ordnungsparameter $S_l \equiv \langle P_l(\cos(\theta)) \rangle$ der molekularen Achse, auch den Einfluß der flexiblen Molekülteile auf die Ordnung der nematischen Phasen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Ordnungsparameter für verschiedene Molekülsegmente berechnet. Die Berechnung von Bindungsordnungsparametern erfolgt nach der Gleichung

$$S_{\lambda\mu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \Theta_i - \frac{1}{2} \right) \tag{7.11}$$

Dabei bezeichnen die Indizes λ und μ die an der Bindung oder dem Molekülsegment beteiligten Atome und Θ_i die Winkel dieser Bindungen mit dem Direktor. Die Mittelung erfolgt zunächst über die einzelnen Konfigurationen und danach über die Mittelwerte jeder Konfiguration.

7.2.1 C–H-Ordnungsparameter der Alkylkette

Lägen alle Alkylketten in einer entlang des Direktors ausgerichteten all-trans Konformation vor, betrügen die Ordungsparameter aller Methylen-Bindungen $S_{CH} = -0.5$. Läge keine bevorzugte Orientierung der C–H-Bindungsvektoren vor, so ergäbe sich $S_{CH} = 0$. Ähnliche Überlegungen gelten für die C–C-Bindungsvektoren: Da der Orientierungstensor mittels Einheitsvektoren entlang der Cyano-Bindung ermittelt wurde, sollte der Ordnungsparameter der C–N-Bindung identisch mit dem Ordungsparameter S_2 sein, der dem größten Eigenwert des Orientierungstensors entspricht.

Da die Simulationen zum Teil mit United Atoms durchgeführt wurden, mußten zur Bestimmung der Ordnungsparameter von C–H-Bindungen die Positionen der Wasserstoffe konstruiert werden. Für sp3-Kohlenstoffe wurde ein H–C–H-Bindungswinkel von 109° angenommen und die beiden Wasserstoffatome wurden spiegelsymmetrisch zur Ebene, die durch den zentralen Kohlenstoff und seine beiden Nachbarn aufgespannt wird, generiert. Die C–H-Bindungslänge beträgt 1.09 Å. Die Wasserstoffatome des Phenyls der GROMOS-Simulationen wurden in der Ringebene mit einem C–C–H-Bindungswinkel von 120° und einer C–H-Bindungslänge von 1.08 Å konstruiert. Die Ergebnisse der berechneten C–H-Bindungsordnungsparameter innerhalb der Alkylkette der simulierten nematischen Phasen sind in den Tabellen 7.2 und 7.3 aufgelistet. Die in denselben Tabellen aufgeführten experimentellen Daten sind einer Arbeit von Frech et al. entnommen worden [66]. Durch die von den Autoren angewendete zweidimensionale NMR-Technik ist gewährleistet, daß die Ordnungsparameter im gleichen Referenz-Koordinatensystem wie das in Gleichung 7.11 spezifizierte bestimmt wurden.

	Atom-Nr.			
Temperatur / K	2	3	4	5
330	-0.144	-0.224	-0.235	-0.287
350	-0.111	-0.186	-0.197	-0.254
370	-0.066	-0.120	-0.128	-0.173
390	-0.055	-0.105	-0.114	-0.161
410	-0.039	-0.080	-0.085	-0.122
318 (exp.)	-0.121	-0.191	-0.190	-0.230

Tabelle 7.2: Bindungsordnungsparameter S_{CH} in den mit MOSCITO simulierten nematischen Phasen. Die Nummern der Kohlenstoffatome beziehen sich auf Abbildung 5.3. Die in der letzten Zeile angegebenen experimentellen Werte aus ^{13}C-NMR-Messungen [66] beziehen sich ebenfalls auf den Direktor.

Es fällt auf, daß sich die Ordnungsparameter der GROMOS-Simulationen zunächst mit steigender Temperatur erhöhen. Dieses unphysikalische Verhalten hat seinen Grund sicherlich in der unzureichenden Equilibrierung bei niedrigen Temperaturen. Weiterhin erkennt man die zunehmende Ordnung innerhalb der Alkylkette. Da das den GROMOS-Simulationen zugrundeliegende Kraftfeld erheblich höhe-

Temperatur / K	Atom-Nr. 2	3	4	5
300	-0.206	-0.244	-0.242	-0.274
310	-0.214	-0.251	-0.251	-0.278
320	-0.230	-0.275	-0.275	-0.304
350	-0.186	-0.233	-0.234	-0.278
370	-0.164	-0.209	-0.210	-0.260
400	-0.157	-0.208	-0.209	-0.261
430	-0.127	-0.175	-0.177	-0.228
318 (exp.)	-0.121	-0.191	-0.190	-0.230

Tabelle 7.3: Bindungsordnungsparameter S_{CH} in den mit GROMOS simulierten nematischen Phasen. Die Nummern der Kohlenstoffatome beziehen sich auf Abbildung 4.2. Zur besseren Übersicht sind in der letzten Zeile wiederum die bereits in der vorherigen Tabelle aufgeführten experimentellen Werte aus ^{13}C-NMR-Messungen angegeben [66].

re Torsionsbarrieren aufweist als das Kraftfeld der MOSCITO-Simulationen, sind die Ordnungsparameter der MOSCITO-Simulationen durchgehend niedriger. Trotzdem sind sie immer noch höher als die experimentellen Werte. Dieses Phänomen kann damit wohl nicht mehr mit einer zu geringen Flexibilität der Alkylkette erklärt werden, was in [16] vermutet wurde. Die MOSCITO-Daten stimmen bei einer Temperatur von etwa 350 K sehr gut mit den experimentellen Daten bei 318 K überein. Eine analoge Temperaturverschiebung ergibt auch der Vergleich von experimentellen ^{13}C-Relaxationraten in der isotropen Phase mit den mit MOSCITO simulierten isotropen Phasen (siehe Abschnitt 8.2). Die GROMOS-Daten reproduzieren die experimentellen Ergebnisse hingegen erst bei einer Temperatur von ca. 400 K, d.h die Temperaturverschiebung scheint hier viel höher zu sein. Die Bindungsordnungsparameter sind über die Gleichung

$$S_{\lambda\mu} = \frac{1}{2} \left\langle (3\cos^2\Theta_a - 1) S_2 \right\rangle , \tag{7.12}$$

mit dem Ordnungsparameter S_2 verknüpft [12], wobei Θ_a den Winkel des Molekülsegments mit der Molekülachse bezeichnet. Die nematischen Phasen befinden sich bezüglich der Orientierung der molekularen Achsen nicht im stabilen Gleichgewicht. Die Umorientierungskorrelationszeiten der C–H-Bindungen sind jedoch deutlich niedriger als die Simulationszeiten, so daß sich die Orientierungsverteilung dieser Bindungen relativ zum Direktor und relativ zur Längsachse im Gleichgewicht befinden. Nimmt man näherungsweise an, daß die Ordnung der Molekülsegmente bezüglich der Molekülachsen und die Ordnung der Molekülachsen bezüglich des Direktors nicht korreliert sind, so erklären sich die Diskrepanzen zwischen simulierten und realen Systemen mit der unzureichenden Equilibrierung der langreichweitigen Orientierungsordnung der Molekülachsen. Bei einer Erniedrigung der Orientierungsordnung werden auch die Bindungsordnungsparameter abnehmen. Daher ist die im Vergleich zum Experiment zu hohe Ordnung der C–H-Bindungen nicht ausschließlich mit der Flexibilität der Alkylkette korreliert.

7.2.2 C–C-Ordnungsparameter

Für verschiedene Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen sind ebenfalls Ordnungsparameter berechnet worden. Diese Ergebnissen sind in Tabellen 7.4 (Bindungen im Alkyl) und 7.5 (Cyano-Bindung, Bindung zwischen Phenyl und Cyclohexyl sowie Molekülsegment C(1)–C(6)) zusammengestellt. Da bisher keine experimentellen Daten dieser Parameter vorliegen, sind zum Vergleich in Tabelle 7.4 zusätzlich Ergebnisse aus Rechnungen die sich mit Hilfe des Potentials der mittleren Kraft ergeben [67], aufgelistet. Bei diesem Ansatz wird die mittlere potentielle Energie eines Moleküls in einer uniaxialen Phase in einen nur von der Konformation abhängigen internen Anteil $U_{int}(\Phi)$ und einen sowohl von der Konformation als auch von der Orientierung abhängigen externen Anteil $U_{ext}(\Phi, \Omega)$ ausgedrückt. Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung, ein Molekül in der Konformation Φ zu finden, als

$$f(\Phi) = Z^{-1} \exp\left(-U_{int}(\Phi)/(k_b T)\right) \int \exp\left(-U_{ext}(\Phi, \Omega)/(k_b T)\right) d\Omega \tag{7.13}$$

Hierbei bezeichnet Z die Zustandssumme. U_{ext} wird in eine Reihe nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, deren Entwicklungskoeffizienten durch Wechselwirkungstensoren ausgedrückt werden. Diese Tensoren werden durch Minimierung der Abweichung von experimentellen und via

$$S_{CC} = \sum_{\Phi} f(\Phi) S_{CH}^{\Phi} \tag{7.14}$$

berechneten C–H-Bindungsordnungsparametern bestimmt. In Gleichung 7.14 bedeutet S_{CH}^{Φ} der Bindungsordnungsparameter im Konformer Φ.
In den Tabellen 7.4 und 7.5 sind deutlich die durchweg höheren Werte sowohl der Simulationen gegenüber der Modellrechnung als auch der GROMOS-Simulationen

	Atompaar $\lambda\mu$				
Temperatur / K	1 2	2 3	3 4	4 5	5 6
a) MOSCITO					
330	0.279	0.030	0.452	0.054	0.605
350	0.220	0.017	0.383	0.042	0.540
370	0.131	0.010	0.248	0.028	0.369
390	0.109	0.008	0.218	0.028	0.341
410	0.077	0.007	0.164	0.019	0.261
b) GROMOS					
300	0.374	0.048	0.462	0.036	0.566
310	0.390	0.047	0.476	0.041	0.568
320	0.409	0.063	0.511	0.055	0.613
350	0.339	0.042	0.446	0.036	0.574
370	0.297	0.039	0.340	0.032	0.537
400	0.281	0.041	0.396	0.034	0.540
430	0.217	0.043	0.324	0.048	0.462
c) Modellrechnung [67]					
318	0.268	0.011	0.380	0.000	0.508

Tabelle 7.4: Bindungsordnungsparameter $S_{\lambda\mu}$ von C–C-Bindungen innerhalb der Alkylkette der nematischen Phasen. Die Nummern der Kohlenstoffatome beziehen sich auf Abbildung 5.3 bzw. 4.2. Die Werte sind den Ergebnissen aus Modellrechnungen gegenübergestellt (letzte Zeile).

gegenüber den MOSCITO-Simulationen zu erkennen.

Zur weitergehenden Untersuchung der Orientierungsordnung sind die Winkelverteilungen der aufgeführten Bindungen mit dem Direktor berechnet worden. In diesen Verteilungen bezieht sich Θ jeweils auf den kleinsten Winkel des Bindungs-

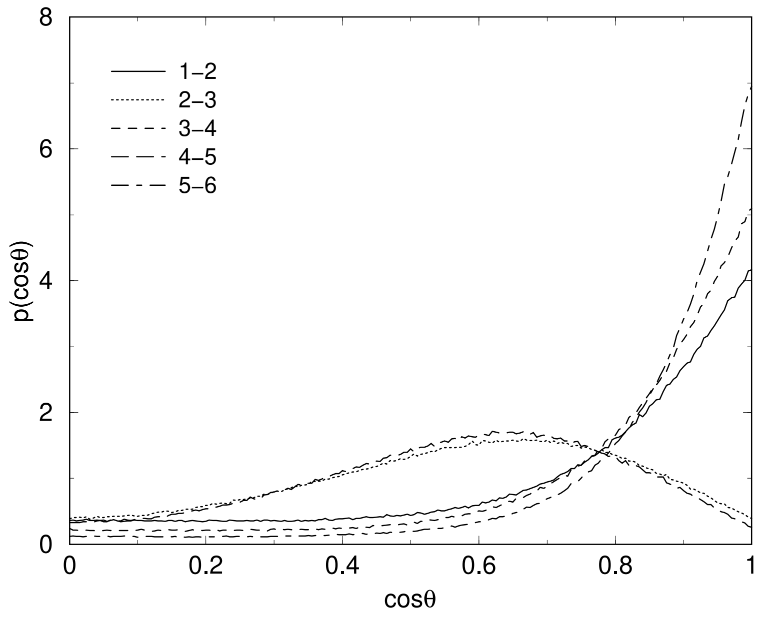
Temperatur / K	Atompaar λμ 18 19	 11 12	 1 6
a) MOSCITO			
330	0.665	0.676	0.580
350	0.609	0.618	0.491
370	0.420	0.426	0.325
390	0.361	0.367	0.294
410	0.281	0.286	0.221
b) GROMOS			
300	0.685	0.667	0.558
310	0.721	0.700	0.575
320	0.746	0.729	0.626
350	0.668	0.653	0.546
370	0.629	0.612	0.502
400	0.625	0.611	0.502
430	0.528	0.522	0.429

Tabelle 7.5: Bindungsordnungsparameter $S_{\lambda\mu}$ von C–C-Bindungen der nematischen Phasen. Die Nummern der Kohlenstoffatome beziehen sich auf Abbildung 5.3 bzw. 4.2

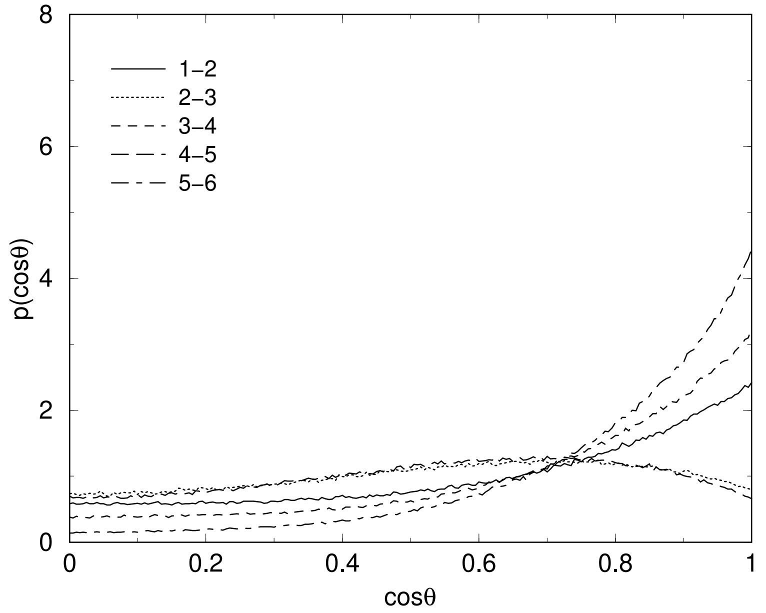
.

vektors mit dem Direktor. Die Flächen unterhalb der Kurven sind auf eins normiert. In Abbildung 7.6 sind die Ergebnisse für die Alkyl-C–C-Bindungen der nematischen Phasen der GROMOS-Simulationen bei 320 K (7.6(a)) bzw. 430 K (7.6(b)) gezeigt. Die Ergebnisse der MOSCITO-Simulationen mit vergleichbaren Ordnungsparametern zeigen qualitativ den gleichen Verlauf und werden daher nicht gezeigt. Erwartungsgemäß haben die Kurven für die Bindungen C(5)–C(6), C(3)–C(4) und C(1)–C(2) Maxima bei $\Theta = 0°$. Dieses Maximum nimmt ab und der Peak wird breiter, je weiter die Bindungen von der Cyclohexyl-Gruppe entfernt sind. Dieses Verhalten spiegelt sich in den abnehmenden Ordnungsparametern dieser Bindungen wider. Die Bindungen sind im Mittel parallel zur Molekülachse ausgerichtet. Dieses wird besonders deutlich beim Vergleich mit Abbildung 7.7, in der die Verteilungsfunktionen für Achsen innerhalb des 5PCH-Moleküls aufgetragen sind: für die Cyano-Bindung (die zur Definition der molekularen Längsachse herangezogen wird), für die Achse zwischen der Methyl- und der Cyclohexyl-Gruppe sowie für die Achse zwischen dem Stickstoffatome und der Methyl-Gruppe. Abgesehen von dem sehr viel höheren (und damit notwendig schmaleren) Peak im Vergleich zu den Alkylbindungswinkelverteilungen, sind deren Verläufe qualitativ gleich. Die Winkelverteilungen der Bindungen C(4)–C(5) sowie C(2)–C(3) haben ein flaches Maximum bei etwa 50°, das mit zunehmender Temperatur abnimmt.

In Abbildung 7.8 werden die Verteilungen für 410 K (MOSCITO, nematische Phase) gezeigt. Bei dieser Temperatur sind die Ordnungsparameter der Bindung C(2)–C(3) sowie C(4)–C(5) nahezu auf null abgefallen, und die Orientierungsverteilung dieser Bindungen weichen nur gering von isotroper Verteilung ab. Die Verteilungen der Bindungen C(1)–C(2), C(3)–C(4) und C(5)–C(6) sind allerdings immer noch ausgesprochen anisotrop.



(a) 320 K



(b) 430 K

Abbildung 7.6: Orientierungsverteilungen von Alkyl-C–C-Bindungen in den nematischen Phasen bei 320 K und 430 K (GROMOS)

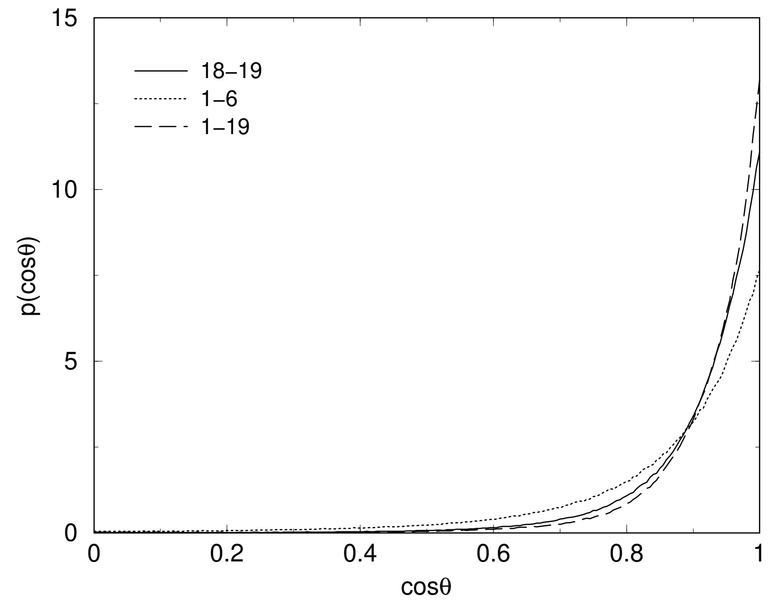


Abbildung 7.7: Orientierungsverteilungen verschiedener Molekülsegmente in der nematischen Phase bei 320 K (GROMOS)

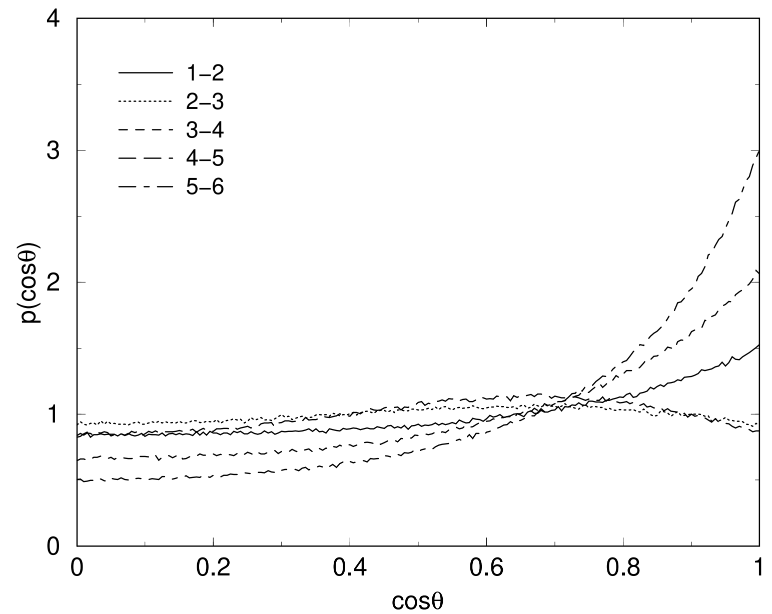


Abbildung 7.8: Orientierungsverteilungen von C–C-Bindungen in der nematischen Phase bei 410 K (MOSCITO)

7.3 Paarkorrelationen

Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Ordnungsparameter, die ja nichts anderes als die Koeffizienten der Entwicklung der Orientierungsverteilungen nach Legendre-Polynomen sind, liefern Informationen über die mittlere Orientierung von Molekülen und Molekülsegmenten in der *Bulk*-Flüssigkeit. Informationen über lokale molekulare Anordnungen liefern diese Größen jedoch nicht. Zur Beschreibung der lokalen Ordnung lassen sich Paarverteilungsfunktionen heranziehen. Für monoatomare, isotrope Flüssigkeiten ist die vollständige Information über lokale Paarkorrelationen in der radialen Paarverteilungsfunktion, die lediglich von der Abstandsvariablen R zweier Teilchen abhängt, enthalten:

$$g(R) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \delta(R - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \tag{7.15}$$

Die so definierte radiale Paarverteilungs- oder Paarkorrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Paar von Atomen im Abstand R zu finden. Sie ist auf eine vollständig zufällige Verteilung von Atompaaren normiert und liefert damit die lokale mikroskopische Abweichung von der mittleren Dichte des Systems.

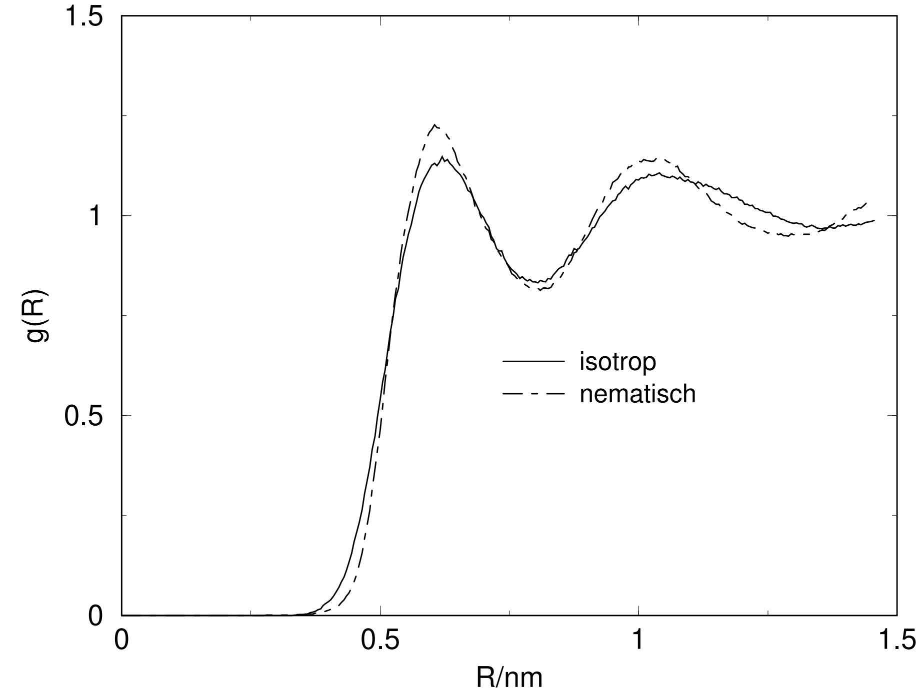


Abbildung 7.9: Radiale Paarverteilung der Massenschwerpunkte bei 330 K in der isotropen und nematischen Phase (MOSCITO)

Diese Funktionen liefern auch häufig wertvolle Informationen über lokale Arrangements in Systemen, die aus nichtsphärischen Molekülen bestehen.
Zur genaueren Beschreibung der lokalen Struktur solch hochgradig anisotroper Systeme wie Flüssigkristalle werden allerdings detailliertere Paarverteilungsfunktionen benötigt. Das läßt sich anhand von Abbildung 7.9 veranschaulichen. In dieser Abbildung sind die radialen Paarverteilungsfunktionen der Massenschwerpunkte der isotropen und nematischen Phasen bei 330 K (MOSCITO) gezeigt. Alle Charakteristika jenseits des ersten Peaks werden üblicherweise der zweiten Koordinationssphäre zugeordnet, doch in diesem Fall trifft das nicht zu. Bei solchen nichtsphärischen Systemen ist die radiale Verteilungsfunktion durch Superpositionen von Beiträgen nächster und übernächster Nachbarn aus unterschiedlichen Richtungen bestimmt. So ist z.B. der breite Peak zwischen 0.8 und 1.4 nm in der isotropen Phase eine Überlagerung von Beiträgen der zweiten Koordinationsschale senkrecht und der ersten Koordinationsschale parallel zur molekularen Achse des Referenzmoleküls. Um ein Verständnis der lokalen molekularen Anordnung zu erlangen, ist es daher notwendig, allgemeinere Darstellungen von Paarkorrelationsfunktionen zu betrachten. Die allgemeine Form einer Paarverteilungsfunktion zwischen Massenschwerpunkten flexibler Moleküle im Laborkoordinatensystem ist

$$g_{cm}^{Labor} = g_{cm}^{Labor}(\mathbf{r}_1^{cm}, \Omega_1, \phi_1, \mathbf{r}_2^{cm}, \Omega_2, \phi_2) \tag{7.16}$$

Dabei sind unter Φ_i alle Koordinaten zusammengefaßt, die die Konformation des Moleküls i beschreiben. Mit $\mathbf{r}_i^{cm}$ sind die Schwerpunktskoordinaten von Molekül i gemeint, mit Ω_i dessen Orientierung. Die Funktion in Gleichung 7.16 beschreibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung, ein Molekül im Konformationszustand Φ_2 am Ort $\mathbf{r}_2^{cm}$ mit der Orientierung Ω_2 zu finden, wenn sich gleichzeitig am Ort $\mathbf{r}_1^{cm}$ ein Molekül mit der Orientierung Ω_1 im Zustand Φ_1 befindet. Wegen der großen Zahl unabhängiger Variablen eignet sich eine solchermaßen definierte Verteilungsfunktion nicht zur Darstellung. Im folgenden Abschnitt wird daher gezeigt, wie sich die Anzahl der Variablen auf zwei reduzieren läßt.

Bei Benutzung der relativen Variablen $\mathbf{r}_{12}^{cm}$ und Ω_{12} reduzieren sich die Freiheitsgrade um sechs. Diese Beschreibung entspricht der Spezifizierung von Ort und Orientierung des Moleküls 2 im molekularen Koordinatensystem von Molekül 1 und ist damit äquivalent zu einer Translation des Systems, so daß der Massenschwerpunkt von Molekül 1 mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt, verbunden mit einer gleichzeitigen Rotation an jedem Zeitschritt.
Wird nun noch über alle Orientierungen gemittelt und die molekulare Flexibilität nicht berücksichtigt, werden zur Beschreibung der Schwerpunktsverteilung lediglich die Relativkoordinaten $\mathbf{r}_{12}^{cm}$ benötigt. Dabei ist $\mathbf{r}_{12}$ der Ortsvektor von Mo-

lekül 2 im Koordinatensystem von Molekül 1, wobei die z-Achse entlang der Achse des Referenz-Moleküls gewählt wird (in diesen Berechnungen ist die Molekülachse durch die Atome 12 und 19 gegeben). Bei Berücksichtigung der Rotationssymmetrie der nematischen Phase um den Direktor ist die Anzahl der Variablen auf zwei reduziert: z und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Damit eignen sich diese Paarverteilungen hervorragend zur graphischen Darstellung.

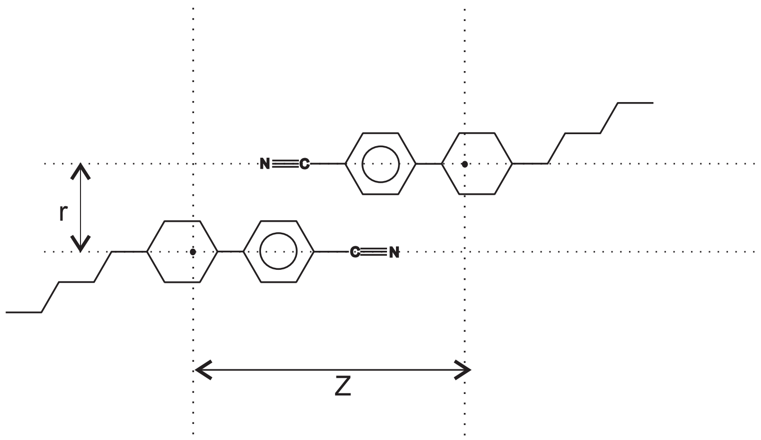


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der zur Berechnung der zylindrischen Paarverteilungsfunktionen verwendeten Koordinaten. Die schwarzen Punkte innerhalb der Cyclohexylringe geben die ungefähre Lage des Massenschwerpunktes in der all-trans-Konformation an.

In Abbildung 7.10 ist diese Wahl der Koordinaten anhand eines 5PCH-Dimers veranschaulicht. In diesem Bild kennzeichnen die ausgefüllten Kreise innerhalb der Cyclohexyl-Ringe die Lage des Massenschwerpunktes eines 5PCH-Moleküls in der all-trans Konformation, die der optimierten HF/6-31G* Geometrie entspricht. Die derart berechneten Funktionen werden, zur begrifflichen Abgrenzung von den radialen Paarverteilungsfunktionen aus Gleichung 7.15, im Folgenden als *zylindrische Paarverteilungsfunktionen* bezeichnet. Alle in dieser Arbeit berechneten Paarverteilungsfunktionen sind auf die mittlere Teilchendichte normiert, so daß sie für große r und z auf eins abfallen. Es sollte erwähnt werden, daß zylindrische Paarverteilungsfunktionen nicht notwendig auf die Schwerpunkte bezogen werden müssen.

In Abbildung 7.11 ist die zylindrische Paarverteilungsfunktion der Schwerpunkte in der nematischen Phase der MOSCITO-Simulation bei 330 K gezeigt. Die Koordinaten wurden so gewählt, daß die Cyano-Gruppe des Referenzmoleküls in Richtung der positiven z-Achse liegt. Die an die z-Achse grenzende Fläche mit $g(r, z) = 0$ entspricht dem *ausgeschlossenen* Volumen. Es sind deutlich verschiedene Maxima zu erkennen. Das absolute Maximum hat die Koordinaten (z, r) bei etwa $(0.75, 0.45)$

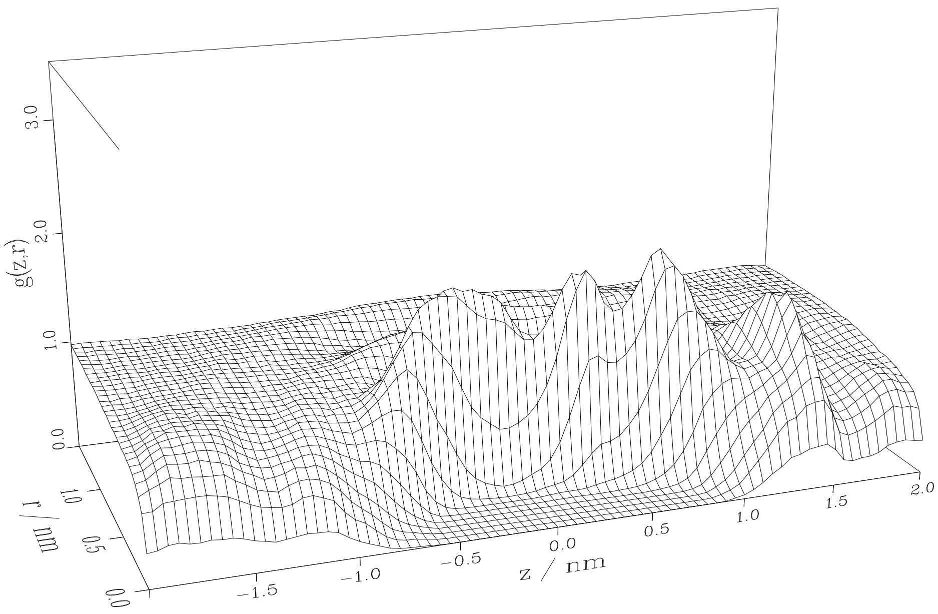


Abbildung 7.11: Zylindrische Paarverteilung der Massenschwerpunkte bei 330 K in der nematischen Phase (MOSCITO)

nm, weitere Maxima sind bei $(0.35, 0.45)$ sowie bei $r = 0.55$ nm von $z = -0.45$ bis $z = -0.05$ nm erkennbar. Das vierte Maximum liegt bei $(1.4, 0.35)$ nm. In Abbildung 7.12 sind diese Maxima aufgrund eines anderen Blickwinkels noch etwas deutlicher erkennbar. Weniger deutlich ist in diesen beiden Auftragungen die zweite Koordinationssphäre[1] zu erkennen. Sie erstreckt sich bei $r \approx 1.0$ nm ungefähr von $z = -0.6$ bis $z = 0.6$ nm. In Abbildung 7.13 wird diese Korrelationfunktion noch einmal auf eine andere Art dargestellt. Hier sind die Werte durch verschiedene Graustufen kodiert, wobei alle Segmente mit $g(r, z) \leq 0.4$ schwarz und jene mit $g(r, z) \geq 1.7$ weiß gezeichnet sind. Bei dieser Art der Darstellung lassen sich die verschiedenen Koordinationssphären besonders gut erkennen.

Allen bisher vorgestellten Auftragungen der zylindrischen Paarkorrelationsfunktion ist gemein, daß sie die Besonderheiten der molekularen Arrangements und der molekularen Wechselwirkungen wiedergeben. Besonders deutlich wird dieses an der fehlenden Symmetrie der Verteilungsfunktionen bezüglich einer Ebene

[1] Wegen der Anisotropie ist der Ausdruck *Sphäre* eigentlich nicht korrekt. Angebracht wären hier die Begriffe *Koordinationshülle* oder *-schale*, die am ehesten dem in der englischsprachigen Literatur typischerweise gebrauchten Begriff *coordination shell* entsprechen.

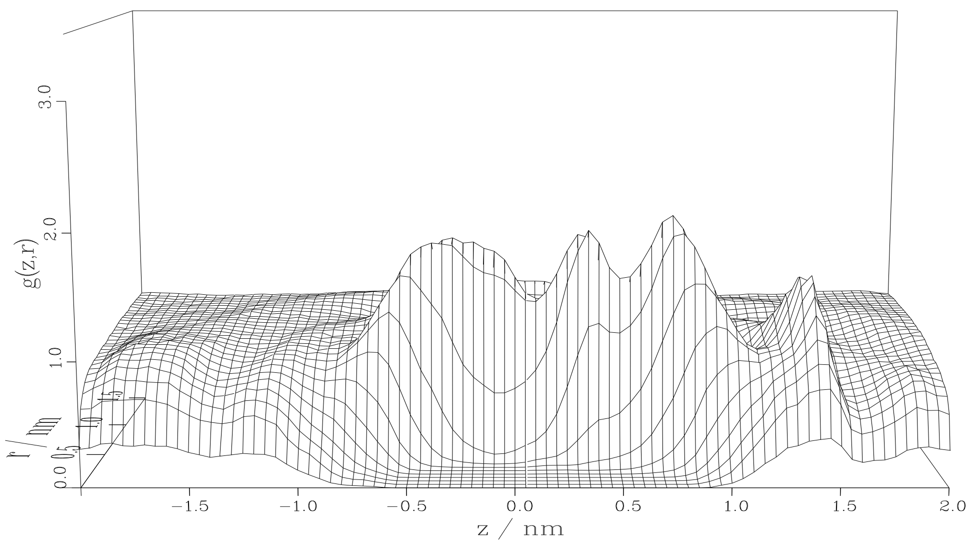


Abbildung 7.12: Zylindrische Paarverteilung aus Abbildung 7.11, jedoch unter einem anderen Blickwinkel

senkrecht zur z-Achse. Sie ist mit der Asymmetrie der Moleküle verknüpft: Auf der einen Seite besitzen sie die stark polare Cyano-Gruppe, auf der anderen Seite die kaum geladene, flexible Alkyl-Kette. Unter Zuhilfenahme der *zylindrischen* Paarkorrelationsfunktionen läßt sich der Verlauf der *radialen* Paarkorrelationsfunktionen der nematischen Phase aus Abbildung 7.9 analysieren: Der erste Peak dieser Kurve liegt bei $R = 0.61$ nm, gefolgt von einem Minimum bei $R = 0.81$ nm und einem zweiten Maximum bei $R = 1.14$ nm. Dieser erste Peak setzt sich demnach aus Beiträgen zusammen, die von den höchsten drei Maxima der zylindrischen Paarverteilung herrühren. Das zweite, etwas ausgedehntere Maximum der radialen Verteilung hat hingegen sowohl Beiträge der zweiten als auch der ersten Koordinationssphäre. Der markante Peak bei $(z, r) \approx (1.4, 0.35)$ nm, der wohl zur ersten Koordinationssphäre zu zählen ist, läßt sich in der radialen Verteilungsfunktion nicht mehr identifizieren.

Das alles zeigt den hohen Informationsgehalt der zylindrischen im Vergleich zu den radialen Verteilungsfunktionen. Bevor jedoch die molekularen Anordnungen tiefergehend analysiert werden, ist es sinnvoll, sich die Geometrie der 5PCH-

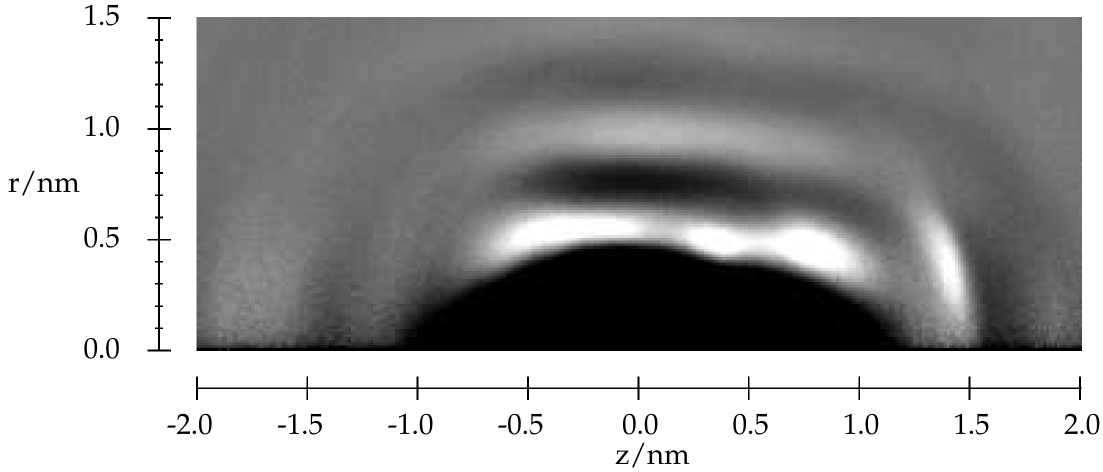


Abbildung 7.13: Zylindrische Paarverteilungsfunktion der Massenschwerpunkte der nematischen Phase bei 330 K (MOSCITO). Die schwarzen Flächen entsprechen Funktionswerten ≤ 0.4, während Bereiche mit $g(r, z) \geq 1.7$ weiß sind. Allen innerhalb dieses Intervalls liegenden Funktionswerten sind entsprechend ihrer Größe verschiedene Graustufen zugeordnet.

Moleküle vor Augen zu führen: Der über die gesamte Trajektorie gemittelte Abstand zwischen dem Stickstoff und dem Methyl-Kohlenstoff in der nematischen Phase bei 330 K beträgt 1.49 nm, bei einer all-trans-Konformation beträgt er 1.60 nm. Auf der z-Achse hat der Bereich, in dem $g(z, r) = 0$ gilt, eine Ausdehnung von ca. 1.5 nm. Damit existiert eine endliche Wahrscheinlichkeit, innerhalb der Alkylketten-Region Atome anderer Moleküle zu finden. Das ist auf die hohe Flexibilität der Alkylkette zurückzuführen. Der Abstand vom Schwerpunkt zum Stickstoffatom innerhalb eines Moleküls beträgt etwa 0.8 nm. Somit ist der Abstand des Koordinatenursprungs vom Peak bei $(1.4, 0.35)$ etwas geringer als der zweifache Abstand vom Schwerpunkt zum Stickstoff.

In Abbildung 7.14 ist die zylindrische Verteilungsfunktionen der Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppe gezeigt. Der sofort ins Auge springende, schmale und sehr hohe Peak ist bei etwa $(0.1, 0.35)$ nm lokalisiert, die zugehörigen C–C-Paare sind also etwa $R_{CN-CN} = 0.36$ nm voneinander separiert. Dieses Maximum entspricht dem bei $(1.4, 0.35)$ nm in der zylindrischen Schwerpunktsverteilung (Abbildungen 7.11, 7.12 und 7.13). Aufgrund der gerade erläuterten geometrischen Verhältnisse läßt sich dieser Peak einem antiparallelen Arrangement zweier 5PCH-Moleküle zuordnen. Diese Schlußfolgerung wird durch die Bestimmung von intermolekularen Orientierungskorrelationen gestützt. Orientierungskorrelationsfunktionen berechnen sich

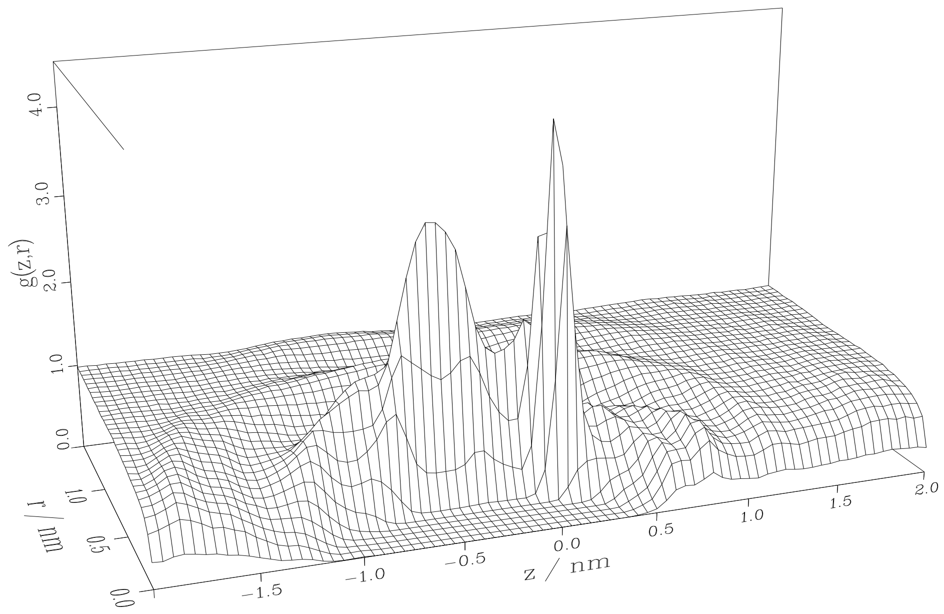


Abbildung 7.14: Zylindrische Paarverteilung der Cyano-Kohlenstoffatome in der nematischen Phase bei 330 K (MOSCITO)

nach folgender Vorschrift:

$$P_{uu}(R) = \langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle (R) \tag{7.17}$$

$$= \langle \cos \Theta_{ij} \rangle (R) \tag{7.18}$$

Dabei ist $\mathbf{u}_i$ ein Einheitvektor im Molekül i und R ist ein intermolekularer Abstand der Moleküle i und j. Legt man die Vektoren $\mathbf{u}$ in die Cyano-Bindungen und berechnet die Orientierungskorrelation in Abhängigkeit vom Abstand der Cyano-Kohlenstoffe aller Molekülpaare, so erhält man für die nematische Phase bei 330 K den in Abbildung 7.15 gezeigten Verlauf. Diese Kurve zeigt die relative Orientierung der Cyano-Gruppen von Molekülpaaren. Zum Vergleich sind hier die Funtionsverläufe in der nematischen und der isotropen Phase bei 330 K gezeigt (das erste, sehr schmale Minimum der Orientierungskorrelationsfunktion der isotropen Phase kommt durch vereinzelte Molekülpaare zustande, die einen sehr geringen Abstand zueinander haben). Das Minimum dieser Funktion der nematischen Phase beträgt $P_{uu}(R_{CN-CN} = 0.36\,\mathrm{nm}) = -0.797$ und weist auf eine bevorzugte antiparallele Orientierung benachbarter Cyano-Bindungen hin (der

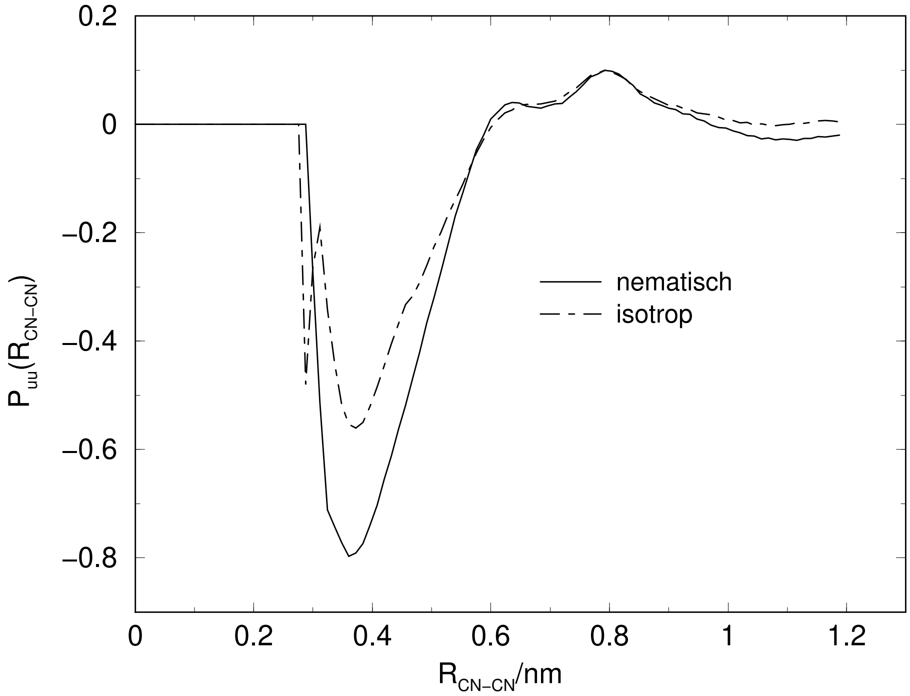


Abbildung 7.15: Orientierungskorrelationsfunktion der Cyano-Gruppen in der nematischen und isotropen Phase bei 330 K (MOSCITO) als Funktion des Abstandes der Cyano-Kohlenstoffatome.

Abstand $R_{CN-CN} = 0.36$ nm entspricht genau dem Maximum der zylindrischen Paarverteilung der Cyano-Kohlenstoffe Abbildung 7.14). Um weitere Informationen über die lokalen strukturellen Besonderheiten der nematischen Phase zu erlangen, sind die zylindrischen Paarverteilungsfunktionen der Cyano-Gruppen in zwei Teile separiert worden, die von antiparallel und parallel orientierten Molekülen

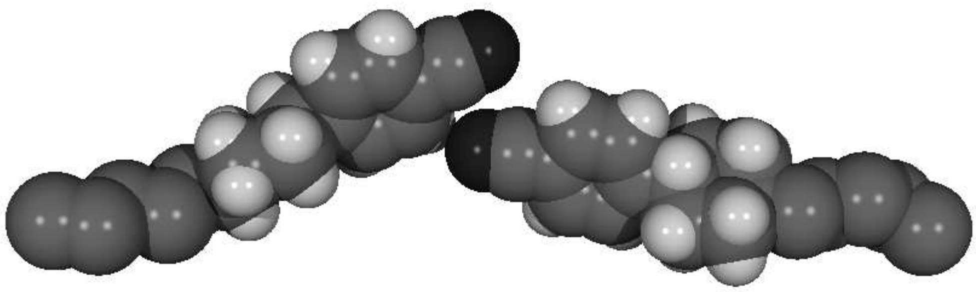


Abbildung 7.16: 5PCH-Dimer aus der nematischen Phase bei 330 K. Diese molekulare Anordnung entspricht dem absoluten Maximum der Paarverteilungsfunktion in Abbildung 7.14.

herrühren. Zur Berechnung der Funktionen aus Abbildung 7.17 wurden keine speziellen Annahmen über den Grad der Parallelität, bei dem die Moleküle als parallel angesehen werden können, gemacht, sondern die Unterteilung wurde allein bezüglich des Vorzeichens von $\cos\Theta$ zwischen dem betrachteten Molekülpaar getroffen. Dabei ist Θ der Winkel zwischen den Molekülachsen. Diese Funktionen sind auf die mittlere Teilchendichte antiparalleler bzw. paralleler Paare normiert, so daß sie für große Abstände den Wert eins annehmen. Der obere Graph zeigt die Verteilungsfunktion für antiparallele, der untere für parallele Moleküle. Es ist zu erkennen, daß der Peak bei $(r, z) = (0.1, 0.35)$ nm nur im antiparallelen Anteil vorhanden ist. Die gleichen Schlußfolgerungen können auch aus einer analogen Separierung antiparalleler und paralleler Beiträge der zylindrischen Schwerpunktsverteilung (die jedoch nicht gezeigt werden) gezogen werden. Ein typisches Dimer der beschriebenen Anordnung ist in Abbildung 7.16 zu sehen.

Nun kann auch der zweiten Peak in der zylindrischen Verteilungsfunktion der Cyano-Kohlenstoffe (Abbildung 7.14) analysiert werden, der um die Koordinaten $(-0.45, 0.45)$ nm ausgedehnt ist und eine Schulter bei kleiner werdenden z aufweist. Diese Koordinaten entsprechen einer Anordnung, bei dem sich die Cyano-Gruppe des zweiten Moleküls ungefähr auf der Höhe der Bindung zwischen den Ringen des Referenzmoleküls befindet. Wie man in Abbildung 7.17 sieht, setzt er sich sowohl aus parallelen als auch antiparallelen Beiträgen zusammen (wobei der antiparallele Anteil bei $z = -0.5$ liegt und damit etwas gegenüber den parallelen Arrangements verschoben ist). Daher entsprechen diesem einzelnen Peak der C–C-Verteilung zwei Maxima in der Schwerpunktsverteilung (Abbildung 7.11), nämlich bei $(-0.45, 0.55)$ nm (parallel) und $(0.75, 0.45)$ nm (antiparallel). Der letztgenannten antiparallelen Anordnung entsprechen auch die positiven Funktionswerte der Orientierungskorrelationsfunktion (Abbildung 7.15) bei $R_{CN-CN} = 0.8$ nm. Darstellungen einer solchen antiparallelen sowie einer parallelen molekularen Anordnung sind in Abbildung 7.18 gezeigt.

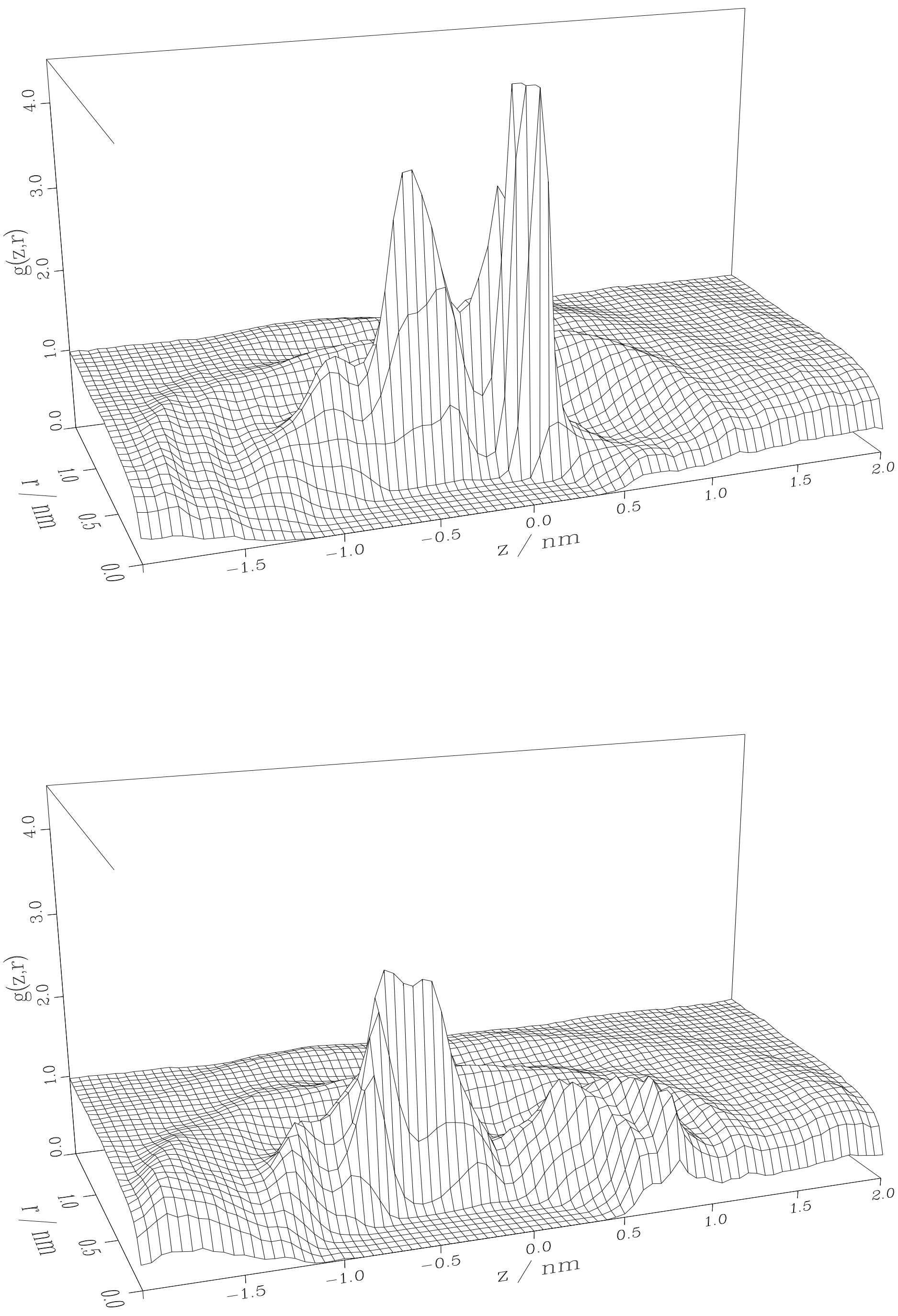
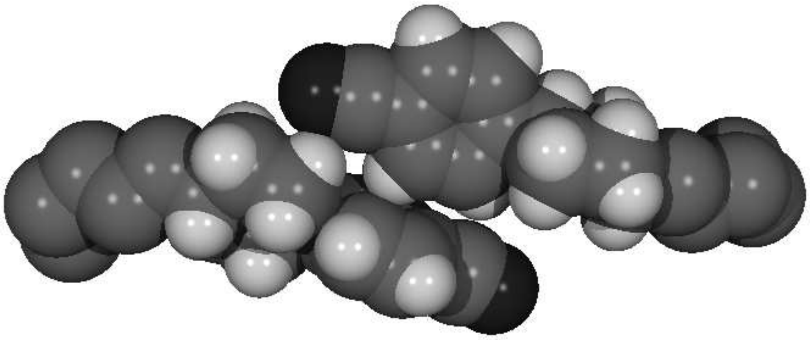
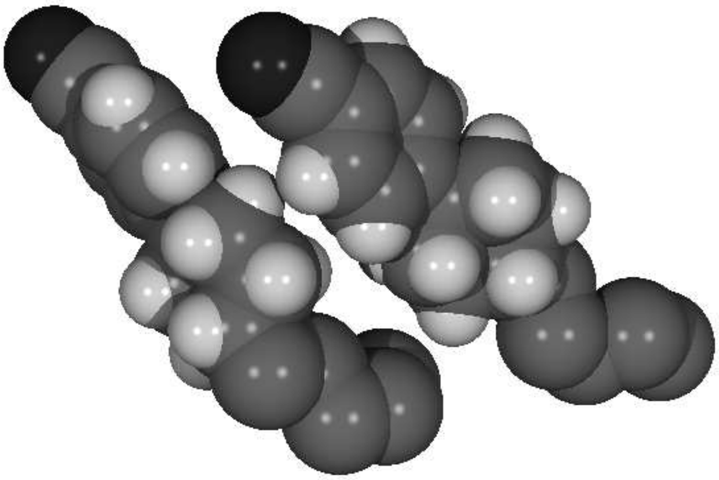


Abbildung 7.17: Zylindrische Paarverteilungen der Cyano-Kohlenstoffatome in der nematischen Phase bei 330 K (MOSCITO) für antiparallele (oben) und parallele Moleküle (unten).



(a) antiparallel



(b) parallel

Abbildung 7.18: 5PCH-Dimere aus der nematischen Phase bei 330 K. Molekulare Anordnungen, die ähnlich der gezeigten sind, führen zum 2. Maximum in Abbildung 7.14 bzw. zu den zwei Maxima in Abbildung 7.11.

Nachdem die lokale Struktur der nematischen Phase bei 330 K sehr ausführlich diskutiert worden ist, soll nun die isotrope Phase derselben Temperatur betrachtet werden. Abbildung 7.19 zeigt die zylindrische Paarverteilung der Schwerpunkte, 7.20 die der Kohlenstoffe der Cyano-Gruppen. Besonders auffällig ist die Ähnlichkeit

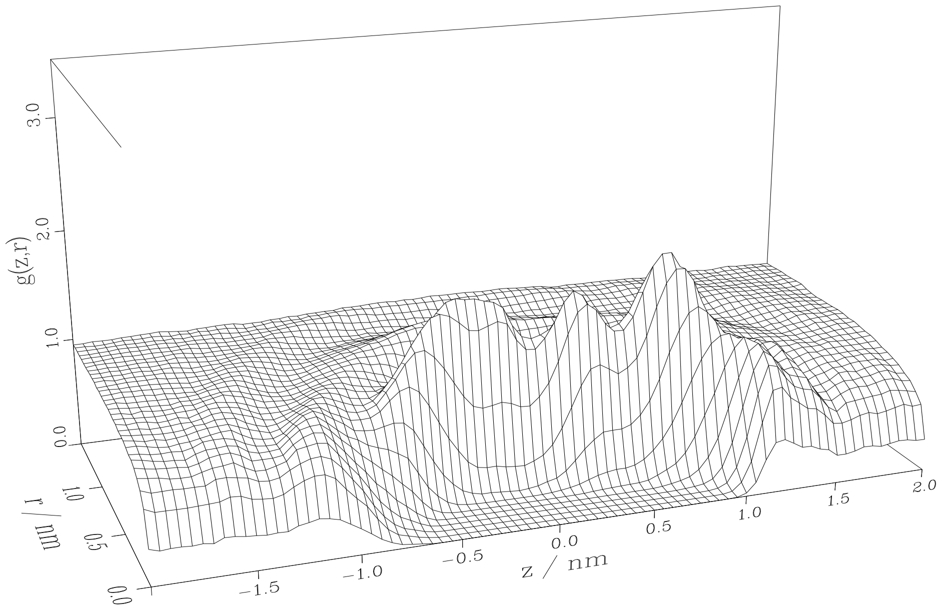


Abbildung 7.19: Zylindrische Paarverteilung der Molekülschwerpunkte in der isotropen Phase bei 330 K (MOSCITO)

mit den Verteilungsfunktionen der nematischen Phase. Die Koordinaten der Maxima sind jeweils identisch, lediglich in der Höhe unterscheiden sie sich. Der den antiparallelen Dimeren zugeordnete Peak hebt sich zwar noch deutlich hervor, hat jedoch nur einen Maximalwert von 2.51 im Vergleich zu 4.19 in der nematischen Phase (beide Werte gelten für die C–C-Paarkorrelationen der Cyanogruppen). Zudem bildet dieser Peak in der isotropen Phase nicht das absolute Maximum. Diese Verhalten spiegelt sich auch in der Orientierungskorrelationsfunktion (Abbildung 7.15) wider, da hier das Minimum an derselben Stelle zu sehen ist, jedoch insgesamt weniger ausgeprägt und schmaler ausfällt. Mit steigender Temperatur nimmt die Höhe dieses Peaks in der nematischen Phasen zunächst stark ab (von 4.19 bei 330 K bis auf 2.14 bei 410 K), während sie in den isotropen Phasen nahezu konstant bleibt (2.51 bei 330 K, 2.01 bei 410K).
Weiterhin stellt man fest, daß die lokale Struktur von nematischer und isotroper Pha-

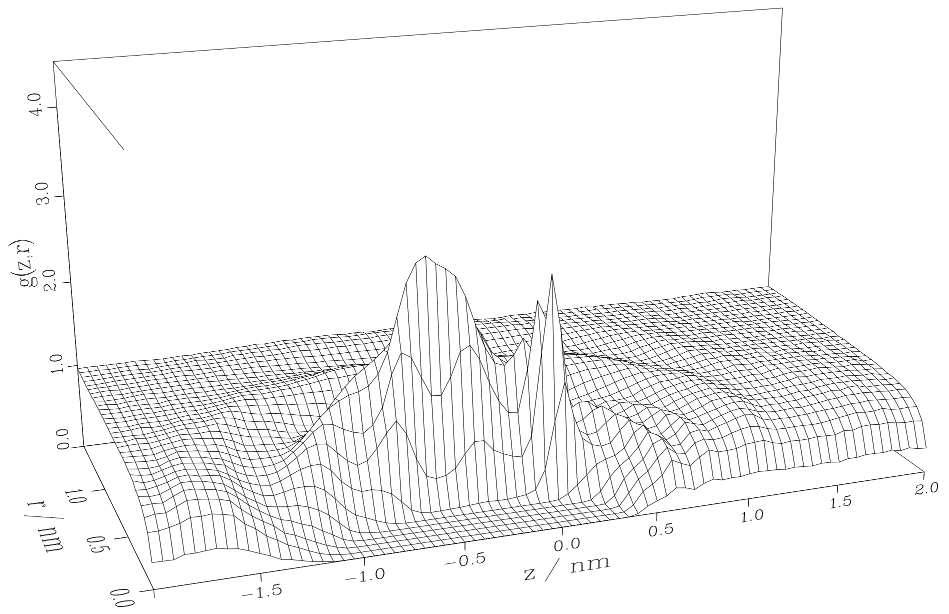


Abbildung 7.20: Zylindrische Paarverteilung der Cyano-Kohlenstoffatome in der isotropen Phase bei 330 K (MOSCITO).

se sehr ähnlich ist, und der Effekt der nematischen Ordnung kann erst bei größeren Abständen gesehen werden.
Zu einem analogen Schluß bezüglich der lokalen Struktur kommen auch Komolkin et al. in ihrer Simulationsstudie der nematischen Phase von 5CB bei 300 K [12]. Die Autoren folgern aus Analysen verschiedener radialer und zylindrischen Paarverteilungsfunktionen, daß sich benachbarte Moleküle bevorzugt antiparallel orientieren. Die Überlappung der Dimere ist allerdings größer als bei 5PCH, das erste Maximum in der radialen Stickstoff-Paarverteilungsfunktion liegt bei etwa 1.0 nm. Das Maximum der intermolekularen Verteilung von Stickstoffatomen um den Massenschwerpunkt des Referenzmoleküls liegt etwa im Bereich zwischen den aromatischen Ringen. Damit entspricht diese Anordnung von 5CB-Molekülen wohl eher den in Abbildung 7.18 gezeigten 5PCH-Dimeren. Ob es im untersuchten System auch eine bevorzugte antiparallele Orientierung direkt benachbarter Cyano-Gruppen gibt (entsprechend der Abbildung 7.16), wird in diesem Artikel leider nicht diskutiert. Auch in der Arbeit über 5OCB von Hauptmann et al. [14] wird die lokale Struktur in der isotropen und der nematischen Phase bei 400 K untersucht. Der Vergleich von Stickstoff-Kohlenstoff- und Stickstoff-Stickstoff-

Paarkorrelationsfunktionen zeigt die Bildung antiparalleler Dimere. Sowohl die Lagen als auch die Höhen der einzelnen Maxima in beiden Phasen sind mit denen der zylindrischen Paarverteilungen der entsprechenden 5PCH-Phasen dieser Arbeit vergleichbar.

Um die Faktoren, die die lokale Struktur bestimmen, weitergehend klassifizieren zu können, wurde ein Computer-Experiment durchgeführt: Für eine Zeitdauer von 300 ps wurde ein 5PCH-Modellsystem simuliert, in dem jegliche Coulomb-Wechselwirkung ausgeschaltet war. Für alle anderen Wechselwirkungen wurde das MOSCITO-Kraftfeld zugrundegelegt. Die Startkonfiguration dieses Systems wurde der Simulation der nematischen Phase bei 330 K entnommen. Bereits nach weniger als 100 ps verringert sich die Höhe des Peaks bei $(1.4, 0.35)$ nm in der Schwerpunktsverteilung. Zur Berechnung der in Abbildung 7.21 gezeigten zylindrischen Paarverteilungsfunktion sind die Koordinaten im Zeitintervall von 100 bis 200 ps gemittelt worden. Andere markante Eigenschaften dieser Funktion

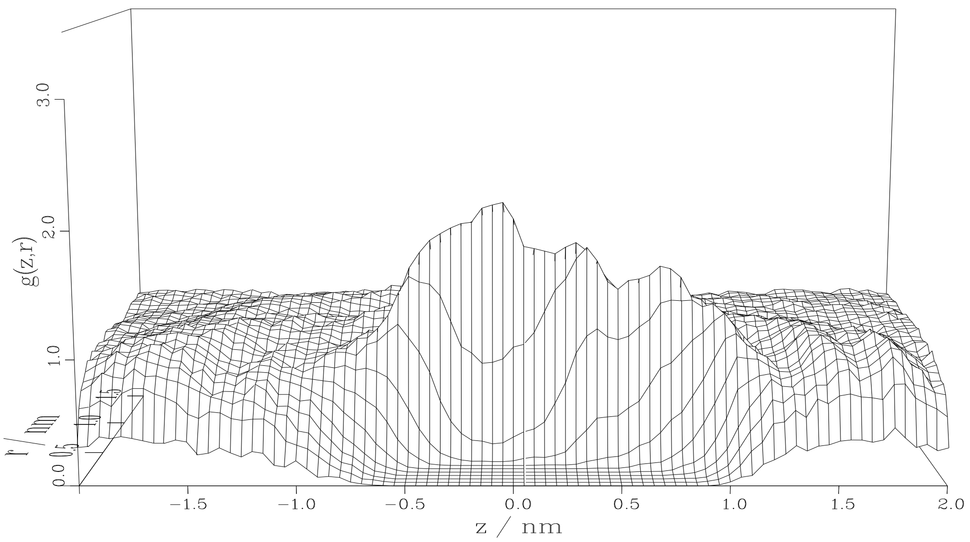


Abbildung 7.21: Zylindrische Paarverteilung der Schwerpunkte in einem System mit 200 Molekülen ohne Ladungen bei 330 K. Zur Berechnung ist die Schwerpunktsverteilung zwischen 100 und 200 ps nach dem Abschalten der Ladungen in der nematischen Phase gemittelt worden. Zum Vergleich: Abbildung 7.12 zeigt den analogen Graphen vor dem Abschalten der Ladung.

verändern sich nicht so deutlich. In Abbildungen 7.22 sind zum direkten Vergleich die Paarverteilungen für die Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppe in der nematischen Phase mit und ohne Partialladungen als Graustufen-Plot gezeigt. Es

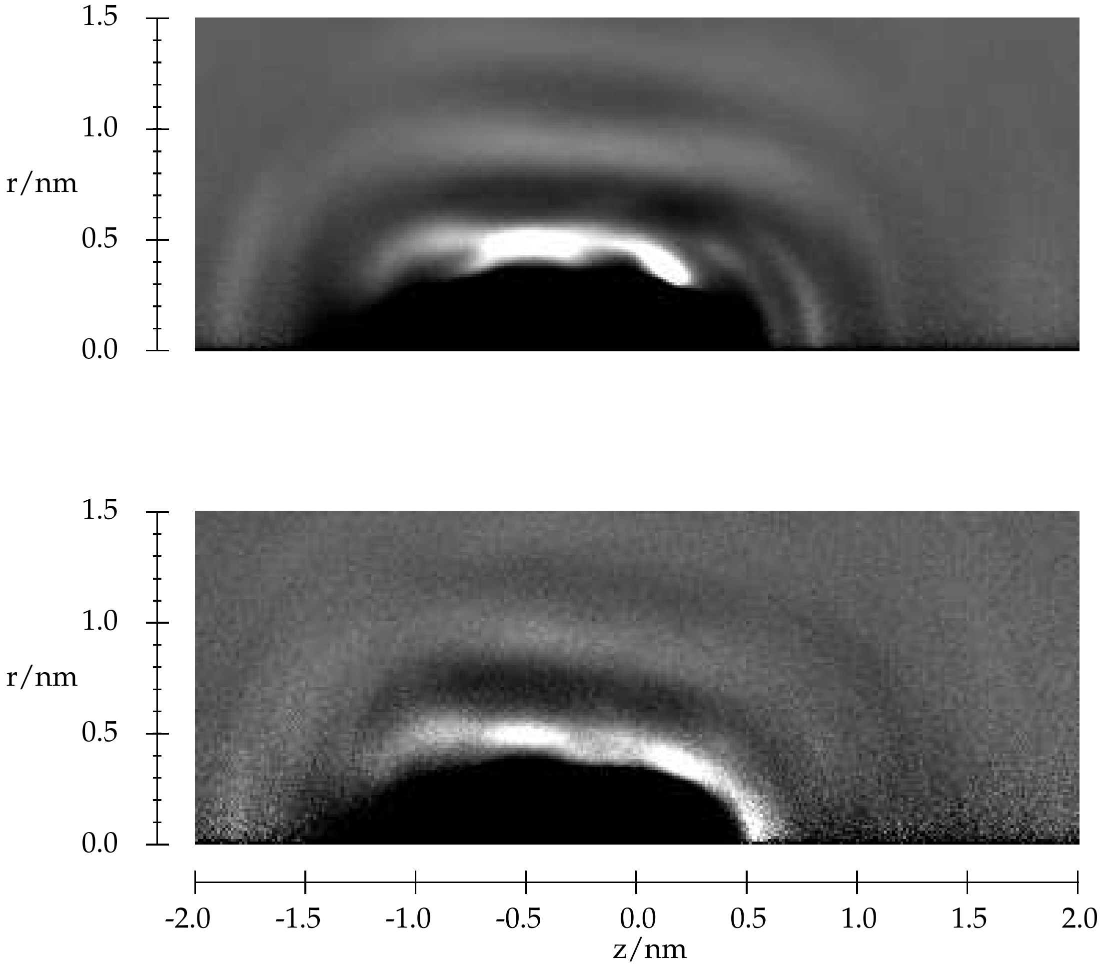


Abbildung 7.22: Zylindrische Paarverteilungsfunktion der Cyano-Kohlenstoffe der nematischen Phase bei 330 K mit Ladungen (oben, entspricht Abbildung 7.12) und ohne Ladungen (unten, entspricht Abbildung 7.21). Die schwarzen Flächen entsprechen Funktionswerten ≤ 0.4, während Bereiche mit $g(r, z) \geq 2.0$ weiß sind.

ist deutlich erkennbar, daß der zuvor stark lokalisierte Peak der antiparallelen Dimere auseinanderläuft. Diese Veränderung der lokalen Ordnung wird nach etwa 100 ps von einem kontinuierlichen Zerfall des Ordnungsparameter S_2 begleitet (Abbildung 7.23). Während sich die Orientierungskorrelationsfunktionen der Cyano-Kohlenstoffatome innerhalb von 300 ps sehr schnell verändern, bleiben die radialen Paarverteilungsfunktionen nach 100 ps nahezu konstant. In Abbildung 7.24 sind diese Funktionen, gemittelt über jeweils 100 ps, aufgetragen. Im Vergleich

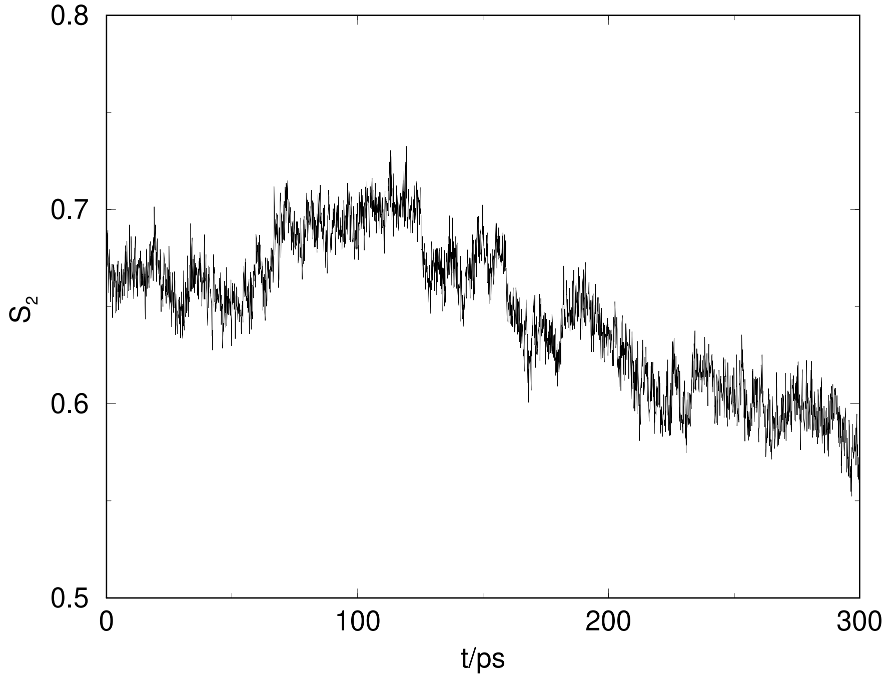


Abbildung 7.23: Verlauf des Ordnungsparameters S_2 der nematischen Phase bei 330 K nach dem Abschalten der Coulomb-Wechselwirkung.

zur radialen Paarverteilungsfunktion der nematischen Phase mit Ladungen bei 330 K (Abbildung 7.25(a)) wird das erste Maximum etwas höher und breiter. Das entspricht dem Auseinanderlaufen in Abbildung 7.22, der Grad der lokalen Ordnung wird also geringer. Die Orientierungskorrelationsfunktionen zeigen für einen Abstandsbereich um $R_{CN-CN} \approx 0.3$ nm zunächst die bevorzugte antiparallele Orientierung. Dieser Bereich ist allerdings sehr klein, und die Paarverteilungen sind dort noch nahezu Null, so daß dieser Prae-Peak auf eine sehr geringe Anzahl von Nachbarn zurückgeführt werden kann. Zudem verringert sich dessen Tiefe kontinuierlich innerhalb der 300 ps. Im anschließenden Abstandsintervall ist der mittlere Winkel zwischen den Achsen benachbarter Moleküle zwar noch größer als 90°, nach 200 ps sind die Winkel jedoch schon nahezu gleichverteilt. Wie der Vergleich mit Abbildung 7.15 zeigt, ist das so gebildete System nicht mit der isotropen 5PCH-Phase identisch, auch wenn der Ordnungsparameter mit dem der isotropen Phase übereinstimmt.

Zusammenfassend läßt sich der Peak bei $(0.1, 0.35)$ nm in der Verteilung der Kohlenstoffatome sicherlich auf die Wechselwirkung zwischen den starken Dipolmomenten der Cyano-Gruppe zurückführen. Ohne diese Wechselwirkung fällt der

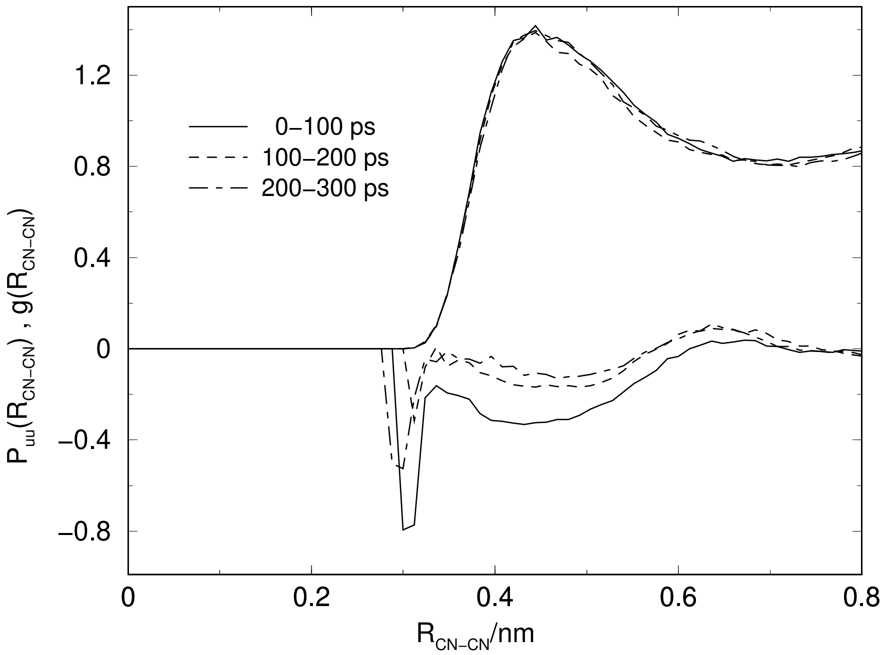
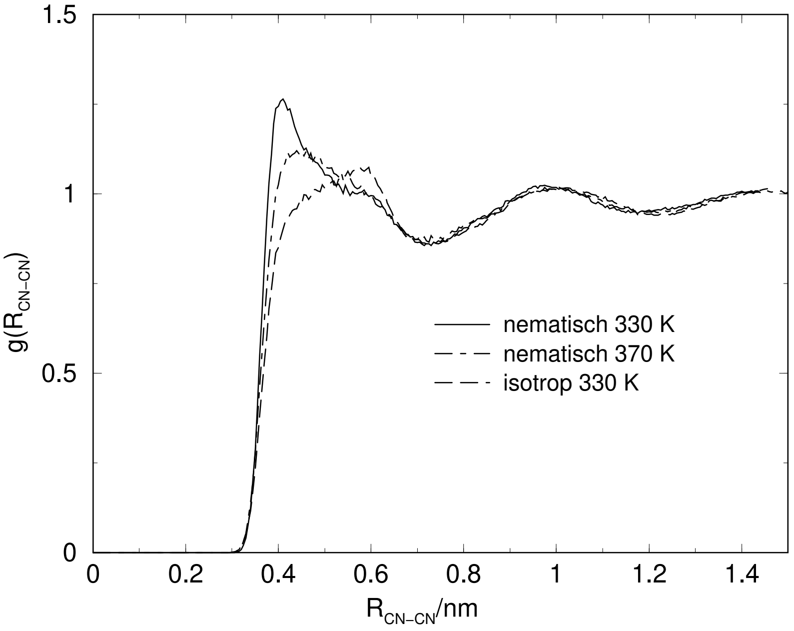


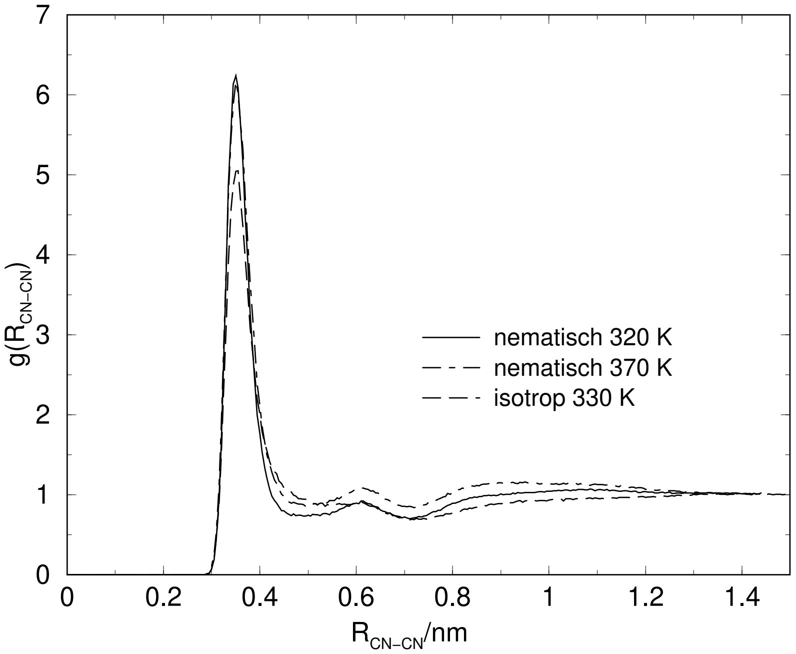
Abbildung 7.24: Radiale Paarverteilungs- (oben) und Orientierungskorrelationsfunktionen (unten) der Cyano-Gruppen Kohlenstoffatome. Die Verteilungsfunktionen wurden über jeweils 100 ps gemittelt.

Ordnungsparameter auf den isotropen Wert, und es läßt sich folgern, daß die elektrostatische Wechselwirkung entscheidend für die Stabilität der nematischen Phase in diesem System ist. Weiterhin ist diese Wechselwirkung auch entscheidend für die lokale Struktur sowohl in der nematischen als auch in der isotropen Phase, da sich das System aus ungeladenen Molekülen nach dem Verlust der Orientierungsordnung erheblich von der isotropen Phase mit Ladungen unterscheidet. Dieser Unterschied zeigt sich auch im dynamischen Verhalten. Die Diffusionskoeffizienten erhöhen sich um ein Vielfaches. Die Translationsdynamik der simulierten Systeme wird zwar erst in einem späteren Kapitel diskutiert, jedoch seien hier schon einmal Ergebnisse vorweggenommen: Die Diffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur Molekülachse in der nematischen Phase bei 330 K betragen $D_{\|} = 1.54 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ und $D_{\perp} = 0.43 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ bzw. $D_{\|} = 1.36 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ und $D_{\perp} = 0.51 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ in der isotropen Phase gleicher Temperatur. Im System ohne Ladungen erhöhen sie sich auf $D_{\|} = 5.68 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ und $D_{\perp} = 1.93 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$.

Da die Dimer-Bildung auf die elektrostatische Wechselwirkung zurückgeführt wird, ist es interessant, die Paarkorrelationsfunktionen der GROMOS- und der MOSCITO-Simulationen miteinander zu vergleichen. Der wesentliche Unterschied beider Simulationsserien besteht ja in den voneinander abweichenden Ladungs-



(a) MOSCITO



(b) GROMOS

Abbildung 7.25: Paarkorrelationsfunktionen der Kohlenstoffe der Cyano-Gruppen.

modellen (UA versus AA). Zudem wird die Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkung von beiden Programmpaketen unterschiedlich gehandhabt (PME bzw. Cut-Off bezüglich neutraler Ladungsgruppen). Ein erstaunlicher Unterschied fällt schon beim Betrachten der radialen Paarkorrelationsfunktionen für die Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppen auf (Abbildung 7.25).

Diese Kohlenstoffe sind in den nematischen Phasen der GROMOS-Simulationen sehr viel stärker korreliert. Aus diesen radialen Paarverteilungsfunktionen läßt sich durch Integration die Zahl der Nachbarmoleküle innerhalb einer Kugel mit Radius R um ein Referenzmolekül berechnen:

$$n(R) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^R r^2 g(r)\, dr \tag{7.19}$$

Hierbei sind N die Gesamtzahl der Teilchen und V das Volumen der Simulationsbox. Mit dem über den gesamten Simulationslauf gemittelten Volumen (siehe Tabellen B.1 und B.2 im Anhang) ergibt sich bei Integration der Paarverteilungsfunktion der GROMOS-Simulation bei 320 K bis zum ersten Minimum bei $R = 0.47$ nm: $n(R = 0.47\,\text{nm}) = 1.48$. Da die Zahl der nächsten Nachbarn größer als eins ist, kommt es nicht zur Ausbildung reiner Dimere, sondern auch zu Trimeren und größeren Assoziaten. Für die radialen Paarkorrelationsfunktionen der MOSCITO-Simulationen bei 330 K ist das erste Minimum nicht eindeutig zu bestimmen. Integriert man auch bis $R = 0.48$ nm, so erhält man den Wert 0.61. Nimmt an an, daß der Beginn der Schulter bei $R = 0.52$ nm liegt, so erhält man als Anzahl der nächsten Nachbarn $n(R = 0.52\,\text{nm}) = 1.03$. Es scheint sich bei den Assoziaten der MOSCITO-Simulationen also um echte Dimere zu handeln. Die zylindrische Paarverteilungsfunktion der Cyano-Kohlenstoffatome der nematischen Phase bei 320 K ist in Abbildung 7.26 zu sehen. Hier hat der aus Gründen der Übersichtlichkeit oben abgeschnittene größte Peak die Koordinaten $(0.1, 0.3)$ nm und die Höhe 21.34. Dieser Wert ist so groß, daß die radiale Paarverteilung, trotz der zugrundeliegenden Mittelung der Verteilung über Kugelschalen, das scharfe Maximum aufweist. Bei den nematischen Phasen der MOSCITO- Simulationen ist der Peak der zylindrischen Paarverteilungsfunktionen nicht hoch genug, als daß beim Mittelungsprozess so eine markante Strukturierung erkennbar bleibt.
Dieses Maximum kann ebenfalls einer bevorzugten antiparallelen Anordnung benachbarter Cyano-Gruppen zugeordnet werden, was durch die zugehörige Orientierungskorrelationsfunktion (Abbildung 7.27) untermauert wird.

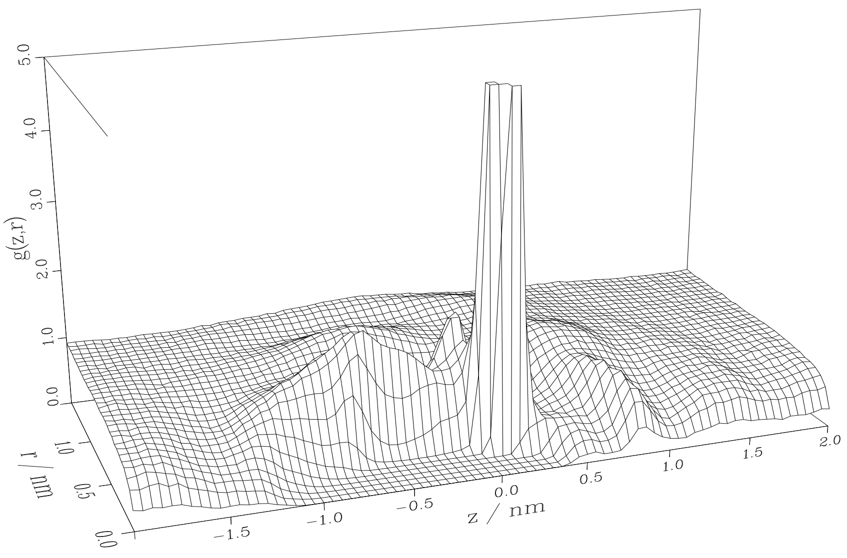


Abbildung 7.26: Zylindrische Paarverteilung der Cyano-Kohlenstoffatome in der nematischen Phase bei 320 K (GROMOS).

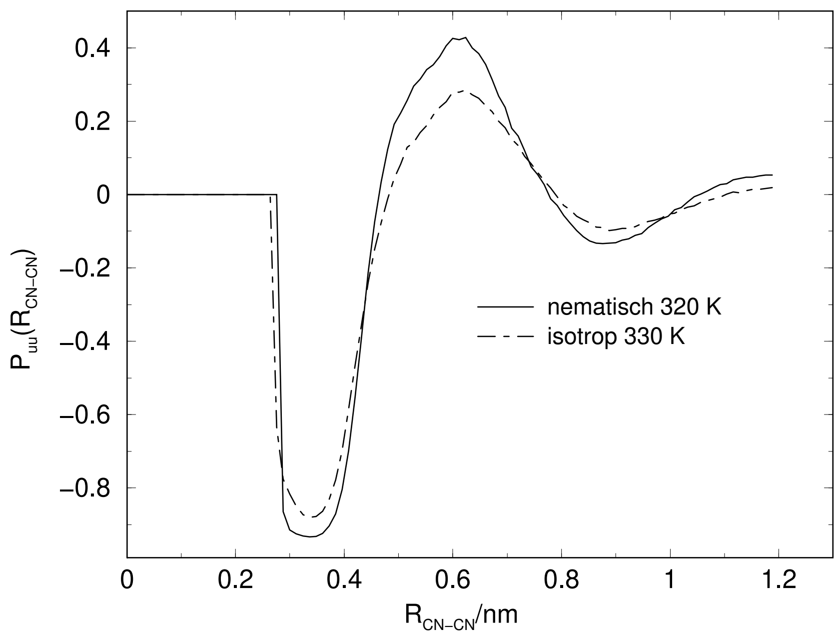


Abbildung 7.27: Orientierungskorrelationsfunktion der Cyano-Gruppen in der nematischen und isotropen Phase bei 320 bzw. 330 K (GROMOS) als Funktion des Abstandes der Cyano-Kohlenstoffatome.

Das Minimum dieser Funktionen liegt bei etwas geringeren Abständen ($R_{CN-CN} = 0.32$ nm) als bei den vergleichbaren Funktionen der MOSCITO-Simulationen, damit entspricht es dem Peak bei $(0.1, 0.3)$ nm in Abbildung 7.26. Die zylindrische Paarkorrelationsfunktion der Schwerpunkte zeigt nicht solche extrem hohen Peaks (siehe Abbildung 7.28). In dieser Funktion hat der Peak, der den benachbarten Cyano-

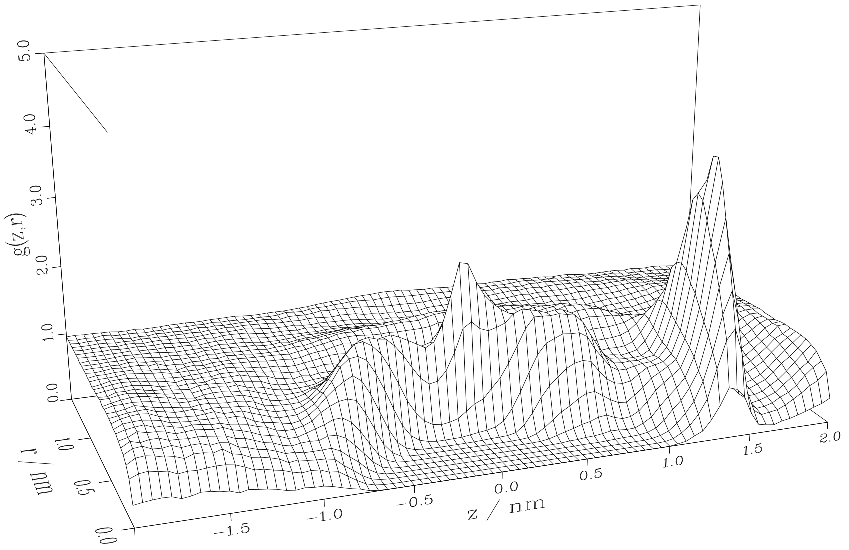


Abbildung 7.28: Zylindrische Paarverteilung der Schwerpunkte in der nematischen Phase bei 320 K (GROMOS).

Gruppen zugeordnet wird, eine maximale Höhe von etwa vier. Er ist jedoch in der (z, r)-Ebene ausgedehnter (die Ausdehnung läßt sich sehr gut anhand der Abbildungen 7.29 und 7.30 erkennen, in denen die Funktionswerte der zylindrischen Paarverteilungen durch Graustufen dargestellt sind). Zum einen verändert sich die Lage des Schwerpunktes eines Moleküls bei Konformationsänderungen der flexiblen Pentyl-Kette, zum anderen kommt es bei geringen Winkelveränderungen zweier molekularer Achsen zueinander zu Veränderungen des Schwerpunktabstandes, ohne daß der Abstand der Cyano-Gruppen merklich variiert. Die geringere Höhe dieses Peaks in der Schwerpunktsverteilung widerspricht also nicht dem Verlauf der C–C-Verteilungen der Cyano-Gruppen.
Die strukturellen Unterschiede zwischen den nematischen Phasen beider Simulationsserien bestehen aber nicht nur in der C–C-Korrelation der antiparallelen Dimere, sondern auch die Bereiche der ersten Koordinationssphäre parallel zur Längsachse weisen Unterschiede auf.

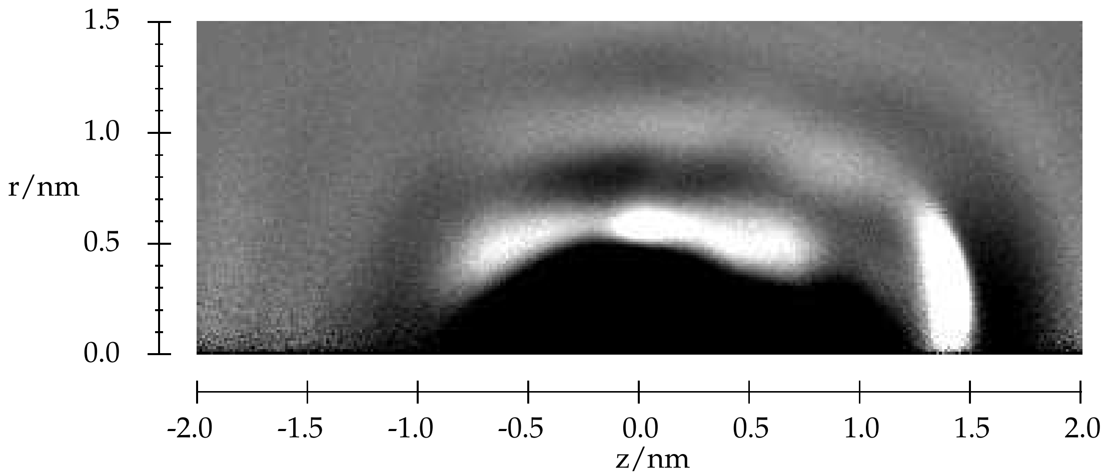


Abbildung 7.29: Zylindrische Paarverteilungsfunktion der Massenschwerpunkte in der nematischen Phase bei 320 K (GROMOS). Die schwarzen Flächen entsprechen Funktionswerten ≤ 0.4, während Bereiche mit $g(r,z) \geq 1.7$ weiß sind. Allen innerhalb dieses Intervalls liegenden Funktionswerten sind entsprechend ihrer Größe verschiedene Graustufen zugeordnet.

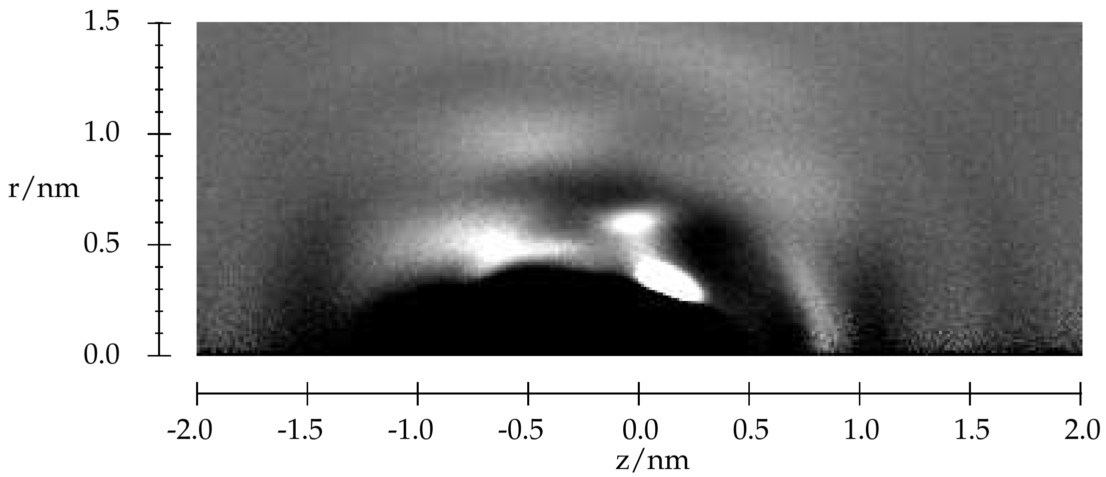


Abbildung 7.30: Zylindrische Paarverteilung wie in Abbildung 7.29, jedoch für die Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppen.

Zur Analyse dieser Strukturen sind in Abbildung 7.31 die parallelen und antiparallelen Anteile separiert. Es zeigt sich, daß das zweite Maximum der zylindrischen Paarverteilung in Abbildung 7.26 bei $(0.0, 0.6)$ nm auf eine bevorzugte parallele Anordnung zurückgeht. In der zylindrischen Schwerpunktsverteilung (Abbildung 7.28) taucht ein Peak ähnlicher Höhe mit fast gleichen Koordinaten auf. Dadurch wird die Vermutung erhärtete, daß es neben der bevorzugten antiparallelen Anordnung benachbarter Cyano-Gruppen ein weiteres häufiges Arrangement gibt, bei dem Moleküle nebeneinander parallel ausgerichtet sind. Mit dieser Anordnung kann man auch die positiven Werte der Orientierungskorrelationsfunktion (Abbildung 7.27) im Bereich 0.5nm $\leq R_{CN-CN} \leq 0.7$nm erklären. Ein ähnliches Bild liefert auch die isotrope Phase der GROMOS-Simulationen (Abbildung 7.32) Auch in diesem System existieren sowohl die bevorzugte antiparallele Orientierung von Cyano-Gruppen als auch die bevorzugte parallele Anordnung zweier Moleküle nebeneinander (allerdings mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit).

Der in diesem Abschnitt diskutierte entscheidende Einfluß der Ladungsverteilung der Modellmoleküle auf die lokale Ordnung der simulierten Systeme war der entscheidende Grund, mit MOSCITO eine zweite Simulationsserie mit einem verfeinerten Ladungsmodell und unter Berücksichtigung der Ewald-Summation durchzuführen.

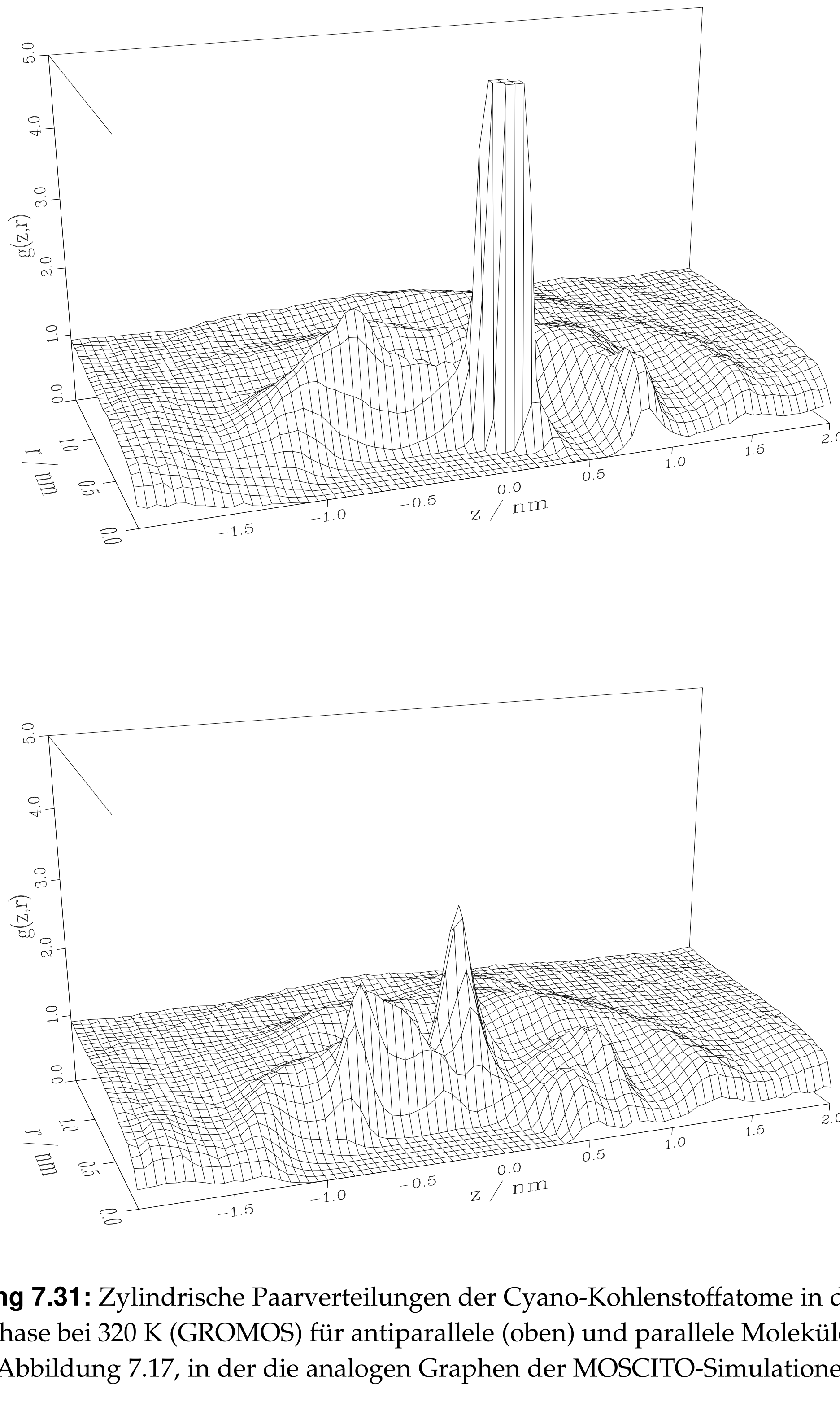


Abbildung 7.31: Zylindrische Paarverteilungen der Cyano-Kohlenstoffatome in der nematischen Phase bei 320 K (GROMOS) für antiparallele (oben) und parallele Moleküle (unten). Vgl. mit Abbildung 7.17, in der die analogen Graphen der MOSCITO-Simulationen gezeigt sind.

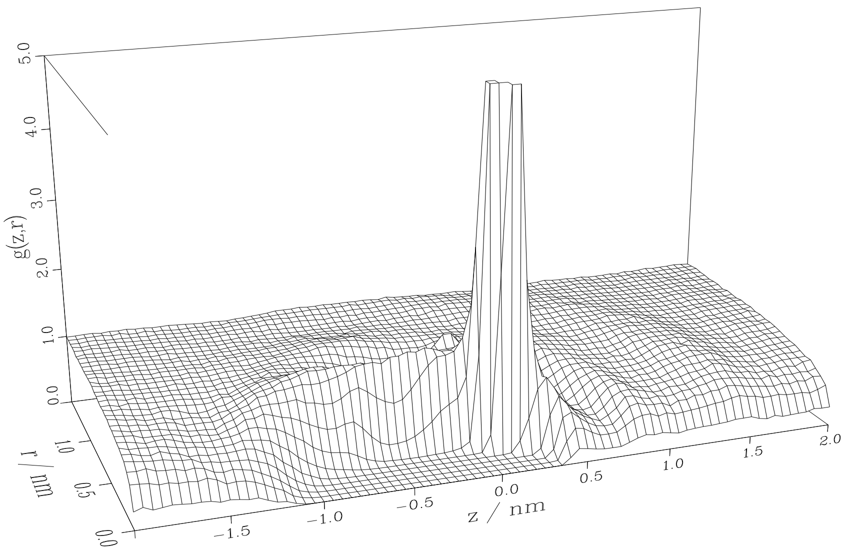


Abbildung 7.32: Zylindrische Paarverteilung der Cyano-Kohlenstoffatome in der isotropen Phase bei 330 K (GROMOS).

7.4 Lokale Struktur und elektrostatische Eigenschaften

Der erwähnte entscheidende Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung der Modellmoleküle auf die lokale Ordnung und damit sicherlich auch auf das Phasenverhalten des 5PCH-Modellsystems führte weiterhin zu einer tiefergehenden quantenmechanischen Untersuchung elektrostatischer Eigenschaften. Diese Berechnungen beschränkten sich dabei nicht nur auf das 5PCH-Molekül, sondern wurden auf weitere, strukturell ähnliche Substanzen mit einer terminalen Cyano-Gruppe ausgedehnt. Vor der Darstellung der wesentlichen Resultate sollen jedoch zunächst einige Ergebnisse aus Flüssigkristallsimulationen mit nichtflexiblen, nichtatomistischen Modellmolekülen skizziert werden.

7.4.1 Der Einfluß von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf das Phasenverhalten von nichtatomistischen Flüssigkristallmodellen

Wie bereits erwähnt wurde, werden Molekulardynamik- und Monte Carlo-Simulationen (MC) von Flüssigkristallen häufig mit Systemen durchgeführt, die nichtatomistische Modellmoleküle enthalten. Die Paarwechselwirkungen dieser Moleküle beinhalten oft keine attraktiven Anteile (Hardcore-Modelle wie z.B. harte Spherozylinder oder harte Ellipsoide). Eine weitere Variante sind Softcore-Modelle mit attraktiver Wechselwirkung zur Modellierung der anisotropen Wechselwirkungen wie z.B. Gay-Berne-Moleküle [65] (Übersichtsartikel zu flüssigkristallinen Phasen, die von Gay-Berne-Molekülen gebildet werden, finden sich z.B. in [68] und [69]).
Für diese Modellsysteme hat man in den letzten Jahren mit der systematischen Untersuchung des Einflusses von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf das Phasenverhalten begonnen. Die zusätzliche Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen lautet

$$U_{dd} = \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) r_{ij}^2 - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \tag{7.20}$$

Dabei sind $\mathbf{r}_{ij}$ der Abstandsvektor zwischen den Dipolen von Teilchen i und j und $\boldsymbol{\mu}_i$ das Dipolmoment von Teilchen i. Da diese Modellmoleküle nicht aus Atomen aufgebaut sind, handelt es sich um lokalisierte Punktdipolmomente, die nicht mit einer Ladungsverteilung verknüpft sind. In einer Arbeit von Houssa et al. [70] ist der Einfluß von im Zentrum von Gay-Berne-Teilchen lokalisierten, longitudinalen

Dipolmomenten[2] auf das Phasenverhalten eines aus 256 Molekülen aufgebauten Systems untersucht worden. Dabei wurden sowohl MC als auch MD Simulationen durchgeführt. Zur Behandlung der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung benutzten die Autoren sowohl die Ewald-Summation als auch die Reaktionsfeld-Methode mit $\varepsilon_{RF} = \infty$ [71]. Hierbei zeigte es sich, daß die Art der Behandlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat. Ein weiteres Ergebnis war, daß bei der untersuchten Temperatur keine nematische Phase existiert, sondern das System bei Variation des Druckes von der isotropen in die S_B-Phase übergeht (in Abwesenheit von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden die Phasen isotrop-nematisch-S_B durchlaufen). Sowohl in der isotropen als auch in der smektischen Phase findet man ein bevorzugt antiparalleles Arrangement benachbarter Moleküle.
Auch bei Simulationen von harten Spherozylindern mit zentralem longitudinalem Dipolmoment findet man ein analoges Verhalten. So haben Gil-Villegas et al. [72] festgestellt, daß die nematische Phase solcher Systeme relativ zur smektischen Phase bei niedrigen Temperaturen destabilisiert ist. Unterhalb eines I-N-S_A Tripelpunktes existiert die nematische Phase bei keiner Dichte mehr. Weiterhin simulierten die Autoren Systeme aus Molekülen, bei denen ein *transversales* Dipolmoment im Zentrum einer der endständigen Halbkugeln lokalisiert war. Hier war die nematische Phase relativ zur smektischen und zur isotropen Phase stabilisiert. Diese Stabilisierung der nematischen Phase bei Berücksichtigung eines terminalen londitudinalen Dipolmomentes ist auch bei Gay-Berne Systemen zu erkennen [73]. Zudem finden die Autoren von [73] bei terminalen longitudinalen Dipolmomenten in isotropen Gay-Berne Systemen einen negativen Peak in der Orientierungsverteilungsfunktion entsprechend Gleichung 7.18, d.h. benachbarte Moleküle sind bevorzugt antiparallel zueinander orientiert.

Aus diesen Untersuchungen läßt sich das Resumee ziehen, daß die elektrostatische Wechselwirkung sowohl für das Phasenverhalten als auch für die lokale Struktur von entscheidender Bedeutung ist. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der elektrostatischen Wechselwirkung in atomistischen Simulationen ist bisher nicht durchgeführt worden.

7.4.2 Elektrostatische Wechselwirkung von Benzonitril

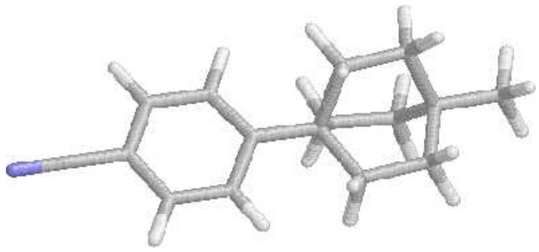
Da atomare Punktladungen für MD-Simulationen von Bedeutung sind, jedoch keine physikalische Realität darstellen, wurden zunächst die Beträge der experimentell bestimmbaren permanenten Dipolmomente zur Bewertung der Güte von

[2] parallel zur größten Halbachse

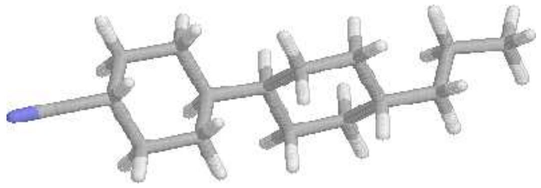
ab initio Berechnungen herangezogen. Hierzu wurden erst einmal verschiedene quantenchemische Berechnungen an Benzonitril durchgeführt. Benzonitril wurde gewählt, weil es ein häufiger Bestandteil mesogener Moleküle ist, und weil es bezüglich der Ladungsberechnung eines der heikelsten Bestandteile ist. Zunächst wurden Geometrieoptimierungen mit verschiedenen Basissätzen und verschiedenen Methoden (MP2 und HF) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle C.1 im Anhang aufgeführt. Man erkennt, daß sich insbesondere die optimierten Cyano-Bindungslängen voneinander unterscheiden. In Abbildung C.1 ist die Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Länge der Cyano-Bindung gezeigt. Zu diesem Zweck wurden zunächst die optimierten HF/6-31G* bzw. MP2/6-31G* Strukturen ermittelt. Danach wurde ausschließlich der N–C-Abstand variiert, während alle anderen Parameter unverändert blieben, d.h. es wurde keine weitere Geometrieoptimierung ausgeführt. Man erkennt, daß Geometrievariationen innerhalb des in Tabelle C.1 gezeigten Intervalls das Dipolmoment lediglich um etwa 0.1 D (HF) bzw. weniger als 0.02 D (MP2) verändern. Daraus läßt sich schließen, daß Geometrieparameter eine untergeordnete Rolle bei der Berechnung des Dipolmomentes spielen (zumindest bei Variation der Parameter innerhalb der durch die verschiedenen Methoden und Basissätzen bestimmten Grenzen). In Tabelle C.2 im Anhang sind die mit verschiedenen Methoden und Basissätzen berechneten Dipolmomente aufgelistet. Man erkennt, daß die MP2-Dipolmomente bei Verwendung moderat großer Basissätze nicht mehr als etwa 6 % von den experimentellen Werten abweichen. Da Benzonitril ein Bestandteil hunderter Flüssigkristallmoleküle ist, kommt es unter der Annahme, daß ähnliche Phänomene auch für andere cyanosubstituierte aromatische und aliphatische Ringsysteme gelten, zu folgendem Schluß für Mesogene: um das molekulare Dipolmoment mit einer Genauigkeit von mehr als 20 % zu berechnen, muß man Elektronenkorrelationen berücksichtigen (z.B. auf MP2-Niveau). Solche Berechnungen an typischen Flüssigkristallmolekülen sind jedoch sehr aufwendig und speicherintensiv. Da es sich gezeigt hat, daß das Dipolmoment insensitiv gegenüber leichten Geometrieveränderungen ist, wurde weiterhin die Möglichkeit überprüft, zunächst eine HF-Geometrieoptimierung und danach die MP2-Rechnung an dieser Geometrie durchzuführen. Wie man an der letzten Zeile von Tabelle C.2 erkennt, sind die Unterschiede in den Ergebnissen, die man für Geometrieoptimierungen mit verschiedenen Methoden erhält, vernachlässigbar.

7.4.3 Prototypen für Flüssigkristalle

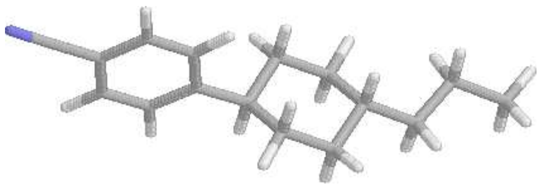
Ähnliche Schlüsse lassen sich auch für komplexere Moleküle ziehen, d.h. insbesondere für Mesogene. Mit den oben beschriebenen Methoden wurden die Ladungsverteilungen folgender homologer Reihen untersucht: n-Alkyl-X-Cyano, wobei X entweder Bicyclo[2,2,2]octyl-Phenyl (nBCO), Bicyclohexyl (nCCH), Biphenyl (nCB), Oxy-Biphenyl (nOCB) oder Phenyl-Cyclohexyl (nPCH) ist (siehe Abbildung 7.33). Die Alkylketten haben die variable Länge n. Die resultierenden Dipolmomente sind



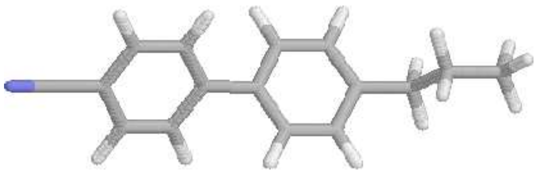
(a) 1BCO



(b) 3CCH



(c) 3PCH



(d) 3CB

(e) 3OCB

Abbildung 7.33: Modelle von 1BCO, 3CCH, 3PCH, 3CB und 3OCB

im Anhang in Tabelle C.3 angegeben. Die Folgerungen aus den Rechnungen an Benzonitril werden durch diese Daten bestätigt: Geometrieoptimierungen auf HF-Niveau mit anschließenden Elektronenstrukturrechnungen auf dem MP2-Niveau führen zu Dipolmomenten, die nahezu ununterscheidbar sind von Rechnungen, die vollständig auf MP2-Niveau durchgeführt wurden. Zudem decken sich die Resultate für 5CB qualitativ und quantitativ mit den Ergebnissen anderer Gruppen, die andere Berechnungsmethoden angewendet haben [74]. Auch Visualisierungen des elektrostatischen Potentials in der Umgebung der Moleküle sind für beide Vorgehensweisen nahezu ununterscheidbar. Es ergibt sich jedoch auch bei diesen Bildern ein signifikanter Unterschied zwischen den mit MP2 berechneten ESP und den auf HF-Niveau berechneten ESP (ESP-Bilder aus den HF-Rechnungen für 5PCH sind in Abbildung 5.4 auf Seite 61 gezeigt). Weitere Einzelheiten zu diesen Rechnungen sind in [75] zu finden.

7.4.4 Molekulare Ladungsverteilungen

Quantenchemische Rechnungen eröffnen die Möglichkeit einer detaillierten Analyse der elektronischen Struktur von Molekülen, beispielsweise durch die Bestimmung von atombasierten Ladungen. Da diese Ladungen jedoch keine real beobachtbaren Größen darstellen, ergeben sich viele Möglichkeiten, um sie zu berechnen. Wie bereits ausführlich diskutiert wurde, lassen sich durch Fit-Prozeduren Ladungen erhalten, die sehr gut die elektrostatischen molekularen Wechselwirkungen wiedergeben, nicht jedoch die tatsächliche Ladungsverteilung im Molekül zeigen. Aufgrund der Abschirmung der Kohlenstoffatome durch die angrenzenden Wasserstoffatome läßt sich das elektrostatische Potential durch verschiedene Ladungsverteilungen korrekt approximieren. Trotz dieser Unsicherheiten sind solche atomaren Ladungsverteilungen sehr nützlich für MD-Simulationen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Simulationen von 5PCH, in denen, wie oben ausführlich beschrieben wurde, eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung antiparalleler Dimere sowie ein entscheidender Einfluß des ESP auf die Stabilität der nematischen Phase festgestellt wurde, läßt sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen dem ESP der Moleküle und den makroskopischen Eigenschaften der Mesophase finden, ohne extensive MD-Simulationen durchzuführen. In den Abbildungen 7.34 und 7.35 sind Visualisierungen des elektrostatischen Potentials von 1BCO, 3CCH, 3PCH, 3CB und 3OCB gezeigt. Die allen Bildern zugrundeliegende Farbskalierung ist in Abbildung 7.35(e) gezeigt. Alle ESP wurden mit MP2/6-31G* auf der mit HF/6-31G* optimierten Geometrie bestimmt (MP2/6-31G*//HF/6-31G*).

Wie man in Abbildung 7.34 erkennen kann, läßt sich der Hauptbeitrag zum Dipolmoment von 3CCH auf die Cyano-Gruppe zurückführen. Daher kann man eine starke Kopplung zwischen den Cyano-Gruppen verschiedener Moleküle in der CCH-Reihe erwarten. Das hat eine effektive Verlängerung der in der nematischen Phase ausgerichteten Einheiten zur Folge. Damit wird die Übergangstemperatur von der nematischen zur isotropen Phase erhöht. Verglichen mit dem relativ geringen Dipolmoment von 5CCH ist die Phasenübergangstemperatur in der Tat recht hoch (siehe Tabelle 7.6, in der die Phasenübergangstemperaturen für 5CB, 5PCH, 5CCH, 5BCO und 5OCB aufgeführt sind).

Im Vergleich zu 5CCH haben die Moleküle der nPCH-Reihe ein merkliches posi-

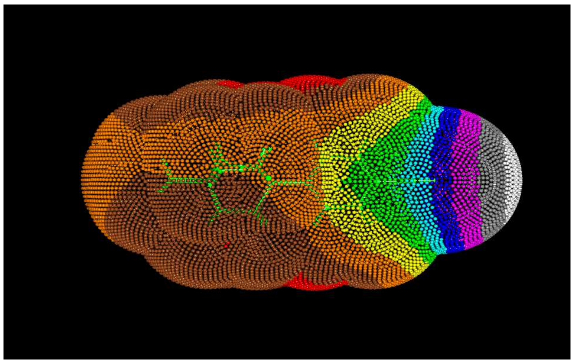
Substanz	Übergangstemperaturen
5CB	C 296 N 308 I
5PCH	C 303 N 328 I
5CCH	C 335 (S 312 S_A 323) N 353 I
5BCO	C 335 N 373 I
5OCB	C 326 N 341 I

Tabelle 7.6: Phasenübergangstemperaturen der diskutierten Flüssigkristalle. Die Temperaturen für die Übergänge von kristallin nach nematisch sowie von nematisch nach isotrop sind in K angegeben. 5CCH geht beim Abkühlen aus der nematischen Phase zunächst in eine smektische und eine smektische A Phase über.

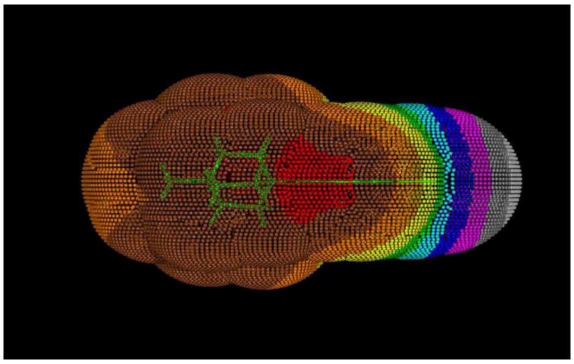
tives Potential im Zentrum des Moleküls. Das hat eine starke Anziehung der Cyano-Gruppen (die eine negative Netto-Ladung besitzen) benachbarter Moleküle zur Folge (siehe hierzu auch Abbildung 7.18). Die Überlappung der Moleküle nimmt im Vergleich zu 5CCH zu, d.h die effektive Länge der antiparallelen Paare, die als einzelne nematische Einheit behandelt werden können, nimmt ab. Damit erniedrigt sich die Übergangstemperatur, obwohl das Dipolmoment sich im Vergleich zu 5CCH erhöht (wie experimentell beobachtet). Im weniger gut mit den quantenmechanischen Rechnungen übereinstimmenden UA-Ladungsmodell der GROMOS-Simulationen liegt sicherlich auch der Grund für die unerwartet große Stabilität der antiparallelen Dimere. Insbesondere im Bereich der Cyano-Gruppen ist die stärkste Abweichung von den ab-initio Rechnungen zu erkennen. Nimmt man an, daß die ab-initio Ergebnisse die realen Verhältnisse widerspiegeln, so sind die extremen Peaks in den im letzten Abschnitt diskutierten Paarverteilungsfunktionen der GROMOS-Systeme unphysikalisch. Hier zeigt sich wiederum, daß es von hoher Wichtigkeit für MD-Simulationen flüssigkristalliner Systeme ist, sehr sorgfältig die elektrostatische Wechselewirkung der Modellmoleküle zu parametrisieren.

Für BCO erhält man ein ähnliches ESP wie für PCH. Folglich wird die Erhöhung des Dipolmomentes im Vergleich zu PCH wesentlich, experimentell beobachtet man höhere Übergangstemperaturen. Betrachtet man nun die CB-Reihe, so erkennt man, daß die positive Ladung weiter zur Alkylkette verschoben ist als im Fall von PCH. Als Konsequenz wird die Mesophase trotz Erhöhung des Dipolmomentes instabiler, obwohl die molekulare Gestalt perfekt für die Ausbildung einer nematischen Phase zu sein scheint. Das ist nicht der Fall für die OCB-Reihe. Der Sauerstoff sorgt für ein zusätzliches negatives Potential, so daß der Überlappt der Moleküle (und wahrscheinlich die elektrostatische Wechselwirkung im Allgemeinen) nicht mehr so stark ist wie für 5CB. Damit lassen sich die experimentell beobachteten höheren Übergangstemperaturen für diese Reihe erklären. Diese Vermutung deckt sich mit den bereits diskutierten Ergebnissen der MD-Simulation der nematischen Phase von 5CB von Komolkin et al. [12]. Zudem kommen auch Leadbetter et al. [76, 77] in experimentellen Untersuchungen zu ähnlichen Resultaten. Diese Forschergruppe nutzte die mittels Röntgenstreuung an verschiedenen Nematogenen - darunter auch 5CB - in der isotropen und nematischen Phase erzeugten Daten, um Informationen über molekulare Anordnungen zu erhalten. Für 5CB fanden sie eine bevorzugte antiparallele Überlappung zweier Moleküle, die zu einer quasi-smektischen lokalen Struktur führt. Die mittlere Länge einer solchen Anordnung beträgt etwa 1.4 Moleküllängen.

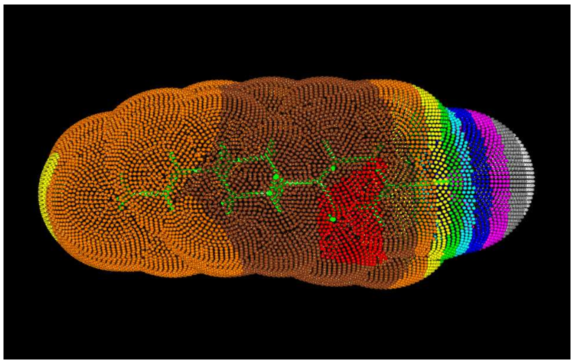
Da für alle diskutierten Moleküle Ladungsverteilungen berechnet worden sind, die die in Abbildung 7.34 und 7.35 gezeigten ESP wiedergeben, lassen sich zur Überprüfung der oben diskutierten Ideen in Zukunft weitere MD-Simulationen starten.



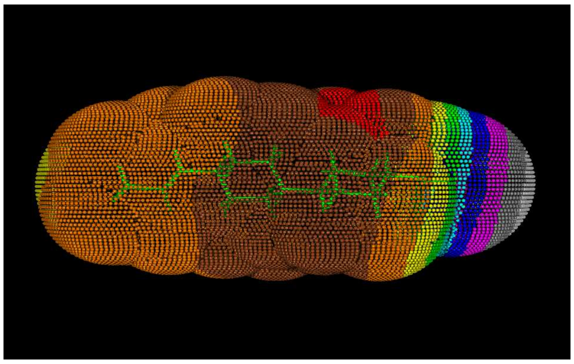
(a) 1BCO



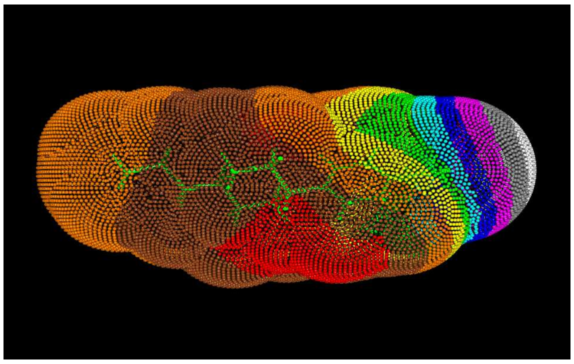
(b) 1BCO



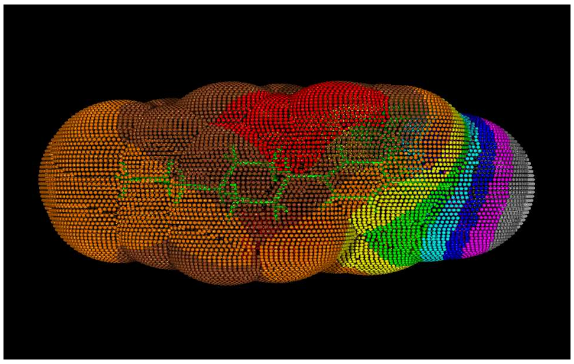
(c) 3CCH



(d) 3CCH

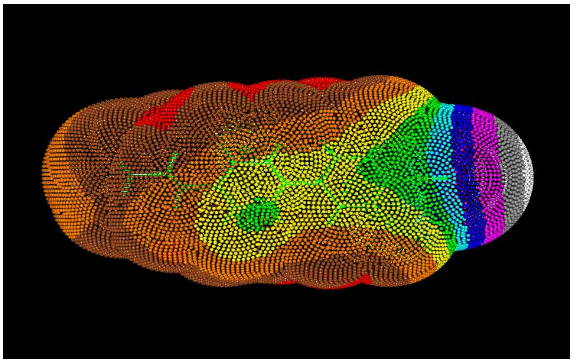


(e) 3PCH

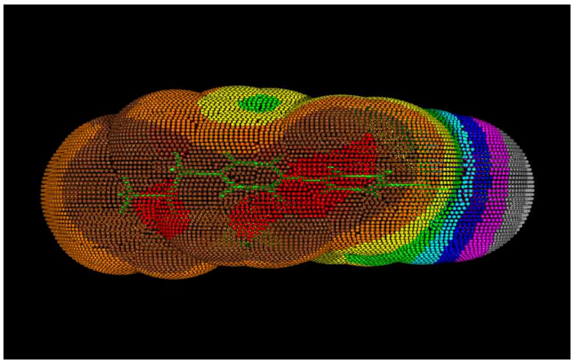


(f) 3PCH

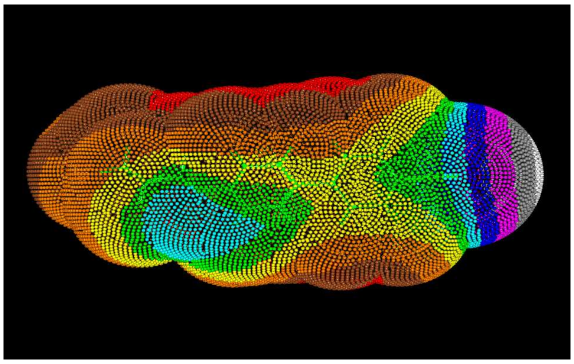
Abbildung 7.34: ESP-Oberfläche für 1BCO, 3CCH und 3PCH, berechnet mit MP2/6-31G*//HF/6-31G*. Die Oberflächen haben einen Abstand von jeweils von 0.2 nm von der van-der-Waals-Oberfläche des Moleküls. Es sind jeweils zwei unterschiedliche Perspektiven gezeigt. Jede Farbe gehört zu einem anderen Intervall der potentiellen Energie einer Testladung von 1 e. Die Farbskala ist in Abbildung 7.35(e) gezeigt.



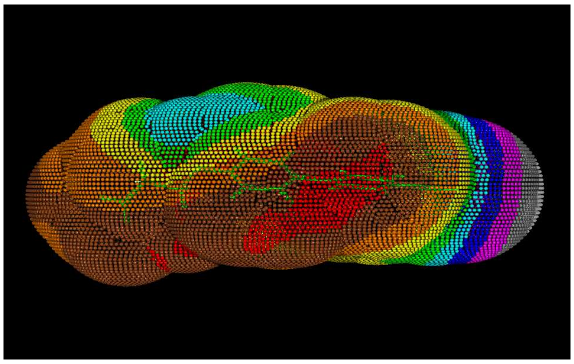
(a) 3CB



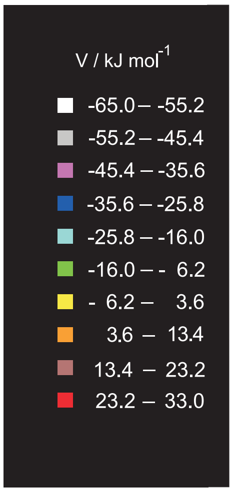
(b) 3CB



(c) 3OCB



(d) 3OCB



(e) Legende

Abbildung 7.35: ESP-Oberfläche für 3CB und 3OCB. Für weitere Erläuterungen siehe Abbildung 7.34

8 Dynamische Eigenschaften

8.1 Translationsdynamik

Die Translationsdynamik der simulierten Systeme läßt sich durch translatorische Diffusionskoeffizienten beschreiben. Diese Diffusionskoeffizienten erhält man aus der mittleren quadratischen Verschiebung (MQV) der Molekülschwerpunkte gemäß

$$D^T_{\alpha\alpha} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2t} \left\langle \sum_{j=1}^{N} \left(\mathbf{R}^{cm}_{j,\alpha}(t) - \mathbf{R}^{cm}_{j,\alpha}(0)\right)^2 \right\rangle \tag{8.1}$$

Dabei bezeichnen α die Koordinaten des gewählten Koordinatensystems und $\mathbf{R}^{cm}_{j,\alpha}(t)$ die Koordinate α des Schwerpunktes von Molekül j. In einem Flüssigkristall ist die Diffusion anisotrop, und für uniaxiale oder nahezu uniaxiale Phasen lassen sich zwei Komponenten das Diffusionstensors unterscheiden: $D^T_{zz} = D^T_{\parallel}$ und $D^T_{xx} = D^T_{yy} = D^T_{\perp}$. Hierbei legt der Direktor die z-Achse des Koordinatensystems fest. Der Selbstdiffusionskoeffizient D^T ergibt sich aus der MQV aller Komponenten von $\mathbf{R}^{cm}_j$

$$D^T = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t} \left\langle \sum_{j=1}^{N} \left|\mathbf{R}^{cm}_{j}(t) - \mathbf{R}^{cm}_{j}(0)\right|^2 \right\rangle \tag{8.2}$$

$$\equiv \frac{1}{3}(D_{\parallel} + 2D_{\perp}) \tag{8.3}$$

Typischerweise ist der Diffusionskoeffizient entlang des Direktors ($D^T_{\parallel}$) größer als der Diffusionskoeffizient senkrecht dazu ($D^T_{\perp}$). In einem Zeitbereich von der Größenordnung der Simulationslängen ist auch die Diffusion in der isotropen Phase anisotrop. Die bevorzugte Richtung läßt sich hier jedoch lediglich durch die individuellen Molekülachsen definieren, da die isotrope Phase natürlich nicht uniaxial ist. Für Zeiten, die deutlich oberhalb der Korrelationszeiten für die Umorientierung der Molekülachse liegen (siehe hierzu Abschnitt 8.4), sollte die MQV in der isotropen Phase keine Richtungsabhängigkeit mehr zeigen. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurde daher die mittlere quadratische Verschiebung der Schwerpunkte jedes Moleküls in Komponenten parallel und senkrecht zur jeweiligen Molekülachse zum Zeitnullpunkt zerlegt und danach gemittelt. Die Molekülachse ist durch die Atome 12 und 19 (siehe Abbildungen 4.2 und 5.3) gegeben. Da damit die Translation für jedes Molekül in einem individuellen Koordinatensystem beschrieben wird, entspricht die Berechnung nicht der Definition Gleichung 8.1. Andererseits hat man unter exakter Berücksichtigung dieser Gleichung keine Vergleichsmöglichkeit der Anisotropie der translatorischen Bewegung in nematischer und isotroper Phase. Die Diffusion der mit MOSCITO simulierten nematischen Phasen wurden sowohl relativ zum Direktor als auch relativ zu den Molekülachsen untersucht, um den Effekt dieser beiden unterschiedlichen Definitionen zu quantifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. In dieser Tabelle sind die Diffusionskoeffizienten bezüglich des Direktors mit d und bezüglich der Molekülachse mit a indiziert. Da die be-

T/K	D^T	$D^T_{\parallel,d}$	$D^T_{\perp,d}$	$D^T_{\parallel,a}$	$D^T_{\perp,a}$	D^T	$D^T_{\parallel,a}$	$D^T_{\perp,a}$
			nematisch				**isotrop**	
330	0.80	1.62	0.40	1.54	0.43	0.79	1.36	0.51
350	1.49	2.65	0.92	2.74	0.87	1.93	3.20	1.30
370	2.90	4.51	2.03	4.60	2.04	2.90	4.46	2.12
390	3.52	5.88	2.46	5.91	2.58	3.54	4.99	2.81
410	5.79	7.72	4.82	8.11	4.63	6.12	7.78	5.29

Tabelle 8.1: Translatorische Diffusionskoeffizienten in $10^{-10}\,m^2s^{-1}$ der MOSCITO-Simulationen

rechneten Diffusionskoeffizienten stark vom Intervall, in dem der lineare Fit durchgeführt wurde, abhängen, sollte man jeweils einen Fehler von ca. 20% annehmen. Es ist zu erkennen, daß $D^T_\perp$ und $D^T_\parallel$ im Rahmen der Fehlergenauigkeit unabhängig davon sind, ob sie bezüglich des Direktors oder bezüglich der molekularen Achse berechnet wurden, sie weichen jeweils um nicht mehr als etwa 5% voneinander ab. Die Diffusionskoeffizienten der GROMOS-Simulationen finden sich in Tabelle 8.2. Der mittels NMR-Spin-Echo-Messungen ermittelte Wert für den Selbstdiffusionskoeffizienten bei T=333 K beträgt $D^T_{exp} = 1.0 \cdot 10^{-10}\,m^2s^{-1}$ [78]. Aufgrund der großen Unsicherheit der berechneten Diffusionskoeffizienten lassen sich jedoch aus einem Vergleich mit dem experimentellen Wert keine Aussagen über den Realitätsgrad der simulierten Systeme treffen. Es bleibt festzuhalten, daß die Diffusionskoeffizienten der simulierten isotropen Phasen bei 330 K und der experimentelle

T/K	D^T	$D^T_{\|,a}$	$D^T_{\perp,a}$
		nematisch	
300	0.83	1.12	0.70
310	0.93	1.38	0.71
320	1.13	1.47	0.96
350	1.90	2.95	1.38
370	3.41	4.76	2.73
400	4.47	6.01	3.74
430	6.81	9.36	5.54
		isotrop	
330	1.54	2.00	1.26

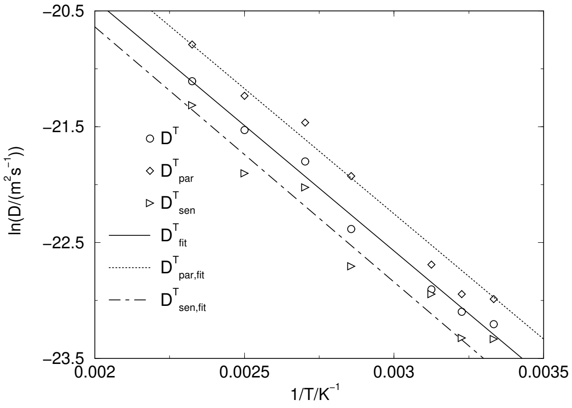
Tabelle 8.2: Translatorische Diffusionskoeffizienten in $10^{-10}\,m^2s^{-1}$ der GROMOS-Simulationen

Wert bei 333 K innerhalb 20% übereinstimmen. Weiterhin ist auffällig, daß die Diffusionskoeffizienten D^T in nematischer und isotroper Phase bei gleichen Temperaturen in etwa dieselben Werte annehmen. Bisher liegen leider keine Messungen von $D^T_\perp$ und $D^T_\|$ in der nematischen Phase von 5PCH vor, daher wird ein Vergleich mit anderen stäbchenförmigen, nematogenen Substanzen gezogen.

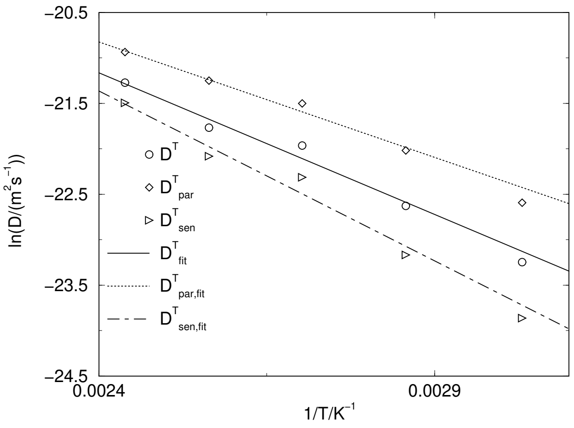
F. Noack [79] hat temperaturabhängige Messungen der Diffusionskoeffizienten D^T in der isotropen, sowie der Diffusionskoeffizienten $D^T_\perp$ und $D^T_\|$ in der nematischen Phase einiger Homologe der PAA Reihe (Alkoxy-Azoxy-Benzol) mit $n(CH_2) = 1, ..., 6$ mittels einer NMR-Feldgradienten-Technik gemessen. Dabei wurden folgende, von der Länge der Alkylketten unabhängige, Beobachtungen gemacht: Alle drei Diffusionsparameter zeigen sowohl ober- als auch unterhalb des Klärpunktes strenges Arrhenius-Verhalten der Form

$$D^T_i = D_{0i} \exp\left(\frac{-E_{Ai}}{RT}\right) \qquad i = iso, \perp, \| \tag{8.4}$$

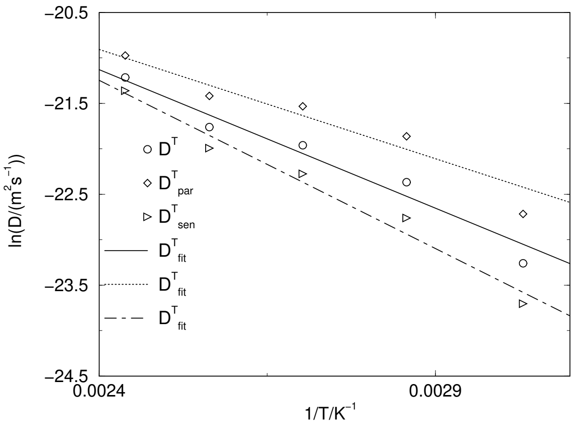
dabei zeigt die Variation der Aktivierungsenergien E_{Ai} mit der Kettenlänge ein sehr komplexes Verhalten und spiegelt nicht den einfachen gerade-ungerade Effekt wider. Es gilt für alle untersuchten System $E_{A\,iso} > E_{A\,\|}$. Die Aktivierungsenergie $E_{A\,\perp}$ ist in etwa genauso groß wie $E_{A\,\|}$. Der Sprung der Diffusionskoeffizienten am



(a) GROMOS



(b) MOSCITO nematisch



(c) MOSCITO isotrop

Abbildung 8.1: Arrheniusauftragungen der Diffusionskoeffizienten D^T,$D^T_\perp$ und $D^T_\parallel$

Phasenübergang von nematisch nach isotrop hat immer die Form $D^T < D^T_\perp < D^T_\parallel$. Weiterhin ist das Anisotropie-Verhältnis $D^T_\parallel/D^T_\perp$ am Klärpunkt relativ klein und variiert nur gering mit der Alkylkettenlänge bei Werten von 1.5 – 1.68.

In einer Untersuchung von J. Mager [80] an der Substanz 5CB (die in der Struktur 5PCH ähnelt, jedoch eine Biphenyl- statt der Phenyl-Cyclohexyl-Gruppe enthält) sowie an nOCB-Homologen (wie nCB, jedoch mit einem Sauerstoffatom zwischen der Phenyl- und der Alkyl-Gruppe) wurden einige gegenteilige Phänomene gemessen: Der Autor findet am Klärpunkt aller vermessenen Substanzen stets die Reihenfolge $D^T_\perp < D^T < D^T_\parallel$. Gegenteilige Ergebnisse früherer Messungen führt der Autor auf systematische Fehler zurück. Dabei geht er leider nicht auf die diesbezüglichen Ergebnisse der Messung [79] ein. Weiterhin findet Mager auch für alle Diffusionskoeffizienten ein Arrhenius-Verhalten, wobei sich die Anregungsenergien in der nOCB-Reihe um nicht mehr als 25% unterscheiden, so daß sie sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als gleich oder zumindest nicht signifikant unterschiedlich ansehen lassen. Für 5CB findet er hingegen: $E_{A,\text{iso}} = 29.6$ kJ mol^{-1}, $E_{A,\perp} = 60.4$ kJ mol^{-1} und $E_{A,\|} = 69.7$ kJ mol^{-1}. Das Anisotropieverhältnis der untersuchten Substanzen liegt am Klärpunkt zwischen 1.8 und 2.4 und und variiert kaum mit der Temperatur. Auch hier ist keine systematische Abhängigkeit von der Kettenlänge erkennbar.

In allen untersuchten Simulationen zeigen die Diffusionskoeffizienten ebenfalls Arrhenius-Verhalten (Abbildung 8.1), jedoch mit unterschiedlichen Anregungsenergien (Tabelle 8.3). Hier fällt auf, daß die sich entsprechenden Anregungsenergien der

Simulation	$E_{A\,g}/\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	$E_{A\,\perp}/\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	$E_{A\,\|}/\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$
MOSCITO nematisch	25.9	31.1	21.1
MOSCITO isotrop	25.3	30.8	20.0
GROMOS nematisch	18.0	18.3	18.0

Tabelle 8.3: Vergleich Aktivierungsenergien für die Diffusionskoeffizienten der GROMOS- und MOSCITO-Simulationen von 5PCH. Der Index g bezieht sich auf die über alle Richtungen gemittelten Selbstdiffusionskoeffizienten nach Gleichung 8.3

MOSCITO-Simulationen in beiden Phasen lediglich um höchstens 30% voneinander abweichen, während sich die verschiedenen Diffusionskoeffizienten durchaus deutlicher unterscheiden. Die Anregungsenergien $E_{A\,g}$, $E_{A\,\perp}$ und $E_{A\,\|}$ der GROMOS-Simulationen stimmen überein, die Änderung der zugehörigen Diffusionskoeffizienten verläuft parallel. Auffällig ist hier die im Vergleich mit den MOSCITO-Simulationen sehr viel geringere Aktivierungsenergie für die Diffusion senkrecht zur Molekülachse. In einem Übersichtsartikel [81] zur Diffusion in thermotropen Flüssigkristallen wird beschrieben, daß die Temperaturabhängigkeit von $D_\perp^T$ und $D_\|^T$ in direkter Nähe des Klärpunktes häufig vom Arrhenius-Verhalten innerhalb des restlichen Temperaturintervalls abweicht. Dies äußert sich in einer größeren Steigung von $D_\perp^T$ und einem flacheren Verlauf von $D_\|^T$. Die Metastabilität der mit MOSCITO simulierten nematischen Phasen mag somit ein Grund für die Erhöhung von $E_{A\,\perp}$ und die Verringerung von $E_{A\,\|}$ im Vergleich zum isotropen Wert sein. Die mit GROMOS simulierten nematischen Phasen besitzen hingegen im betrachteten Temperaturintervall eine sehr viel größere Stabilität, so daß dieser Effekt nicht beobachtet wird und sich die Anregungsenergien $E_{A\,g}$,$E_{A\,\perp}$ und $E_{A\,\|}$ kaum unterscheiden. Die Anisotropieverhältnisse $D^T_\|/D^T_\perp$ der Simulationen sind in der folgenden Tabelle 8.4 aufgelistet. Während sich die Diffusionskoeffizienten D^T der MOSCITO-

T/K	$D^T_\|/D^T_\perp$ nematisch	$D^T_\|/D^T_\perp$ isotrop
	MOSCITO	
330	3.58	2.67
350	3.18	2.46
370	2.25	2.10
390	2.29	1.78
410	1.75	1.47
	GROMOS	
300	1.62	
310	1.96	
320	1.53	
330		1.59
350	2.14	
370	1.74	
400	1.60	
430	1.69	

Tabelle 8.4: Vergleich der Anisotropieverhältnisse der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Simulationsserien von 5PCH

Simulationen in nematischer und isotroper Phase kaum unterscheiden, weichen die Anisotropieverhältnisse jedoch, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, stark voneinander ab. Mit zunehmender Temperatur (also mit abnehmender Ordnung der nematischen Phase) verringert sich die Anisotropie und die Werte von nematischer und isotroper Phase gleichen sich an.

Die Anisotropieverhältnisse der GROMOS-Simulationen sind durchgehend niedriger. Zudem ist kein klares Temperaturverhalten erkennbar.

8.2 ^{13}C-Relaxation in der isotropen Phase

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse von NMR-Messungen an 5PCH in der isotropen Phase [82] mit Simulationsdaten verglichen werden. Gegenstand dieser Messungen waren Relaxationszeitmessungen zur ^{13}C–H-Vektor-Umorientierung. Da die ^{13}C-Relaxationsraten von intramolekularen Wechselwirkungen dominiert werden, lassen sich die gewonnenen Resultate direkt mit den aus den Simulationen berechneten Größen vergleichen. Mit diesen Informationen erhält man eine konsistente Beschreibung der Reorientierungsdynamik von Flüssigkristallen. Zudem gewinnt man Aussagen über die Güte des den Simulationen zugrundeliegenden Potentialmodells.

8.2.1 Zeitkorrelationsfunktionen

Makroskopische Größen, die durch spektroskopische Messungen bestimmt werden, lassen sich häufig als explizite Funktionen der mikroskopischen molekularen Bewegung angeben. Diese Zusammenhänge kann man oft durch zeitabhängige Korrelationsfunktionen ausdrücken. Eine Zeitkorrelationsfunktion gibt an, wie lange eine gegebene Eigenschaft des Systems die Zeitentwicklung einer Variablen beeinflußt, bis sie durch die mikroskopischen Bewegungen der Moleküle des Systems herausgemittelt wird. Sie ist über eine Ensemble-Mittelung definiert:

$$\begin{aligned} C_{AB}(t) &= \frac{\langle A(\tau_0)B(\tau_0+t)\rangle - \langle A(\tau_0)\rangle\langle B(\tau_0)\rangle}{\langle A(\tau_0)B(\tau_0)\rangle - \langle A(\tau_0)\rangle\langle B(\tau_0)\rangle} \\ &= \frac{\langle A(0)B(t)\rangle - \langle A(0)\rangle\langle B(0)\rangle}{\langle A(0)B(0)\rangle - \langle A(0)\rangle\langle B(0)\rangle} \end{aligned} \tag{8.5}$$

Hierbei sind A und B Funktionen dynamischer Eigenschaften des Systems. Nach Ersetzen des Ensemble-Mittelwerts durch eine zeitliche Mittelung lassen sich Korrelationfunktionen aus MD-Simulationen gewinnen (sofern die Größen A und B zugänglich sind). Im Falle gleicher Funktionen ($A \equiv B$) spricht man von Autokorrelationsfunktionen, die sich für $\langle A(0)\rangle = 0$ schreiben lassen als

$$C(t) = \frac{\langle A(\tau_0)A(\tau_0+t)\rangle}{\langle A^2(\tau_0)\rangle} = \frac{\langle A(0)A(t)\rangle}{\langle A^2(0)\rangle} \tag{8.6}$$

Die Korrelationszeit erhält man durch Integration der Korrelationsfunktion über die Zeit. Sie liefert ein Maß dafür, wie lange ein Zustand zum Zeitpunkt $t = \tau_0$ Auswirkungen auf die Zeitentwicklung der zugehörigen Variablen hat.

8.2.2 Dipol-Dipol-Relaxation

Während ^{1}H-Relaxation sowohl durch inter- als auch intramolekulare Wechselwirkung beeinflußt wird, ist die experimentelle ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationsrate im Wesentlichen durch die Fluktuationen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kohlenstoff- mit hieran gebundenen Wasserstoffkernen bestimmt [83, 84]. Die theoretische Behandlung der durch Dipol-Dipol-Kopplung zwischen zwei Kernen bestimmten Relaxation führt zu Integralen über Korrelationsfunktionen der Form

$$\frac{1}{T_1} \sim \int_0^\infty dt \langle P_2(\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t)) \rangle \tag{8.7}$$

wobei $P_2(x)$ das Legendre-Polynom 2. Ordnung und $\mathbf{u}$ ein Einheitsvektor in Richtung der Bindung zwischen den beiden Kernen ist (siehe z.B. [85]). Damit sind die experimentellen Spin-Gitter-Relaxationszeiten direkt mit den Umorientierungszeiten der C–H-Bindungsvektoren verknüpft. Diese lassen sich aus den Simulationsdaten ermitteln.

Man erhält folgenden Zusammenhang:

$$\frac{1}{T_1} = n_H \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \frac{1}{r_{CH}^6} \tau_{CH} \tag{8.8}$$

Hierbei bedeuten:

n_H	:	Anzahl der am ^{13}C gebundenen Wasserstoffatome
γ_C, γ_H	:	magnetogyrisches Verhältnis von ^{13}C bzw. ^{1}H
μ_0	:	Permeabilität des Vakuums
r_{CH}	:	C–H-Bindungslänge

8.2.3 Experiment

Die Relaxationszeiten T_1 wurden durch eine 180°-t-90°Pulssequenz für ^{13}C-Kerne bei der Resonanzfrequenz 75.47 MHz gemessen. Der *Nuclear Overhauser Effect*-Faktor (NOE) für ^{13}C–^{1}H wurde bei 333K gemessen. Aus den gemessenen T_1 kann die Dipol-Dipol-Relaxationsrate $1/T_1^d$ mittels des NOE berechnet werden [86]:

$$\frac{1}{T_1^d} = \frac{\text{NOE} - 1}{1.988} \frac{1}{T_1} \tag{8.9}$$

Alle protonierten Kohlenstoffe haben einen NOE in der Größenordnung von 2.7. Daher kann der Relaxationsmechanismus dieser Kohlenstoffe als reine intramolekulare ^{13}C–^{1}H-dipolare Wechselwirkung angenommen werden. Für die nichtprotonierten Kohlenstoffe ist die NOE-Erhöhung geringer. Das weist darauf hin, daß andere Wechselwirkungen für diese Relaxationen eine Rolle spielen. Im vermessenen

Temperaturintervall von 325 K bis 350 K wird der NOE als konstant angenommen und alle T_1-Zeiten werden gemäß Gleichung 8.9 korrigiert.

8.2.4 Ergebnisse

Da 5PCH teilweise im UA-Modell simuliert wurde, mußten nach dem im Abschnitt 7.2.1 erläuterten Verfahren zur Ermittlung der C–H-Umorientierungskorrelationsfunktionen zunächst C–H-Bindungsvektoren konstruiert werden. Da man zur Konstruktion der drei Wasserstoffatome der endständigen Methyl-Gruppe die Koordinaten der zwei folgenden Kohlenstoffe heranziehen müßte, macht für dieses Atom die H-Rekonstruktion zur Bestimmung von Umorientierungskorrelationsfunktionen keinen Sinn. Zur besseren Übersicht sind die betrachteten Kohlenstoffatome fortlaufend numeriert worden (siehe Abbildung 8.2).

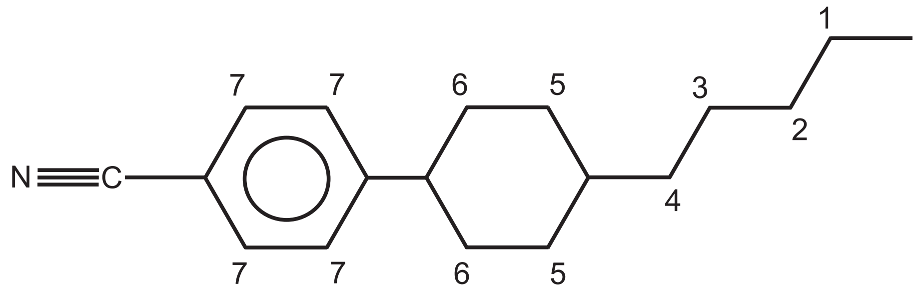


Abbildung 8.2: Numerierung der Kohlenstoffe des 5PCH-Moleküls für die ^{13}C-Relaxation.

Die zu korrelierende Funktion ist das Legendre-Polynom zweiter Ordnung in $\cos\vartheta$

$$C(t) = \langle P_2(\cos\vartheta(t))\rangle \tag{8.10}$$

mit

$$P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2} \tag{8.11}$$

wobei $\vartheta(t)$ den Winkel zwischen dem Bindungsvektor zum Zeitpunkt t und dem Bindungsvektor zum Zeitnullpunkt bezeichnet.

In Tabelle 8.5 sind die Resultate der NOE-Messungen bei 333 K zusammengefaßt. Tabelle 8.7 zeigt die mit diesen Werten aus den gemessenen Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 berechneten dipolaren Relaxationszeiten T_1^d sowie die Korrelationzeiten τ_c. Da T_1^d eines Kohlenstoffkerns umgekehrt proportional zur Zahl der gebundenen Protonen ist, sind die Relaxationszeiten der Methylen-Kohlenstoffkerne

^{13}C-Position	1	2	3	4	5	6	7
NOE	2.68	2.69	2.67	2.63	2.81	2.77	2.63

Tabelle 8.5: NOE von 5PCH in der isotropen Phase bei 333 K [82].

mit dem Faktor zwei multipliziert worden. Der Berechnung der Korrelationszeiten nach Gleichung 8.8 wurden folgende Konstanten zugrundegelegt:

$$\begin{aligned}
\gamma_H &= 2.6752 \cdot 10^7 \ \mathrm{T}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1} \\
\gamma_C &= 6.7274 \cdot 10^7 \ \mathrm{T}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1} \\
\mu_0 &= 4\,\pi \cdot 10^{-7} \ \mathrm{Vs\,A}^{-1}\,\mathrm{m}^{-1} \\
r_{CH} &= 1.10 \ \text{Å}
\end{aligned}$$

Tabelle 8.6: Daten zur Berechnung der Umorientierungskorrelationszeiten nach Gleichung 8.8 aus den experimentell bestimmten Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1

Alle nachfolgenden, temperaturabhängigen Untersuchungen wurden mit den MOSCITO-Trajektorien durchgeführt, da mit GROMOS nur **eine** isotrope Phase bei 330 K simuliert wurde. Zur Bestimmung der Korrelationszeiten aus den Simulationsdaten wurde jeweils eine dreifach exponentielle Funktion der Form

$$f_3(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{B_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{B_2}\right) + (1 - A_1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{B_3}\right) \qquad (8.12)$$

an die Korrelationsfunktion angepaßt. Die Korrelationszeit τ_c ergibt sich damit als Integral über die Korrelationsfunktion zu

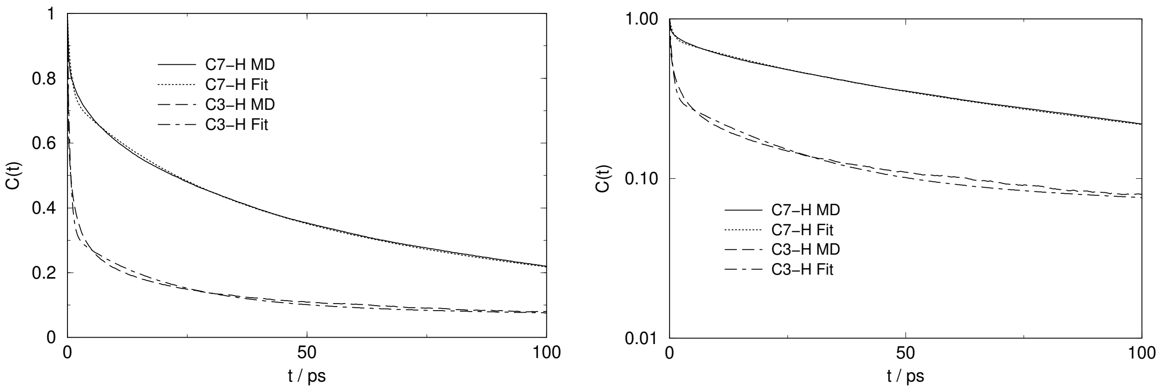
$$\tau_c = A_1 B_1 + A_2 B_2 + (1 - A_1 - A_2) B_3 \qquad (8.13)$$

Die Funktion f_3 wurde aus rein praktischen Gründen gewählt. Zur Bestimmung der integralen Korrelationszeiten hätte man den Kurzzeitbereich auch numerisch integrieren und lediglich den Langzeitbereich durch einen einfach exponentiellen Abfall beschreiben können. Das verdeutlicht Abbildung 8.3, in der exemplarisch die Umorientierungskorrelationsfunktionen der C7–H- sowie der C3–H-Bindungen zusammen mit den angepaßten Funktionen f_3 bei $T = 350\mathrm{K}$ gezeigt werden. Die Ergeb-

T/K		^{13}C-Position 1	2	3	4	5	6	7
325	T_1^d/s	3.15	1.65	1.34	0.963	0.790	0.791	0.715
	τ_C/ps	16.22	30.96	38.12	53.05	64.67	64.59	71.45
328	T_1^d/s	3.40	1.84	1.50	1.07	0.843	0.863	0.792
	τ_C/ps	15.03	27.76	34.06	47.74	60.60	59.20	64.50
333	T_1^d/s	3.84	2.05	1.62	1.15	0.916	0.932	0.932
	τ_C/ps	13.31	24.90	31.54	44.35	55.77	54.82	54.81
338	T_1^d/s	4.29	2.23	1.77	1.26	1.00	1.03	1.06
	τ_C/ps	11.91	22.90	28.86	40.54	51.09	44.78	48.20
343	T_1^d/s	4.79	2.45	1.97	1.37	1.12	1.14	1.23
	τ_C/ps	10.66	20.85	25.93	37.29	45.61	44.78	41.53
350	T_1^d/s	5.81	2.88	2.35	1.52	1.31	1.30	1.44
	τ_C/ps	8.97	17.74	21.74	33.61	39.00	39.36	35.48

Tabelle 8.7: Experimentelle T_1^d-Relaxationszeiten und Korrelationszeiten [82]. Die Relaxationszeiten der Kohlenstoffe sind mit der Anzahl der gebundenen Protonen multipliziert worden.

nisse für die Korrelationszeiten sind in Tabelle 8.8 aufgeführt und in Abbildung 8.4 aufgetragen. Um einen Vergleich zu erleichtern, sind in der Abbildung zusätzlich die experimentell bestimmten Korrelationzeiten bei 328 K und 350 K eingetragen. Eine Auftragung aller experimentellen Daten zeigt Abbildung 8.5. Es ist auffällig, daß die aus den Simulationen ermittelten Korrelationszeiten im Vergleich zum Experiment um etwa den Faktor zwei zu hoch sind. Man erkennt in etwa die gleiche Temperaturverschiebung wie bei den Bindungsordnungsparametern S_{CH} in der nematischen Phase (vgl. Abschnitt 7.2). Eine Ausnahme bilden lediglich die Korrelationszeiten der endständigen Methyl-Kohlenstoffe der MOSCITO-Simulationen. Diese sind durchgehend geringer. Die Umorientierungskorrelationszeiten der mit GROMOS simulierten isotropen Phase sind, abgesehen vom Kohlenstoff an Position 1, vergleichbar mit der MOSCITO-Simulation bei 330 K. Vergleichbare Korrelationszeiten werden auch in [16] beschrieben. Da sich die Torsionspotentiale der Alkylketten in beiden Simulationsserien deutlich unterscheiden, ist diese Abweichung



(a) linear

(b) logarithmisch

Abbildung 8.3: Umorientierungskorrelationsfunktionen der C7–H- bzw. C3–H-Bindungen der isotropen Phase bei 350 K. Zusätzlich sind die Fits der Funktion $f_3(t)$ (Glg. 8.12) zur Bestimmung der Umorientierungskorrelationszeiten gezeigt.

T/K	^{13}C-Position 1	2	3	4	5	7
330	9.1	38.4	54.2	104.2	131.7	122.4
350	4.6	23.1	34.9	81.0	86.4	66.4
370	3.3	16.0	23.7	49.9	47.1	44.8
390	2.3	12.4	17.8	39.7	38.8	28.2
410	1.6	6.5	10.4	24.2	25.0	18.7
330	22.0	35.9	40.4	82.1	98.2	58.8

Tabelle 8.8: Umorientierungskorrelationszeiten in ps aus den Simulationen der isotropen 5PCH-Phase. Die letzte Zeile enthält die Ergebnisse der mit GROMOS simulierten isotropen Phase.

vom Experiment wohl nicht mit einer zu geringen Flexibilität dieser Kette erklärbar. Offensichtlich beinhalten die Kraftfelder noch andere grundlegende Mängel, die zu dieser Diskrepanz führen. Zu diesen Mängeln können die durch ein harmonisches Potential approximierten Bindungswinkeldeformationen gehören (siehe Gleichung 2.29 auf Seite 15). Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung kann in einem Po-

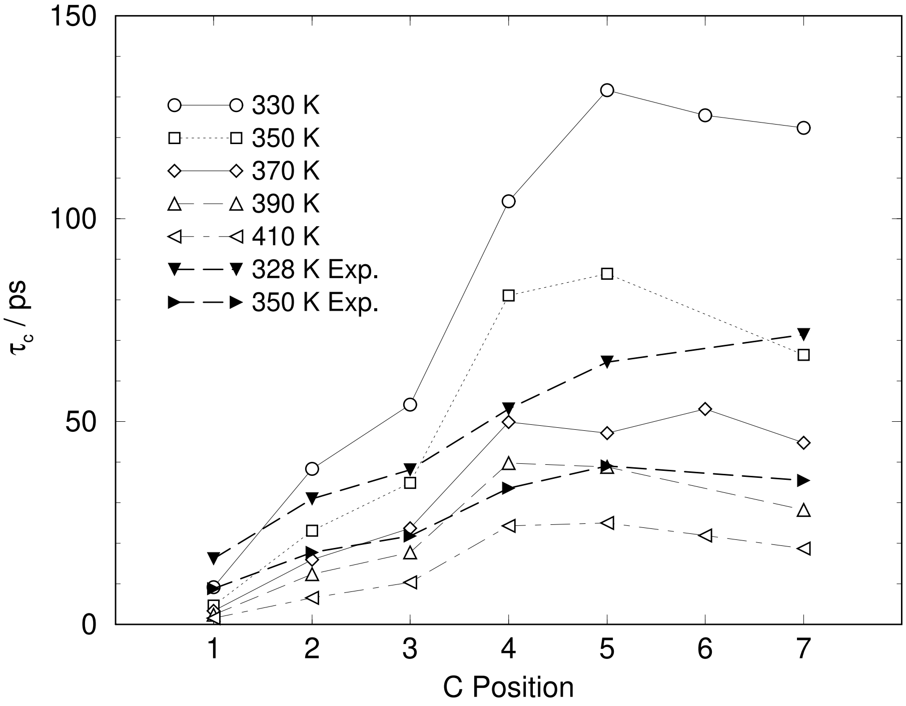


Abbildung 8.4: Temperaturabhängigkeit der Umorientierungskorrelationszeiten von 5PCH in der isotropen Phase (MOSCITO). Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen die experimentellen Daten [82] bei 328 bzw. 350 K.

tentialmodell liegen, das alle Atome explizit beinhaltet. So werden in der schon erwähnten Arbeit von Komolkin et al. [12] auf gleiche Weise Umorientierungskorrelationsfunktionen der C–H-Bindungen in der Alkylkette von 5CB berechnet. Die Autoren beschreiben die MD-Simulation nematischer Phasen aus 75 Molekülen sowohl im All-Atom- als auch im United-Atom-Modell. Dabei erhalten sie für beide Systeme signifikant unterschiedliches Verhalten. In den AA-Simulationen erkennt man nahezu keine Unterschiede der Korrelationsfunktionen für Kohlenstoffe an unterschiedlichen Positionen, sie liegen alle mehr oder weniger übereinander. In den UA-Simulationen fächern sie hingegen auf und man erkennt deutlich eine Abnahme der Beweglichkeit innerhalb der Kette. Leider beschränken sich die Autoren auf eine qualitative Analyse des Umorientierungsverhaltens. Die in jener Arbeit beobachtete Ununterscheidbarkeit der C–H-Reorientierung in der Alkylkette bei Benutzung eines AA-Modells wird zwar in unserer Arbeit nicht beobachtet, jedoch zeigt sich, daß es zu drastischen Änderungen des dynamischen Verhaltens beim Wechsel zu einem AA-Modell kommen kann.

Die qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment hingegen ist in der hier vorgestellten Arbeit zufriedenstellend. Sowohl die Abnahme der Beweglichkeit mit

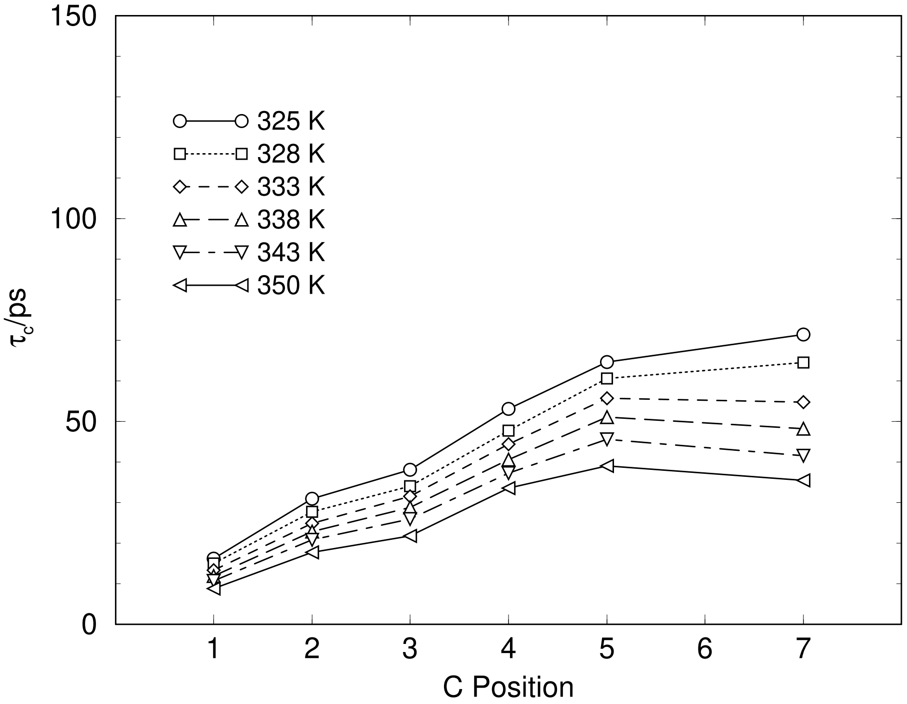


Abbildung 8.5: Experimentelle Umorientierungskorrelationszeiten von 5PCH in der isotropen Phase [82].

steigender Position in der Alkylkette als auch die Erhöhung der Korrelationszeiten der C–H-Bindungen der Ringsysteme verlaufen parallel zum Experiment.
Die Temperaturabhängigkeit der ermittelten Korrelationszeiten zeigt ein Arrheniusverhalten:

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{8.14}$$

Aus einer Anpassung dieser Funktion an die experimentellen und an die MD-Daten wurden die Aktivierungsenergien E_a für die verschiedenen C-Positionen ermittelt. In Abbildung 8.7 sind für jeden der betrachteten Kohlenstoff-Atome die logarithmierten Korrelationszeiten gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Zudem sind in diesen Graphen die an die Daten angepaßten Funktionen $\tau_c(T)$ eingezeichnet. An diesen Auftragungen erkennt man, daß sowohl die experimentellen als auch die Simulationsdaten sehr gut durch ein Aktivierungsgesetz der Form 8.14 beschreiben lassen. Die Aktivierungsenergien E_a sind in Tabelle 8.9 angegeben und in Abbildung 8.6 aufgetragen. Auch hier zeigt sich eine zufriedenstellende qualitative Übereinstimmung von Simulationsergebnissen und Experiment. Insbesondere die Variation der Aktivierungsenergien aus dem Experiment und den Simulationen innerhalb

C-Position	E_A^{MD}/kJ mol^{-1}	E_A^{exp}/kJ mol^{-1}
1	25.88	22.01
2	22.45	20.19
3	21.23	19.83
4	18.38	16.94
5	23.26	18.38
7	26.53	27.44

Tabelle 8.9: Vergleich der aus den Simulationen bestimmten Aktivierungsenergien der C–H-Umorientierung mit den aus experimentellen Daten bestimmten Aktivierungsenergien.

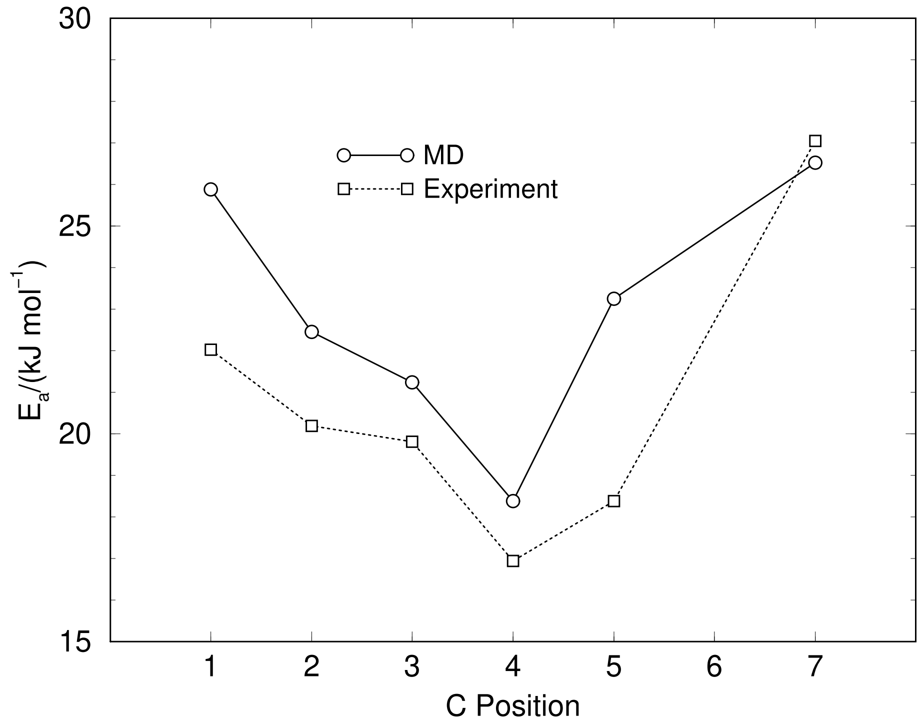
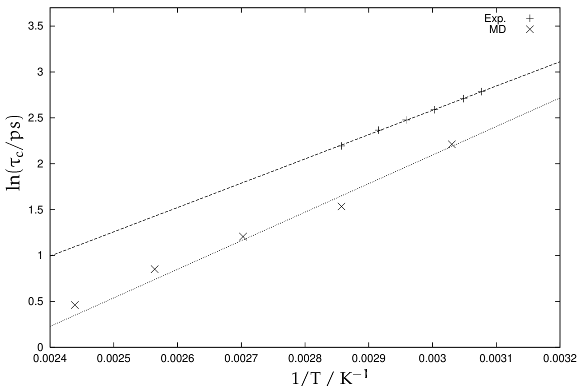
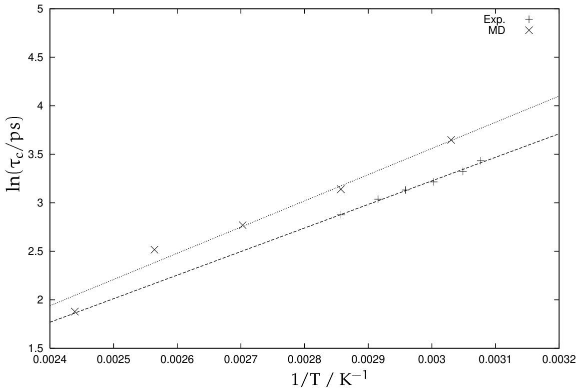


Abbildung 8.6: Vergleich der aus den Simulationen bestimmten Aktivierungsenergien der C–H-Umorientierung mit den aus experimentellen Daten bestimmten Aktivierungsenergien.

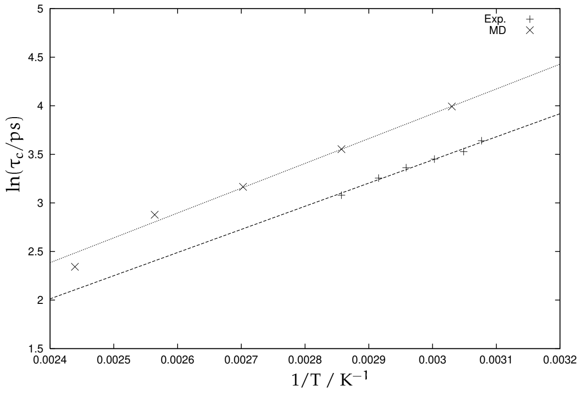
der Alkylkette verläuft parallel. Auffällig ist hierbei die geringe Aktivierungsenergie für die Bindung des Kohlenstoffs an Position 4. Leider ist die quantitative Übereinstimmung auch für diese Daten weniger zufriedenstellend. Da es in der Literatur an analogen Berechnungen aus Simulationsdaten mangelt, kann nicht entschieden werden, welcher Natur diese Defizite in der Übereinstimmung simulierter und experimentell bestimmter Aktivierungsenergien sind. Auch hier könnten verfeinerte Bindungswinkeldeformationspotentiale de Aktivierungsenergien eventuell herabsetzen.



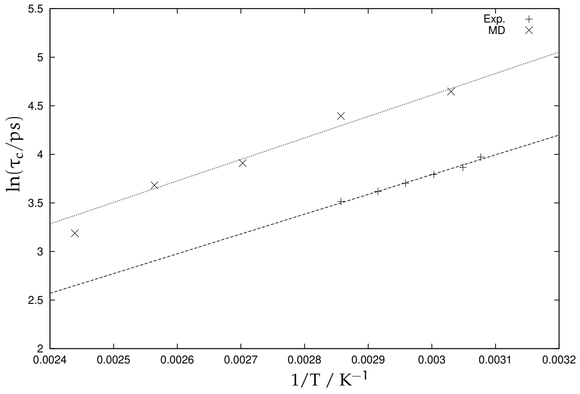
(a) C1



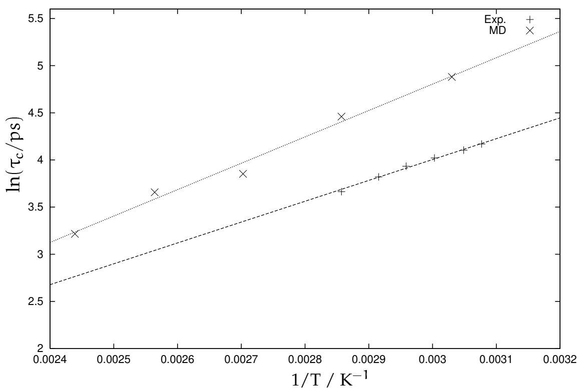
(b) C2



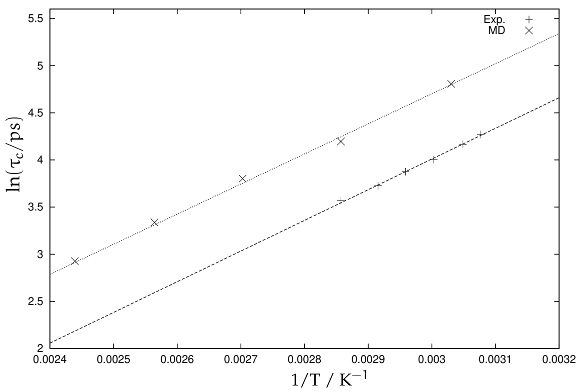
(c) C3



(d) C4



(e) C5



(f) C7

Abbildung 8.7: Arrhenius-Plots der Korrelationszeiten der Umorientierungen C1 - C7. Die Geraden zeigen die Anpassungen nach Gleichung 8.14.

8.3 Umorientierungsdynamik der Alkyl-Kette in der nematischen Phase

In der nematischen Phase sind ebenfalls Umorientierungskorrelationsfunktionen von C–H-Bindungen der Alkylkette untersucht worden. Die Motivation hierzu liegt in einem Vergleich der Dynamik der nematischen Phasen der beiden unterschiedlichen Wechselwirkungsmodelle, da nach unserem Wissen keine experimentellen Daten zur Umorientierungsdynamik von 5PCH in der nematischen Phase vorliegen. Zu diesem Zweck sind die im vorherigen Abschnitt diskutierten Methoden modifiziert worden. Die Berechnung von Korrelationsfunktionen in der nematischen Phase nach Gleichung 8.10 und der anschließenden Bestimmung von Korrelationszeiten als Integral über die Korrrelationsfunktionen führt zu unbrauchbaren Ergebnissen, da die Bindungsorientierungsverteilung anisotrop ist und daher die Korrelationsfunktionen asymptotisch auf einen Plateau-Wert ungleich Null abfallen. Daher wird die allgemeine Definition (Gleichung 8.5) zur Berechnung herangezogen. Um diese Berechnungsvorschrift korrekt anzuwenden, wird nicht $P_2(\cos\vartheta(t))$ korreliert, sondern die Legendre-Polynome werden bezüglich der ausgezeichneten Achse des Systems, des Direktors, berechnet. Zudem muß gemäß Gleichung 8.5 die korrekte Normierung berücksichtigt werden:

$$C(t) = \frac{\langle P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n})\, P_2(\mathbf{u}(t)\cdot\mathbf{n})\rangle - \langle P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n})\rangle^2}{\langle (P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n}))^2\rangle - \langle P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n})\rangle^2} \tag{8.15}$$

Hierbei wird mit $\mathbf{u}(t)$ wieder der normierte Bindungsvektor zum Zeitpunkt t bezeichnet, und $\mathbf{n}$ ist der Einheitvektor in Richtung des Direktors. Wegen

$$\lim_{t\to\infty} \langle P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n})\, P_2(\mathbf{u}(t)\cdot\mathbf{n})\rangle = \langle P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n})\rangle^2 \tag{8.16}$$

$$= \langle P_2(\cos\vartheta)\rangle^2 \tag{8.17}$$

entspricht der Plateauwert den quadrierten Bindungsordnungsparametern, die in Abschnitt 7.2 diskutiert wurden. Wie sich leicht zeigen läßt, ist die so definierte Korrelationsfunktion im Fall einer isotropen Flüssigkeit (wobei dann $\mathbf{n}$ ein beliebiger normierter, aber konstanter Richtungsvektor ist) identisch mit der zuvor berechneten Funktion $C(t) = \langle P_2(\cos\vartheta(t))\rangle$ (Gleichung 8.10). Damit lassen sich die Ergebnisse für die isotrope und die nematische Phase direkt vergleichen. Das Vorgehen zur Auswertung der nematischen Phasen ist also folgendermaßen: Zunächst werden für alle Alkylketten-C–H-Bindungen die Funktionen $\langle P_2(\mathbf{u}(0)\cdot\mathbf{n})\, P_2(\mathbf{u}(t)\cdot\mathbf{n})\rangle$ berechnet und die quadrierten Bindungsordnungsparameter (also die Grenzwerte für große Zeiten) subtrahiert. Die Korrelationszeit wird wiederum als Integral über die so berechneten Umorientierungskorrelationsfunktionen definiert. Dieses Integral wurde analog zum isotropen Fall analytisch nach einer Anpassung einer dreifach exponentiell fallenden Funktion (Gleichung 8.12) berechnet. Dabei ergeben sich folgende Resultate:

	C-Position			
T/K	1	2	3	4
a) MOSCITO				
330	13.3	50.7	75.9	198.3
350	6.7	30.0	55.6	100.7
370	4.7	23.8	42.0	76.0
390	2.8	14.3	19.4	50.4
410	1.9	11.2	16.4	45.7
b) GROMOS				
300	58.6	86.5	104.5	238.8
310	51.7	78.5	88.2	203.0
320	29.5	40.2	44.7	113.3
350	17.5	26.3	34.5	53.5
370	13.9	28.5	38.1	41.2
400	9.6	15.6	16.6	32.0
430	5.9	11.9	12.1	18.2

Tabelle 8.10: Umorientierungskorrelationszeiten der C–H-Bindungen in der Alkylkette in ps aus den Simulationen der nematischen Phase.

Diese Daten sind in den Abbildungen 8.8 und 8.9 aufgetragen. Man erkennt Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Simulationsserien. Insbesondere sind die Umorientierungskorrelationszeiten der Bindung des Kohlenstoffatoms an Position eins unter Zugrundelegung des MOSCITO-Kraftfeldes erheblich kürzer als die des GROMOS-Kraftfeldes bei vergleichbaren Temperaturen. Die Unterschiede zwischen den Korrelationszeiten der anderen C–H-Bindungen beider Simulationsserien sind

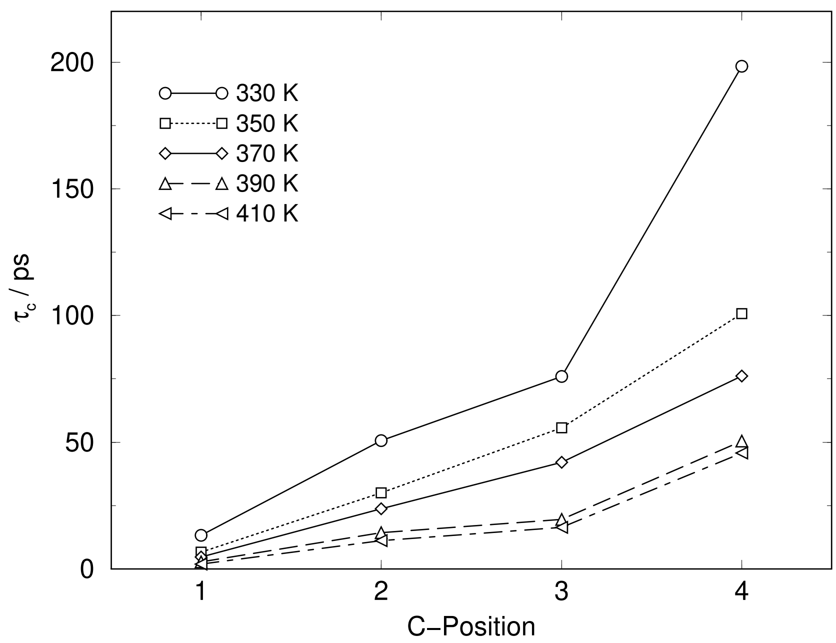


Abbildung 8.8: Umorientierungskorrelationszeiten der C–H-Bindungen in der Alkyl-Kette (MOSCITO, nematisch)

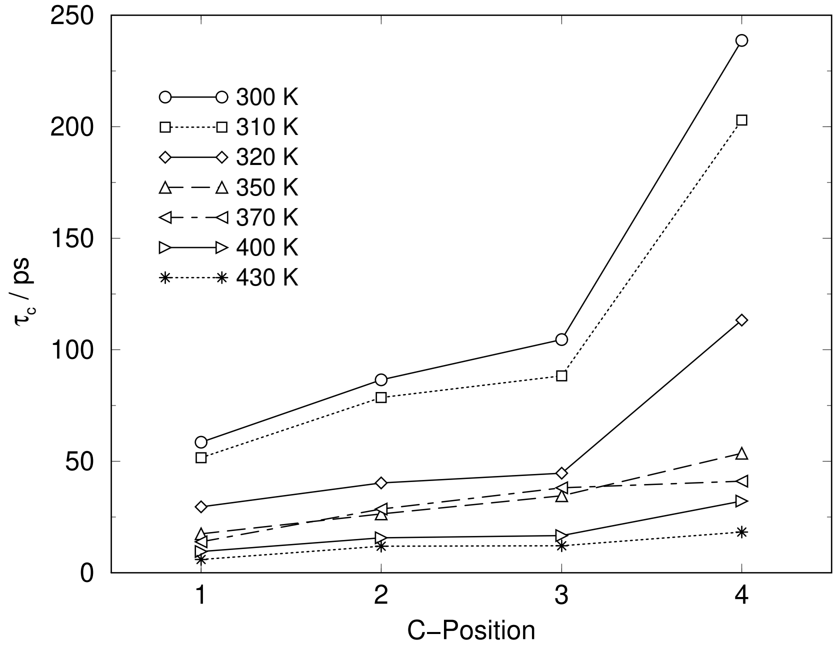


Abbildung 8.9: Umorientierungskorrelationszeiten der C–H-Bindungen in der Alkyl-Kette (GROMOS, nematisch)

nicht so deutlich. Die Wirkung der unterschiedlichen Torsionspotentiale scheint sich damit besonders in der intramolekularen Rotationsdynamik der hinteren Methylen-Gruppen zu manifestieren. Der Vergleich mit den Korrelationszeiten in der isotropen Phase (Tabelle 8.8) zeigt, daß die Bindungsrotation in der nematischen Phase der MOSCITO-Simulationen insgesamt langsamer verläuft. Da eine isotrope Phase mit GROMOS nur bei 330 K simuliert wurde und bei dieser Temperatur keine nematische Phase untersucht wurde, läßt sich eine analoge Aussage für diese Simulationen nicht treffen.
Auch die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten der C1–H-Bindung ist in beiden Simulationsserien unterschiedlich, während sie für die anderen Positionen innerhalb der Alkylkette annähernd übereinstimmt. So zeigt sich zwar jeweils ein Arrhenius-Verhalten, die Aktivierungsenergien für C1 unterscheiden sich jedoch um etwa 30 %. Die Arrhenius-Plots sind in den Abbildungen 8.10 (MOSCITO) und 8.11 (GROMOS) gezeigt. Die durch Anpassung einer Arrhenius-Funktion ermittelten

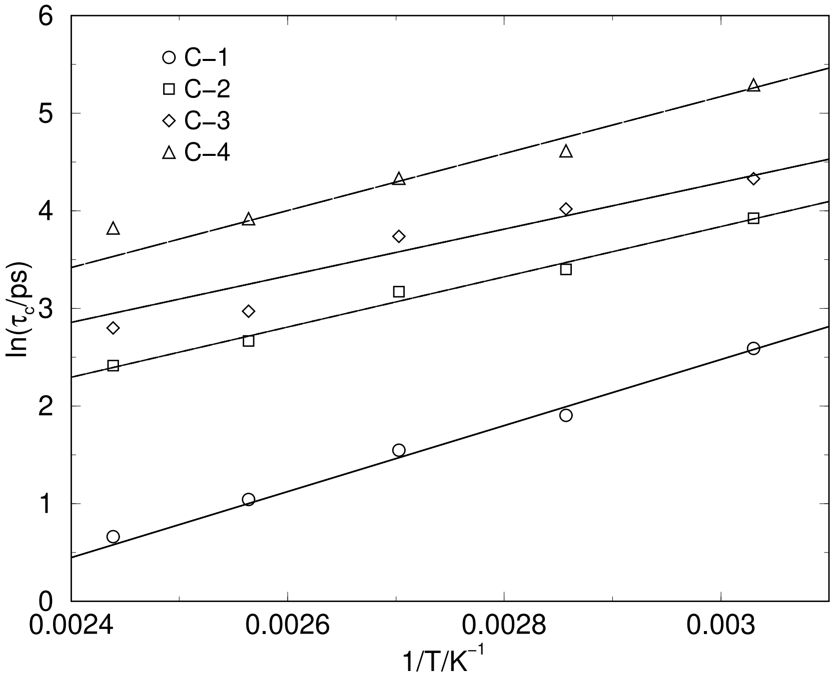


Abbildung 8.10: Temperaturabhängigkeit der Umorientierungskorrelationszeiten der C–H-Bindungen in der Alkyl-Kette (MOSCITO)

Aktivierungsenergien zeigt die nachfolgende Tabelle 8.11 Dabei ist auffällig, daß die Anregungsenergie von C4, also des am Cyclohexanring gebundenen Kohlenstoffatoms, um etwa 30 % höher liegt als in der isotropen Phase (siehe Tabelle 8.9).

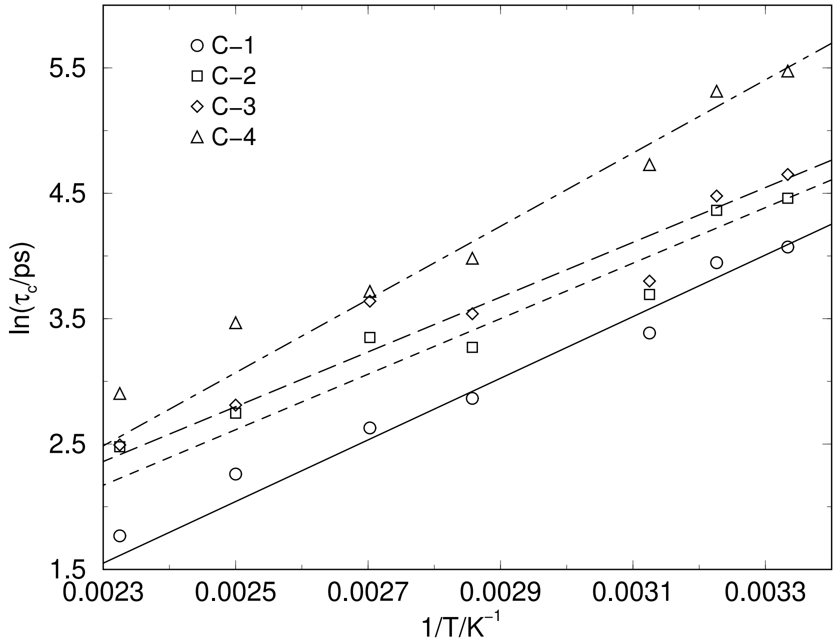


Abbildung 8.11: Temperaturabhängigkeit der Umorientierungskorrelationszeiten der C–H-Bindungen in der Alkyl-Kette (GROMOS)

C-Position	$E_A^{Moscito}$/kJ mol^{-1}	E_A^{Gromos}/kJ mol^{-1}
1	28.07	20.43
2	21.38	18.42
3	19.87	18.16
4	24.23	24.27

Tabelle 8.11: Vergleich der aus den Simulationen bestimmten Aktivierungsenergien der C–H-Umorientierung in der Alkylkette.

8.4 Rotatorische Diffusion

Die rotatorische Bewegung von Molekülen läßt sich mittels Umorientierungskorrelationsfunktionen geeigneter molekülfester Vektoren erfassen. Zunächst wird der zugrundeliegende Formalismus dieser Beschreibung kurz skizziert.

Vernachlässigt man die intramolekulare Flexibilität, läßt sich die Orientierung eines nichtlinearen Moleküls durch die Orientierung eines molekülfesten, orthogonalen Koordinatensystems relativ zum Laborsystem angeben. Die relative Orientierung wird durch die Angabe der drei Euler-Winkel $(\alpha, \beta, \gamma) = \Omega$, die die Koordinatensysteme ineinander überführt, festgelegt. Das molekulare Koordinatensystem läßt sich z.B. durch die Hauptträgheitsachsen angegeben, während das Laborsystem bei MD-Simulationen durch die Simulationsbox festgelegt ist. Jede von der Orientierung der Moleküle abhängige Eigenschaft läßt sich nach Wigner-Rotationsmatrizen D^L entwickeln. So erhält man für die Orientierungsverteilung der Moleküle in einer anisotropen Umgebung unter Verwendung dieser Matrizen [87]:

$$P(\Omega) = \sum p^L_{mk}\, D^L_{mk}(\Omega)\,(2L+1) \tag{8.18}$$

$$\tag{8.19}$$

Hierbei bezeichnen D^L_{mk} die Matrixelemente der Wigner -Matrizen D^L mit den Ensemblemittelwerten

$$p^L_{mk} = \langle D^{L*}_{mk} \rangle \quad \text{mit} \quad m, k = 1, ..., 2L+1 \tag{8.20}$$

Auf die explizite Darstellung der Wigner-Rotationsmatrizen wird hier verzichtet, sie ist z.B. in [88] zu finden. In analoger Weise kann man die Wahrscheinlichkeitsverteilung, daß sich ein Molekül zur Zeit t um die Eulerwinkel $\delta\Omega = (\delta\alpha, \delta\beta, \delta\gamma)$ umorientiert hat, beschreiben:

$$P(\delta\Omega, t) = \frac{1}{8\pi^2} \sum C^L_{mk}(t)\, D^L_{mk}(\delta\Omega)\,(2L+1) \tag{8.21}$$

Dabei sind die Koeffizienten C^L_{mk} Zeitkorrelationsfunktionen, die direkt aus den Simulationsdaten ermittelt werden können

$$C^L_{mk}(t) = \langle D^L_{mk}(\delta\Omega(t)) \rangle \tag{8.22}$$

$$= \int_\Omega P(\delta\Omega, t)\, D^L_{mk}\, d(\delta\Omega) \tag{8.23}$$

Für symmetrische Moleküle sind lediglich die Diagonalelemente $C^L_{mm} \equiv C^L_m$ ungleich Null.

Die Rotationsdynamik von Molekülen wird häufig durch ein Diffusionsmodell beschrieben. Dieses Modell basiert auf der Annahme, daß die molekulare Umorientierungen von einer zufälligen Sequenz infinitesimaler Drehungen herrührt. Für ein starres, uniaxiales Molekül läßt sich ein molekulares Koordinatensystem finden, in dem der Rotationsdiffusionstensor diagonal ist. Die Diagonalelemente dieses Diffusionstensors, $D_\perp$ und $D_{||}$, beschreiben die Kippbewegung der molekularen Achse (*tumbling motion*) bzw. die Rotation um die molekulare Achse (*spinning motion*). Die Beschreibung der rotatorischen Bewegung der 5PCH-Moleküle in der isotropen und nematischen Phase soll nun über Umorientierungskorrelationsfunktionen von Kombinationen der Achsvektoren eines molekülfixierten, orthogonalen Koordinatensystems erfolgen. Die Definition dieses Systems erfolgt analog zu [89]. Die Symmetrieachse des Moleküls entspricht der z-Achse des Koordinatensystems. Sie wird durch den Massenschwerpunkt $\mathbf{r}_{cm}$ und das Stickstoffatom festgelegt:

$$\mathbf{z} = \frac{\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{cm}}{|\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{cm}|} \tag{8.24}$$

Zum Herausmitteln der intramolekularen Ring-Ring-Torsionen werden zunächst Vektoren $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ definiert, die jeweils zwei gegenüberliegende Kohlenstoffatome in den Ringen miteinander verknüpfen (zur Numerierung siehe Abbildung 5.3 auf Seite 59).

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{r}_{C(16)} - \mathbf{r}_{C(14)}}{|\mathbf{r}_{C(16)} - \mathbf{r}_{C(14)}|} \tag{8.25}$$

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{r}_{C(10)} - \mathbf{r}_{C(8)}}{|\mathbf{r}_{C(10)} - \mathbf{r}_{C(8)}|} \tag{8.26}$$

Die x-Achse des Koordinatensystems ergibt sich als Mittelwert der Normalenvektoren der beiden Ringsysteme

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{z} \times \mathbf{a} + \mathbf{z} \times \mathbf{b}}{|\mathbf{z} \times \mathbf{a} + \mathbf{z} \times \mathbf{b}|} \tag{8.27}$$

Die y-Achse ist mit diesen Definitionen festgelegt als

$$\mathbf{y} = \mathbf{z} \times \mathbf{x} \tag{8.28}$$

Die derart über interne Fluktuationen gemittelte Molekülstruktur sollte die Geometrie eines Ellipsoids haben.
Nach [87] gilt für die Diagonalelemente der Korrelationsfunktionen aus Gleichung

8.23

$$C_0^1(t) = \left\langle z(0) \cdot z(t) \right\rangle \tag{8.29}$$

$$C_1^1(t) = \left\langle \frac{1}{2}\left[x(0) \cdot x(t) + y(0) \cdot y(t)\right] \right\rangle \tag{8.30}$$

$$C_0^2(t) = \left\langle \frac{1}{2}\left(3\,(z(0) \cdot z(t))^2 - 1\right) \right\rangle \tag{8.31}$$

$$C_1^2(t) = \left\langle \frac{1}{2}\left(x(0) \cdot x(t) + y(0) \cdot y(t)\right)\left(2z(0) \cdot z(t) - 1\right) \right\rangle \tag{8.32}$$

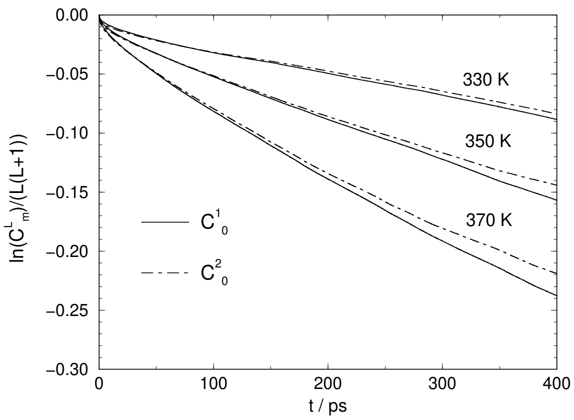
$$C_2^2(t) = \left\langle \frac{1}{2}\left[\left(x(0) \cdot x(t) + y(0) \cdot y(t)\right)^2 - \frac{1}{2}\left(1 + z(0) \cdot z(t)\right)^2\right] \right\rangle \tag{8.33}$$

Unter Zugrundelegung des Debyeschen Rotationsdiffusionsmodells für symmetrische Kreisel erhält man folgenden Ausdruck zur Beschreibung des Langzeitverhaltens der Umorientierung

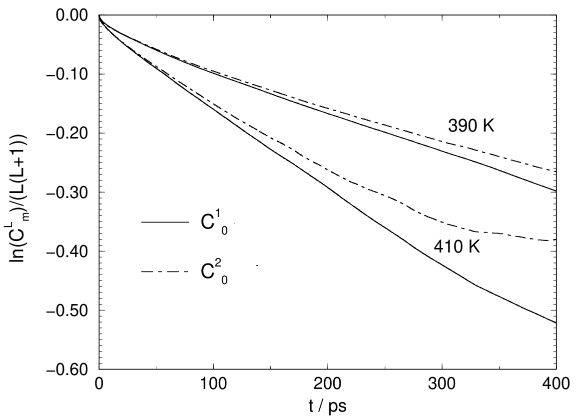
$$C_m^L(t) = \exp\left((-L(L+1)D_\perp - m^2(D_\| - D_\perp))t\right) \tag{8.34}$$

Unter der Voraussetzung, daß sich 5PCH wie ein Debyescher Rotator verhält, lassen sich damit die Rotationsdiffusionskoeffizienten durch Anpassung dieser Funktion an die Simulationsdaten im Langzeitbereich (d.h. im Bereich des monoexponentiellen Abfalls dieser Korrelationsfunktionen) bestimmen.

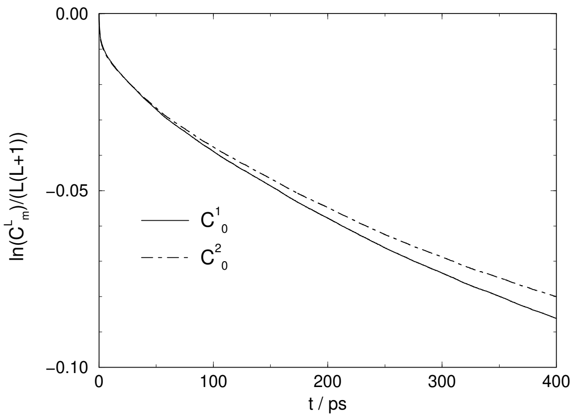
Die Ergebnisse für C_0^L der isotropen Phasen sind in Abbildung 8.12 gezeigt, 8.12(a) und 8.12(b) zeigen die Ergebnisse der MOSCITO- und 8.12(c) zeigt die der GROMOS-Simulationen. Diese Korrelationsfunktionen beschreiben die tumbling motion der molekularen Achse, da sie nach Gleichung 8.34 lediglich durch $D_\perp$ charakterisiert sind. Die logarithmierten und mit dem Faktor $1/(L(L+1))$ skalierten Korrelationsfunktionen C_0^1 und C_0^2 sollten für gleiche Temperaturen identisch sein. Man erkennt, daß dies, insbesondere für $t > 300$ ps, nicht zutrifft. Die Korrelationsfunktion C_0^2 bei T=410 K scheint gegen einen asymptotischen Wert $\neq 0$ zu laufen. Da diese Funkion den schnellsten Abfall von allen berechneten Funktionen C_m^L mit m=0 zeigt, ist nicht auszuschließen, daß auch die anderen Funktionen einem endlichen Grenzwert zustreben oder zumindestens nicht monoexponentiell zerfallen. Das weist auf die Ungültigkeit des Debyeschen Rotationsdiffusionsmodells für Zeiten oberhalb von 300 ps hin. In einer MD-Studie von McBride et al. am Flüssigkristall (5,5-BBCO) (4,4'-di-n-Pentyl-Bibicyclo[2,2,2]Octan) [61] ist ein ähnliches Verhalten in der isotropen Phase bei 400 K beobachtet worden. Für Zeiten $t \geq 200$ ps fächern die Kurven $\ln C_0^L/(L(L+1)), L = 1, \ldots, 4$ auf. In der bei 300 K simulierten *nematischen* Phase sind die entsprechenden Kurven im berechneten Zeitintervall von 800 ps jedoch deckungsgleich. Die Autoren schließen daraus, daß das zugrundeliegende Modell auf dieser Zeitskala gut arbeitet, sie spekulieren allerdings, daß die tumbling motion in der nematischen Phase durch große, jedoch unregelmäßige Sprünge der Orientierung stark beeinflußt wird. Da in der nematischen Phase der Zerfall der Korrelationsfunktionen jedoch extrem langsam verläuft, laßt sich diese Vermutung nicht weiter stützen.



(a) 330 K – 370 K MOSCITO



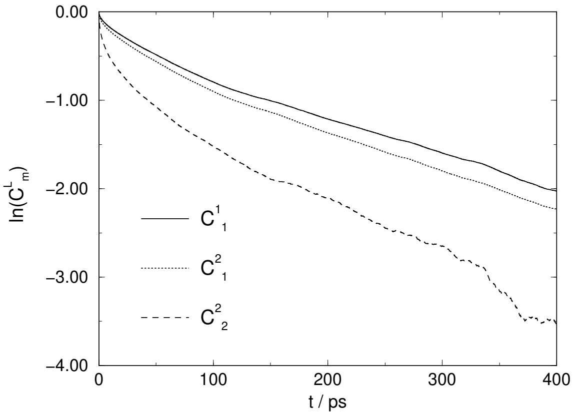
(b) 390 K – 410 K MOSCITO



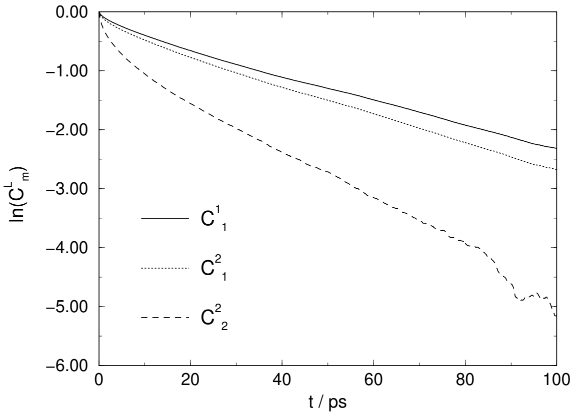
(c) 330 K GROMOS

Abbildung 8.12: Korrelationsfunktionen C^L_0 der isotropen Phase von 5PCH. Die Daten sind logarithmiert und mit 1/(L(L+1)) skaliert.

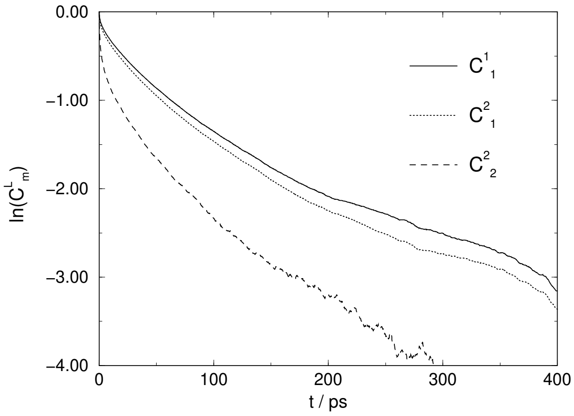
Unter Zugrundelegung von Gleichung 8.34 sind für die isotropen MOSCITO-Simulationen im Bereich des monoexponentiellen Abfalls die Diffusionskoeffizienten $D_\perp$ (tumbling) und $D_\parallel$ (spinning) berechnet worden. Zu diesem Zweck wurde



(a) 330 K MOSCITO



(b) 390 K MOSCITO



(c) 330 K GROMOS

Abbildung 8.13: Korrelationsfunktionen C^L_m, $m \neq 0$ der isotropen Phase von 5PCH bei 330 K bzw. 390 K.

diesen Daten eine Funktion der Form

$$f_1(t) = A\exp(-t/b) \tag{8.35}$$

angepaßt. Die für diese Anpassung jeweils berücksichtigten Zeitbereiche sind in Tabelle 8.12 aufgeführt.

Die Diffusionkoeffizienten ergeben sich damit

- für $m = 0$ zu

$$D_\perp = \frac{1}{b}\,\frac{1}{L(L+1)} \tag{8.36}$$

	Intervall/ps zur Anpassung von				
T/K	C_0^1	C_0^2	C_1^1	C_1^2	C_2^2
a) MOSCITO					
330	150 – 400	150 – 400	100 – 30	100 – 300	100 – 300
350	100 – 400	100 – 300	70 – 200	50 – 180	40 – 110
370	50 – 250	50 – 250	50 – 120	50 – 170	20 – 70
390	50 – 250	50 – 250	30 – 100	30 – 130	20 – 70
410	50 – 250	30 – 180	20 – 90	20 – 60	10 – 30
b) GROMOS					
330	100 – 400	100 – 400	150 – 300	150 – 300	100 – 200

Tabelle 8.12: Spezifizierung der Zeitintervalle, in denen eine Anpassung der Funktion in Gleichung 8.35 angegebenen Exponentialfunktion an die Daten durchgeführt wurde.

- für $L = 1, m = 1$ zu

$$D_{\|} = \frac{1}{b} - D_{\perp} \tag{8.37}$$

- für $L = 2, m = 1$ zu

$$D_{\|} = \frac{1}{b} - 5D_{\perp} \tag{8.38}$$

- für $L = 2, m = 2$ zu

$$D_{\|} = \left(\frac{1}{b} - 2D_{\perp}\right)\frac{1}{4} \tag{8.39}$$

Nach der Bestimmung von $D_{\perp}$ aus den Korrelationsfunktionen mit $m = 0$ stehen somit drei Gleichungen zur Verfügung, um $D_{\|}$ zu berechnen. Es handelt sich also um ein überbestimmtes Gleichungssystem, mit dem sich ein zusätzlicher Konsistenzcheck ergibt. Die so berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 8.13 aufgelistet. Trotz des Auffächerns der Kurven für $m = 0$ erhält man in etwa jeweils die gleichen Diffusionskoeffizienten $D_{\perp}$. Man erkennt jedoch, daß die aus den Korrelationsfunktionen mit $m \neq 0$ berechneten Diffusionskoeffizienten $D_{\perp}$ für $m = 2$

T / K	$D_\perp$ aus C_0^1 in $10^8 s^{-1}$	$D_\perp$ aus C_0^2 in $10^8 s^{-1}$	$\overline{D}_\perp$ in $10^8 s^{-1}$
a) MOSCITO			
330	1.90	1.76	1.83
350	3.48	3.44	3.46
370	5.75	5.51	5.63
390	6.90	6.46	6.68
410	13.4	12.2	12.8
b) GROMOS			
330	1.57	1.42	1.50

T / K	$D_\parallel$ aus C_1^1 in $10^8 s^{-1}$	$D_\parallel$ aus C_1^2 in $10^8 s^{-1}$	$D_\parallel$ aus C_2^2 in $10^8 s^{-1}$	$\overline{D}_\parallel$ in $10^8 s^{-1}$	$\overline{D}_\parallel / D_\perp$
a) MOSCITO					
330	37.5	42.6	19.6	33.2	18.1
350	86.8	83.2	38.5	69.5	20.1
370	118.5	110.5	57.2	95.4	16.9
390	195.7	196.1	97.1	163.0	24.4
410	306.7	300.3	149.3	252.1	19.7
b) GROMOS					
330	47.7	50.1	21.5	39.8	26.5

Tabelle 8.13: Rotatorische Diffusionskoeffizienten der isotropen Phase

deutlich von den Werten für $m = 1$ abweichen. Das weist darauf hin, daß das Debyesche Rotations-Diffusions-Modell die Umorientierung parallel zur Molekülachse nicht korrekt widergibt. Für die weitere Analyse werden trotzdem die gemittelten Diffusionskoeffizienten zugrunde gelegt. Die Rotation der 5PCH-Moleküle ist deutlich anisotrop mit einer um einen Faktor von etwa 20 schnelleren Rotation parallel zur Molekülachse als orthogonal zu dieser (Tabelle 8.13 unten, rechte Spalte).

Legt man die arithmetisch gemittelten Diffusionskoeffizienten $D_\perp$ und $D_\|$ zugrunde, so ergibt sich annähernd ein Arrhenius-Verhalten (siehe Abbildungen 8.14).

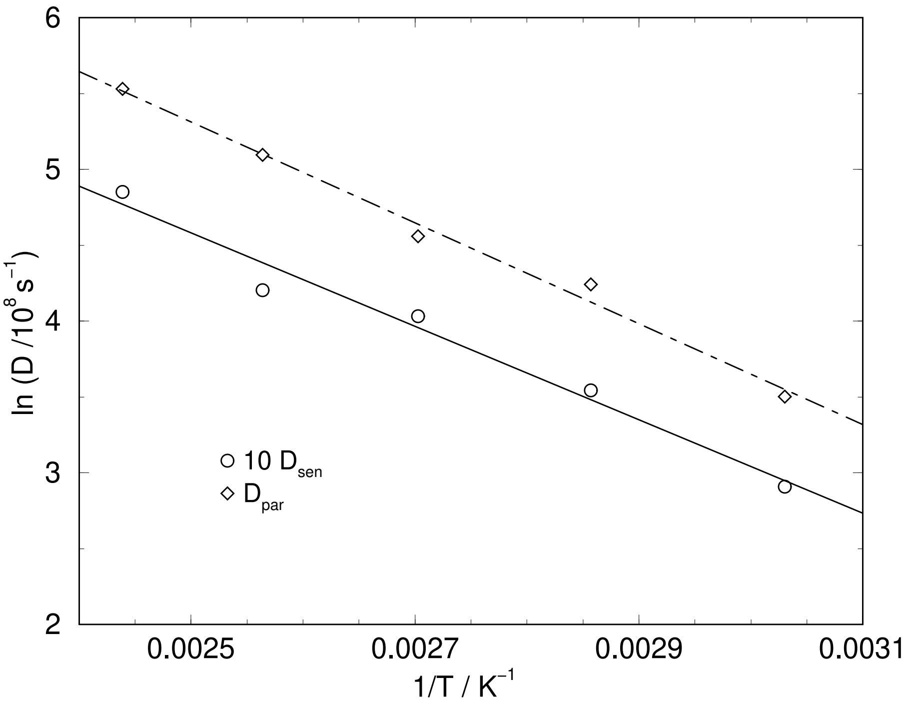
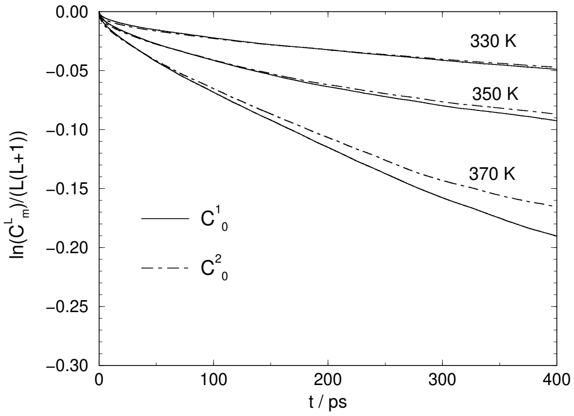
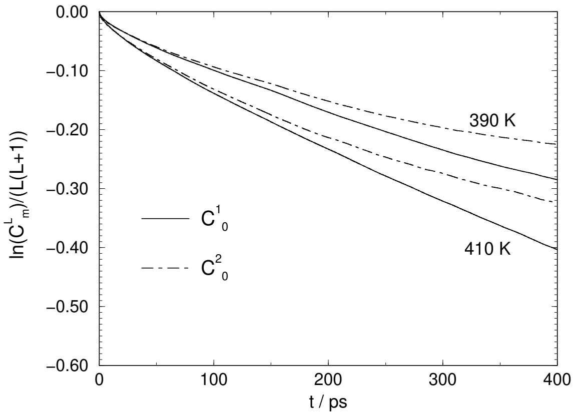


Abbildung 8.14: Arrhenius-Plot der rotatorischen Diffusionskoeffizienten der isotropen Phase der MOSCITO-Simulationen. Die durchgezogenen Linien geben den Fit wider.

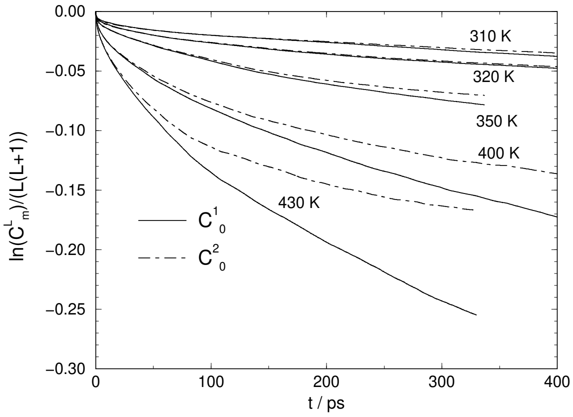
In der hier vorgestellten Arbeit ist das in der Arbeit von McBride et al. [61] beschriebene Verhalten der nematischen Phasen nicht zu beobachten. Wie man an Abbildung 8.15 erkennt, in der die Ergebnisse der simulierten nematischen Phasen (8.15(a) und 8.15(b): MOSCITO; 8.15(c): GROMOS) gezeigt werden, sind die logarithmierten und skalierten Korrelationsfunktionen für m=0 selbst im betrachteten Zeitintervall von 400 ps nicht deckungsgleich. Weiterhin fällt beim Vergleich der isotropen GROMOS- und MOSCITO-Phasen die Ähnlichkeit der Verläufe der C_0^L auf, während diese Korrelationsfunktionen in den nematischen Phasen der GROMOS-Simulationen deutlich langsamer zerfallen als in denen der MOSCITO-Simulationen. Die Korrelationsfunktionen der GROMOS-Simulationen mit $m \neq 0$ zerfallen alle schneller als die entsprechen Funktionen der MOSCITO-Simulationen.



(a) 330 K – 370 K MOSCITO

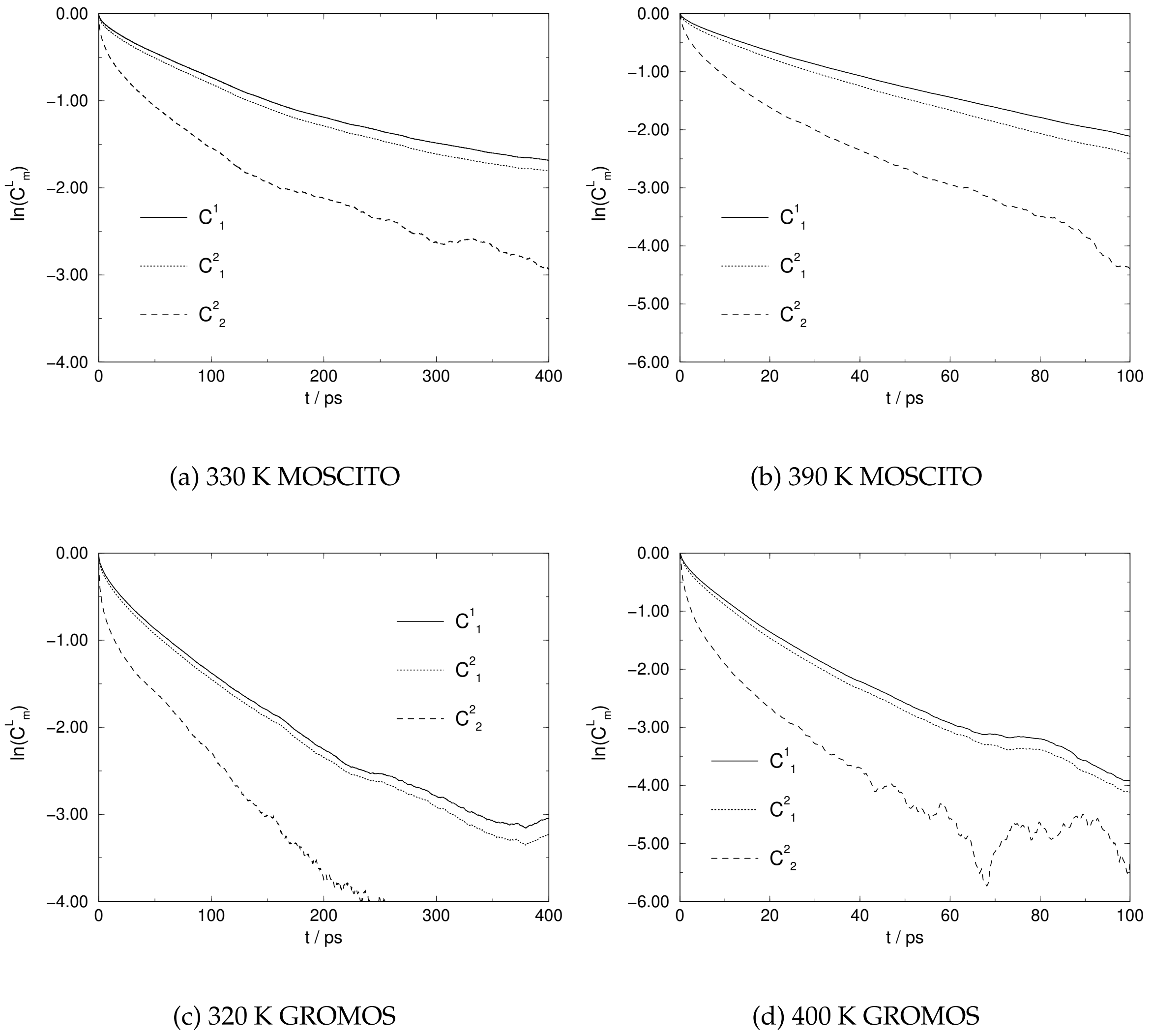


(b) 390 K – 410 K MOSCITO



(c) 310 K – 400 K GROMOS

Abbildung 8.15: Korrelationsfunktionen C_0^L der *nematischen* Phase von 5PCH. Die Daten sind logarithmiert und mit 1/(L(L+1)) skaliert.



(a) 330 K MOSCITO

(b) 390 K MOSCITO

(c) 320 K GROMOS

(d) 400 K GROMOS

Abbildung 8.16: Korrelationsfunktionen C^L_m, $m \neq 0$ der nematischen Phase von 5PCH bei 330 K und 390 K (MOSCITO) bzw. 320 K und 400 K (GROMOS).

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden nematische und isotrope Phasen der flüssigkristallinen Substanz 4-(trans-4'-Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (5PCH) über einen weiten Temperaturbereich molekulardynamisch simuliert. Zu diesem Zweck wurden temperaturabhängige Simulationsserien mit unterschiedlichen Simulationspaketen und Simulationsmethoden durchgeführt (MOSCITO und GROMOS). Ein methodischer Unterschied dieser beiden Serien lag in der Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkung. Während für die GROMOS-Simulationen ein Abschneideverfahren bezüglich der Schwerpunkte neutraler Ladungsgruppen angewendet wurde, wurde in den MOSCITO-Simulationen zur Behandlung dieser Wechselwirkungen die Ewald-Summationstechnik benutzt. Weiterhin lagen beiden Simulationsserien unterschiedliche Kraftfelder zugrunde. In den GROMOS-Simulationen wurden lediglich die schweren Atome des 5PCH-Moleküls explizit als Wechselwirkungszentren berücksichtigt (UA-Modell). Für dieses Molekülmodell wurden, abgesehen von Partialladungen, die Standardkraftfeldparameter des GROMOS-Programmpaketes übernommen. Die Ladungen wurden durch Anpassungen an das quantenmechanisch mittels HF/6-31G* berechnete elektrostatische Potential in der Umgebung eines freien Moleküls gewonnen. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Qualität des Fits erheblich verbessert werden kann, wenn im Benzol- und im Cyclohexan-Ring auch die Wasserstoffatome als explizite Kraftfeldzentren berücksichtigt werden. In den MOSCITO-Simulationen wurde daher dieses verbesserte Ladungsmodell benutzt. Weiterhin wurden für die MOSCITO-Simulationen auch einige Torsionspotentiale den quantenmechanischen Rechnungen angepaßt.

Beiden Simulationsserien ist gemeinsam, daß die Phasenübergangstemperatur vom nematischen Flüssigkristall zur isotropen Flüssigkeit nicht bestimmt werden kann. Die simulierten nematischen Phasen liegen bei Temperaturen oberhalb der experimentellen Phasenübergangstemperatur in einem metastabilen Zustand vor, der auf der für Simulationen typischen Zeitskala von etwa einer ns kein Verschwinden des Ordnungsparameters erkennen läßt. Dabei hatten die nematischen Phasen der GROMOS-Simulationen durchweg höhere Ordnungsparameter als die MOSCITO-

Simulationen bei entsprechenden Temperaturen, d.h. sie waren stabiler. Die lokale Struktur ist hier allerdings equilibriert und ermöglicht eine detaillierte Untersuchung. Es zeigt sich, daß es sowohl in der nematischen als auch in der isotropen Phase zu einer bevorzugten Ausbildung antiparalleler Dimere kommt. Für die Bildung dieser Assoziate ist die elektrostatische Wechselwirkung von entscheidendem Einfluß. Hier lag auch der wesentliche strukturelle Unterschied der beiden Simulationsserien. In den GROMOS-Simulationen sind diese Dimere sehr viel ausgeprägter als in den MOSCITO-Simulationen, was auf die unzureichende Parametrisierung des Coulomb-Anteils der Wechselwirkungsfunktion zurückzuführen ist. Es konnte gezeigt werden, daß die ausgebildeten Dimere und damit auch die elektrostatische Wechselwirkung essentiell für die Stabilität der Mesophase sind, worin wohl auch der Grund für die erhöhte Stabilität der nematischen Phasen der GROMOS-Simulationen liegt. Die molekulardynamische Untersuchung weiterer mesogener Substanzen mit im Vergleich zu 5PCH verschiedenen Ladungsverteilungen, jedoch ähnlicher Struktur kann hier in Zukunft weitere Erkenntnisse liefern.

Die Dynamik dieser beiden Systeme unterscheidet sich nicht wesentlich. Die translatorische Diffusion entspricht in beiden Modellen den Experimenten, soweit experimentelle Daten vorliegen. Ein erstaunliches Phänomen zeigt sich beim Vergleich experimentell bestimmter Dipol-Dipol-Relaxationszeiten der C–H-Bindungen in der Alkyl-Kette mit den Ergebnissen der Simulation. Obwohl die Torsionspotentiale innerhalb der Pentyl-Kette in beiden Simulationen stark voneinander abweichen, erhält man in etwa die gleichen Umorientierungskorrelationszeiten. Diese liegen durchweg oberhalb der experimentellen Ergebnisse. An dieser Stelle sind in Zukunft sicherlich weitere Verfeinerungen des Molekülmodells durchzuführen, um zu einer Verbesserung des Umorientierungsverhaltens zu gelangen.

Literaturverzeichnis

[1] F. Reinitzer, *Monatshefte der Chemie*, **9**, 421, (1888).

[2] O. Lehmann, *Z. Physikal. Chem.*, **4**, 462, (1889).

[3] P. De Gennes und J. Proust. *The Physics of Liquid Crystals*. International series of monographs in physics 83. Oxford University Press, New York, 2. Ausgabe, (1993).

[4] H. Stegemeyer. *Liquid Crystals*. Topics in physical chemistry Vol. 3. Steinkopf, Darmstadt, Springer, New York, (1994).

[5] D. Demus, J. W. Goodby und G. W. Gray, Editorial. *Physical Properties of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim, (1999).

[6] W. L. McMillan, "Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals", *Phys. Rev. A*, **4**, 1238, (1971).

[7] G. W. Gray und S. M. Kelly, "Liquid crystals for twisted nematic display devices", *J. Mater. Chem.*, **9**, 2037, (1999).

[8] M. Schadt, "Liquid crystal materials and liquid crystal displays", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 305, (1997).

[9] K. J. Toyne. "Liquid Crystal Behaviour in Relation to Molecular Structure". In G. W. Gray, Editor, *Thermotropic Liquid Crystals*, Band 22 aus *Critical Reports on Applied Chemistry*, 28–63. John Wiley & Sons, (1987).

[10] S. J. Picken, W. F. van Gunsteren, P. T. van Duijnen und W. H. de Jeu, "A molecular dynamics study of the nematic phase of 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl", *Liq. Cryst.*, **6**, 357, (1989).

[11] M. R. Wilson und M. 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).

[12] A. Komolkin, A. Laaksonen und A. Maliniak, "Molecular dynamics simulation of a nematic liquid crystal", *J. Chem. Phys.*, **101**, 4103, (1994).

[13] A. Komolkin und A. Maliniak, “Local structure in anisotropic systems determined by molecular dynamics simulation. Application to a nematic liquid crystal”, *Molec. Phys.*, **84**, 1227, (1995).

[14] S. Hauptmann, T. Mosell, S. Reiling und J. Brickmann, “Molecular dynamics simulations of the bulk phases of 4-cyano-4’-n-pentyloxybiphenyl”, *Chem. Phys.*, **208**, 57, (1996).

[15] G. Krömer, D. Paschek und A. Geiger, “Molecular dynamics simulation study of isotropic and nematic PCH-5”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **97**, 1188, (1993).

[16] G. Krömer. *Molekulardynamische Simulationsrechnungen zur Struktur und Dynamik der flüssigkritallinen Substanz 4-(trans-4’-Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (PCH5)*. Dissertation, Universität Dortmund, (1995).

[17] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computersimulation of Liquids*. Oxford Science Publications, (1989).

[18] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola und J. R. Haak, “Molecular Dynamics with coupling to an external bath”, *J. Cem. Phys.*, **81**, 3684, (1984).

[19] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti und H. J. C. Berendsen, “Numerical integration of the cartesian equations of motions of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes”, *J. Comp. Phys.*, **23**, 327, (1977).

[20] “IUPAC-IUB Commision on biochemical nomenclature. Abbreviations and symbols for the description of the conformation of polypeptide chains.”, *Biochemistry*, **9**, 3471, (1970).

[21] D. Paschek. *Performing Molecular Dynamics Simulations with MOSCITO — A User’s Guide: Version 3.8.* Universität Dortmund, (1999).

[22] W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberger, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott und I. G. Tironi. *Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide*. BIOMOS b.v., Zürich, Groningen; Hochschulverlag AG der ETH Zürich, (1996).

[23] P. P. Ewald, “Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale”, *Ann. Phys.*, **64**, 253, (1921).

[24] B. A. Luty, I. G. Tironi und W. F. van Gunsteren, “Lattice–sum methods for calculating electrostatic interactions in molecular simulations”, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3014, (1995).

[25] T. A. Darden, D. York und L. Pedersen, “Particle mesh Ewald: An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089, (1993).

[26] U. Essmann, 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).

[27] S. Nosé und M. L. Klein, "Constant pressure molecular dynamics for molecular systems", *Mol. Phys.*, **50**, 1055, (1983).

[28] J. Alejandre, D. J. Tildesley und G. Chapela, "Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water", *J. Chem. Phys.*, **102**, 4574, (1995).

[29] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc. Mineola, N. Y., (1996). Republication of the 1982 edition.

[30] I. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 4. Ausgabe, (1991).

[31] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618, (1934).

[32] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople. *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley, New York, (1986).

[33] C. C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69, (1951).

[34] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257, (1972).

[35] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Bikley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees und J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second row elements", *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654, (1982).

[36] P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 217, (1972).

[37] S. Y. Yakovenko, A. A. Muravski, G. Krömer und A. Geiger, "Molecular orientational motion in PCH5: computer simulations and models", *Mol. Phys.*, **86**, 1099, (1995).

[38] D. A. Dunmur und A. E. Tomes, "Molecular properties of pentyl-cyano mesogens having different core structures", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **97**, 241, (1983).

[39] S. Sen, K. Kali, S. K. Roy und S. B. Roy, "Refractive indices and dielectric studies of three phenylcyclohexane liquid crystals in the nematic phase", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **126**, 269, (1985).

[40] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan und M. Karplus, "CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization and dynamics calculations", *J. Comp. Chem.*, **4**, 187, (1983).

[41] L. Nilsson und M. Karplus, "Empirical energy functions for energy minimization and dynamics of nucleic acids", *J. Comp. Chem.*, **7**, 591, (1986).

[42] A. J. Stone und M. Alderton, "Distibuted multipole analysis methods and applications", *Mol. Phys*, **56**, 1047, (1985).

[43] U. C. Singh und P. Kollman, "An approach to computing electrostatic charges for molecules", *J. Comp. Chem.*, **5**, 129, (1983).

[44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. N. W. Gill, M. W. Wang, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, K. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Roghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Dofrees, J. Baker, J. J. P. Stewart und J. A. Pople. *Gaussian 92 (Revision A)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (1992).

[45] C. I. Bayly, 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**, 10269, (1993).

[46] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford Univesity Press, Oxford, 3. Ausgabe, (1986).

[47] F. Schmauder. Private Mitteilung.

[48] Molecular Simulation, Waltham, Massachusetts. *Quanta 3.3.1*.

[49] B. Smit, S. Karaborni und J. I. Siepmann, "Computer simulations of vapor–liquid phase equilibria of n–alkanes", *J. Chem. Phys.*, **102**, 2126, (1995).

[50] M. J. Frisch, 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, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, 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,*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[51] D. A. Pearlma, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham, D. M. Ferguson, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner und P. A. Kollman. *Amber 4.1*. University of California, San Francisco.

[52] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gouls, K. M. M. Jr., D. M. Fergueson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell und P. A. Kollman, "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179, (1995).

[53] C. Zannoni. "On the description of ordering in liquid crystals". In G. R. Luckhurst und C. A. Veracini, Editorial, *The molecular dynamics of liquid crystals*, Band 431 aus *Nato Asi series*, Kapitel 2. Kluwer Academic Publishers, (1989).

[54] R. Eppenga und D. Frenkel, "Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard plates", *Molec. Phys.*, **52**, 1303, (1984).

[55] W. M. R., "Determination of order parameters in realistic atom-based models of liquid crystal systems", *J. Mol. Liq.*, **68**, 23, (1996).

[56] S. Y. Yakovenko, A. A. Minko, G. Krömer und A. Geiger, "Static and dynamic molecular properties of real and simulated PCH5", *Liq. Crys.*, **17**, 127, (1994).

[57] R. Seeliger, H. Haspeklo und F. Noack, "Raman studies of $\langle P_2 \rangle$ and $\langle P_4 \rangle$ of some homologue nematic liquid crystals with small optical anisotropy", *Mol. Phys.*, **49**, 1039, (1983).

[58] G. Kiefer und G. Bauer, "Molecular biaxiality in nematic liquid crystals as studied by infrared dichroism", *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **174**, 101, (1989).

[59] T. E. Faber, "A continuum theory of disorder in nematic liquid crystals. I", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **353**, 247, (1977).

[60] I. Ono und S. Kondo, "A computational approach to the structure of 4-alkoxy-4'-cyanobipheyl in nematic mesophase", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 633, (1993).

[61] C. McBride, M. R. Wilson und J. A. K. Howard, "Molecular dynamics simulations of liquid crystal phases using atomistic potentials", *Mol. Phys.*, **93**, 955, (1998).

[62] A. L. Tsykalo und A. D. Bagmet, "Molecular dynamics study of the nematic liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **46**, 111, (1978).

[63] M. K. Chalam, K. E. Gubbins, E. de Miguel und L. F. Rull, "A molecular Simulation of a liquid-crystal model: Bulk and confined fluid", *Molec. Sim.*, **7**, 357, (1991).

[64] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, W. E. Palke und D. J. Tildesley, "Computer simulation studies on the dependence on the density of the orientational order in nematic liquid crystals", *Liq. Cryst.*, **11**, 519, (1992).

[65] J. G. Gay und B. J. Berne, "Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential", *J. Chem. Phys.*, **74**, 3316, (1981).

[66] C. B. Frech, B. M. Fung und M. Schadt, "Orientational ordering of 4-substituted phenylcyclohexanes studied by carbon-13 two-dimensional N.M.R.", *Liq. Cryst.*, **3**, 713, (1988).

[67] P. Foster und B. M. Fung, "Chain ordering in cyanobiphenyls ans cyanocylohexanes", *J. Chem. Soc., Fraraday Trans. 2*, **84**, 1083, (1988).

[68] M. A. Bates und G. R. Luckhurst. "Computer simulation of liquid crystal phases formed by Gay-Berne mesogens". In M. P. Mingos, Editor, *Liquid Crystals 1*, Band 94 aus *Structure and Bonding*, 66. Springer Verlag Berlin Heidelberg, (1999).

[69] M. A. Bates und G. R. Luckhurst, "Computer simulation studies of anisotropic systems. XXX. The phase behaviour and structure of a Gay-Berne mesogen", *J. Chem. Phys.*, **110**, 7087, (1999).

[70] M. Houssa, A. Oualid und L. F. Rull, "Reaction field and Ewald summation study of mesophase formation in dipolar Gay-Berne model", *Mol. Phys.*, **94**, 439, (1998).

[71] J. A. Barker und R. O. Watts, "Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models", *Mol. Phys.*, **26**, 789, (1973).

[72] A. Gil-Villegas, G. Jackson und S. C. McGrother, "Computer simulation of dipolar liquid crystals", *J. Mol. Liq.*, **76**, 171, (1998).

[73] K. Satoh, S. Mita und S. Kondo, "Monte Carlo simulations on mesophase formation using dipolar Gay-Berne model", *Liq. Cryst.*, **20**, 757, (1996).

[74] C. J. Adam, S. J. Clark, G. J. Ackland und J. Crain, "Conformation-dependent dipoles of liquid crystal molecules and fragments from first principles", *Phys. Rev.*, **E 55**, 5641, (1997).

[75] F. Eikelschulte, S. Y. Yakovenko, D. Paschek und A. Geiger, "Electrostatic properties of cyano containing mesogens", *Liq. Cryst.*, (2000). Zur Veröffentlichung angenommen.

[76] A. J. Leadbetter, R. M. Richardson und C. N. Collins, "The structure of a number of nematogens", *J. Physique Colloq.*, **36**, C1–37, (1975).

[77] A. J. Leadbetter, J. C. Frosct und J. P. Gaughan, "The structure of smectic A phases compunds with cyano end groups", *J. Physique*, **40**, 375, (1979).

[78] M. Holz. Private Mitteilung.

[79] F. Noack, "NMR studies of self-diffusion in some homologous nematic liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **113**, 247, (1984).

[80] J. O. Mager. *NMR-Messungen der anisotropen Selbst-Diffusion in nematischen Flüssigkristallen mit einem verbesserten Pulsgradienten-Verfahren*. Dissertation, Universiät Stuttgart, (1993).

[81] G. J. Krüger, "Diffusion in thermotropic liquid crystals", *Phys. Rep.*, **82**, 229, (1982).

[82] R. Ludwig. "Molecular dynamics in the liquid crystal 5PCH". unveröffentlichte Resultate.

[83] H. Hutton, E. Bock, E. Tomchuk und R. Y. Dong, "High resolution carbon-13 spin-lattice relaxation study of the nematogen p-methoxybenzylidene–p-n-butylaniline", *J. Chem. Phys.*, **68**, 940, (1978).

[84] J. S. Lewis, E. Tomchuk, H. M. Hutton und E. Bock, "^{13}C chemical shifts and spin-lattice relaxation in the nematic liquid crystal 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl", *J. Chem. Phys.*, **78**, 632, (1983).

[85] R. G. Gordon, "Correlation functions for molecular motions", *Adv. Magn. Res.*, **3**, 1, (1973).

[86] T. D. Alger, S. W. Collins und D. M. Grant, "Carbon-13 relaxation time measurments in formic acid", *J. Chem. Phys.*, **54**, 2920, (1971).

[87] R. M. Lyndon-Bell und A. J. Stone, "Reorientational correlation functions, quaternions and Wigner Rotation Matrices", *Molec. Simulation*, **3**, 271, (1989).

[88] A. Messiah. *Quantenmechanik Band 2*. Walter de Gruyter & Co, Berlin, (1990).

[89] D. Paschek. "Berechnung von Neutronenspektren aus MD-Simulationsdaten von isotropem 4-(trans-4Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (PCH-5)". Diplomarbeit, Universität Dortmund, Physikalische Chemie 2a, (1992).

[90] B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, "Benzene ring distortion by one substituent: microwave determination of the complete structure of benzonitrile", *J. Chem. Phys.*, **37**, 2027, (1962).

[91] K. P. Gueu, E. Megnassan und A. Proutiere, "Dipole moments of 4-n alkyl-4'-cyanobiphenyl molecules (from 0CB to 12CB) measurment in four solvents and theoretical calculations", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **132**, 303, (1986).

[92] A. Nath, P. Mandal und S. Paul, "Determination of molecular properties of some polar mesogenic compounds", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **281**, 57, (1996).

A Kraftfeldparameter

A.1 Die GROMOS-Simulationen

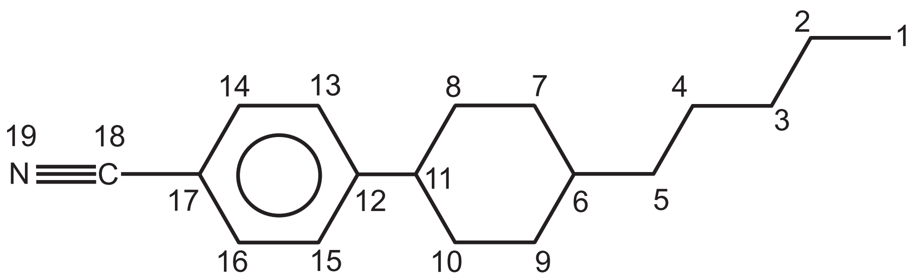


Abbildung A.1: Numerierung der Atome.

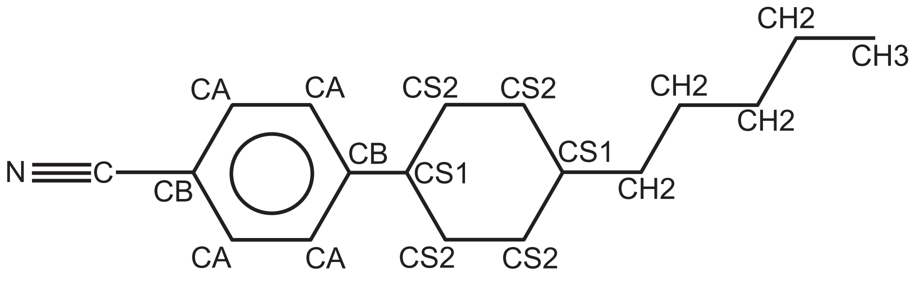


Abbildung A.2: Definition der Wechselwirkungstypen.

Atom-Nr.	WW-Typ	Partialladungen q_i/e
1	CH_3	0.00
2	CH_2	0.00
3	CH_2	0.00
4	CH_2	0.00
5	CH_2	0.00
6	CS1	0.20
7	CS2	-0.10
8	CS2	-0.10
9	CS2	-0.10
10	CS2	-0.10
11	CS1	0.20
12	CB	0.17
13	CA	-0.10
14	CA	0.10
15	CA	-0.10
16	CA	0.10
17	CB	-0.10
18	C	0.58
19	N	-0.65
Dipolmoment / Debye		5.01

Tabelle A.1: Partialladungen der Gromos-Simulationen. Die Nummerierung und die Bezeichnungen der Wechselwirkungstypen beziehen sich auf die Abbildungen A.1 bzw. A.2. Die zu neutralen Ladungsgruppen zusammengefaßten Molekülfragmente sind durch horizontale Linien gekennzeichnet.

WW-Typ	$m_i/(\text{g mol}^{-1})$	$\sigma_{ii}/\text{Å}$	ϵ_{ii}/K
N	14.01	2.98	104.7
C	12.01	3.36	48.8
CB	12.01	3.36	48.8
CA	13.02	3.74	60.4
CS1	13.02	4.23	65.4
CS2	13.01	3.96	50.8
CH2	14.03	3.96	71.0
CH3	15.04	3.79	90.1

Tabelle A.2: Lennard-Jones-Parameter für Atome des gleichen Typs.

WW-Paar $\lambda\kappa$	$\sigma_{\lambda\kappa}/\text{Å}$	$\epsilon_{\lambda\kappa}/\text{K}$
N–CA	3.18	107.5
C–CA	3.18	107.7
CB–CB	3.36	48.8
CA–CA	3.39	110.3
CA–CS1	3.34	86.9
CA–CS2	3.39	101.9
CB–CS2	3.39	101.9
CS1–CS1	3.30	68.5
CS2–CS2	3.39	94.2
CS2–CH2	3.39	94.2
CH2–CH2	3.39	94.2
CH2–CH3	3.42	105.1

Tabelle A.3: Modifizierte 1-4-Lennard-Jones-Parameter für intramolekulare 1–4-Wechselwirkung.

WW-Paar $\lambda\kappa$	$r^0_{M\lambda\kappa}/\text{Å}$	$k^r_{M\lambda\kappa}/(\text{kJ mol}^{-1})$
N–C	1.33	4184.0
C–CB	1.53	3347.2
CB–CA	1.39	4184.0
CA–CA	1.39	4184.0
CB–CS1	1.53	3347.2
CS1–CS2	1.53	3347.2
CS2–CS2	1.53	3347.2
CS1–CH2	1.53	2510.4
CH2–CH2	1.53	3347.2
CH2–CH3	1.53	3347.2

Tabelle A.4: Parameter für Bindungslängenpotentiale.

WW-Tripel $\lambda\kappa\sigma$	$k^a_{M\lambda\kappa\sigma}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$	$\Theta^a_{M\lambda\kappa\sigma}/\text{Grad}$
N–C–CB	501.8	180.0
C–CB–CA	418.2	120.0
CB–CA–CA	418.2	120.0
CB–CS1–CS2	250.9	109.5
CS1–CS2–CS2	250.9	109.5
CS1–CH2–CH2	460.0	111.0
CH2–CH2–CH2	460.0	111.0
CH2–CH2–CH3	460.0	111.0

Tabelle A.5: Parameter für Bindungswinkelpotentiale.

WW-Quadrupel $\lambda\kappa\sigma\rho$	$k^{d}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}rad^{-2}})$	$\Phi^{0}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/\mathrm{Grad}$
CB–CA–CA–CB	167.3	0.0
CA–CA–CB–CA	167.3	0.0
C–CB–CA–N	167.3	0.0
CB–C–CA–CA	167.3	0.0

Tabelle A.6: Parameter für die harmonischen Diederwinkelpotentiale.

WW-Quadrupel $\lambda\kappa\sigma\rho$	n	$k^{n}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$\Phi^{n}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/\mathrm{Grad}$
CA–CB–CS1–CS1	6	0.42	0.0
CB)–CS1–CS2–CS2	3	5.86	0.0
CS2–CS1–CS2–CS2	3	5.86	0.0
CS1–CS2–CS2–CS1	3	5.86	0.0
CS2–CS2–CS1–CH2	3	5.86	0.0
CS2–CS2–CS2–CH2	3	5.86	0.0
CS2–CS1–CH2–CH2	3	5.86	0.0
CH2–CH2–CH2–CH2	3	5.86	0.0
CS1–CH2–CH2–CH2	3	5.86	0.0
CH2–CH2–CH2–CH3	3	5.86	0.0

Tabelle A.7: Parameter für Diederwinkelpotentiale.

A.2 Die MOSCITO-Simulationen

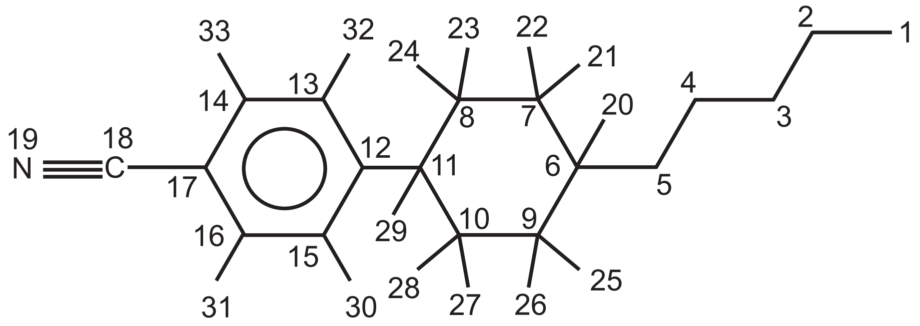


Abbildung A.3: Numerierung der Kraftzentren.

Atom-Nr.	WW-Typ	Partialladungen q_i/e
1	CH3	-0.017
2	CH2	0.012
3	CH2	0.022
4	CH2	-0.006
5	CH2	-0.032
6	CT_b	0.067
7,9	CT_a	-0.025
8,10	CT_a	-0.032
11	CT_c	0.055
12	C6R	-0.005
13,15	C6R	-0.160
14,16	C6R	-0.138
17	C6R	-0.004
18	CY	0.334
19	N	-0.464
20	HA_b	0.004
21,22,25,26	HA_b	0.007
23,24,27,28	HA_b	0.016
29	HA_b	0.036
30,32	HA_a	0.141
31,33	HA_a	0.167

Tabelle A.8: Partialladungen sowie die Definiton der Wechselwirkungstypen des kombinierten UA-AA-5PCH-Modells.

WW-Typ	Atom-Nr.	$m_i/(\mathrm{g\,mol^{-1}})$	$\sigma_{ii}/\mathrm{Å}$	ϵ_{ii}/K
CH3	1	15.035	3.93	114.0
CH2	2,3,4,5	14.027	3.93	47.0
CT_a	7,8,9,10	12.011	3.21	45.4
CT_b	6	12.011	3.21	45.4
CT_c	11	12.011	3.21	45.4
C6R	12-17	12.011	3.63	25.2
CY	18	12.011	3.74	15.1
N	19	14.007	3.26	45.3
HA_a	30-33	1.008	2.37	21.1
HA_b	20-29	1.008	2.37	21.1

Tabelle A.9: Lennard-Jones-Parameter.

WW-Paar $\lambda\kappa$	$\sigma_{\lambda\kappa}/\mathrm{Å}$	$\epsilon_{\lambda\kappa}/\mathrm{K}$
HA_b–HA_b,HA_a–HA_a	2.37	10.6
HA_b–CH2	2.74	23.1
(CT_a,CT_b,CT_c)–(HA_a,HA_b)	2.74	23.1
(CT_a,CT_b)–CH2	3.11	50.3
(CT_a,CT_b,CT_c)–(CT_a,CT_b,CT_c)	3.11	50.3
CY–HA_a	3.06	8.93
C6R–HA_a	2.74	23.1
(N,C6R)–C6R	3.02	50.3
C6R–CT_a	3.12	50.3

Tabelle A.10: Modifizierte Lennard-Jones-Parameter der intramolekularen 1–4-Wechselwirkung.

WW-Paar $\lambda\kappa$	$r^0_{M\lambda\kappa}/\text{Å}$	$k^r_{M\lambda\kappa}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{Å}^{-2})$
(CH3,CH2)–CH2	1.530	2242.6
(CH2,CT_a,b,c)–(CT_a,b,c)	1.529	2242.6
C6R–C6R	1.383	3681.9
C6R–CY	1.434	2970.6
CY–N	1.160	10041.6
(CT_a,b,c)–HA_b	1.090	2845.1
C6R–HA_a	1.080	3096.2

Tabelle A.11: Parameter für die Bindungslängenpotentiale.

WW-Tripel $\lambda\kappa\sigma$	$k^a_{M\lambda\kappa\sigma}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$	$\Theta^a_{M\lambda\kappa\sigma}/\text{Grad}$
(CH3,CH2)–CH2–CH2	519.6	113.0
CH2–CH2–CT_b	519.6	115.0
CH2–CT_b–CT_a	488.3	111.0
CT_c–CT_a–CT_a	488.3	111.5
CT_b–CT_a–CT_a	488.3	112.5
CT_a–CT_c–CT_a	488.3	110.1
CT_a–CT_c–C6R	585.8	112.5
CT_c–C6R–C6R	585.8	121.0
C6R–C6R–C6R	585.8	120.0
C6R–C6R–CY	753.1	120.0
C6R–CY–N	502.1	180.0
HA_b–CT_a–(CT_a,b,c)	313.8	109.4
HA_b–CT_b–(CT_a,CH2)	331.8	107.7
HA_b–CT_c–CT_a	313.8	107.2
HA_b–CT_c–C6R	334.7	107.0
HA_b–C6R–C6R	259.4	120.0

Tabelle A.12: Parameter für Bindungswinkelpotentiale.

WW-Quadrupel $\lambda\kappa\sigma\rho$	$k^{d}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}rad^{-2}})$	$\Phi^{0}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/\mathrm{Grad}$
C6R–C6R–C6R–C6R	125.52	0.0
C6R–C6R–HA_a–C6R	627.6	0.0
C6R–C6R–C6R–CY	753.1	0.0
C6R–C6R–C6R–CT_c	1087.8	0.0

Tabelle A.13: Parameter für die harmonischen Diederwinkelpotentiale. Man beachte, daß die vier den Diederwinkel definierenden Atome nicht durch Bindungen verknüpft sein müssen.

WW-Quadrupel $\lambda\kappa\sigma\rho$	n	$k^{n}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$\Phi^{n}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}/\mathrm{Grad}$
C6R–C6R–C6R–C6R	2	11.715	180.0
C6R–C6R–C6R–(CT_c,CY)	2	12.970	180.0
HA_a–C6R–C6R–C6R	2	12.552	180.0
HA_a–C6R–C6R–CT_c	2	12.970	180.0
HA_a–C6R–C6R–HA_a	2	10.460	180.0
HA_a–C6R–C6R–CY	2	12.970	180.0
CT_x–CT_x–CT_x–(CT_x,CH2)	1	2.929	0.0
Y–CT_x–CT_x–X	3	0.628	0.0
(CT_b,CH2)–CH2–			
–CH2–(CH2,CH3)	1	1.477	0.0
	2	-0.284	180.0
	3	3.289	0.0

Tabelle A.14: Parameter für die Diederwinkelpotentiale, die nach Gleichung 2.31 entwickelt wurden. CT_x steht für CT_a, CT_b oder CT_c, X bzw. Y sind Variablen für alle Wechselwirkungstypen mit Ausnahme der Kombination X = Y = CT_x

$\lambda\kappa\sigma\rho$	n	$k^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in Grad	$k^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in Grad
13–12–11–10	1	0.0055	0.0	-0.0016	90.0
	2	0.1488	0.0	-0.2806	90.0
	3	-0.0333	0.0	-0.0082	90.0
	4	-0.0625	0.0	-0.1180	90.0
	5	-0.0314	0.0	0.0363	90.0
	6	-0.0501	0.0	0.0065	90.0
13–12–11–8	1	0.0055	235.0	-0.0016	325.0
	2	0.1488	110.0	-0.2806	200.0
	3	-0.0333	345.0	-0.0082	75.0
	4	-0.0625	220.0	-0.1180	310.0
	5	-0.0314	95.0	0.0363	185.0
	6	-0.0501	330.0	0.0065	60.0
15–12–11–10	1	0.0055	0.0	-0.0016	90.0
	2	0.1488	0.0	-0.2806	90.0
	3	-0.0333	0.0	-0.0082	90.0
	4	-0.0625	0.0	-0.1180	90.0
	5	-0.0314	0.0	0.0363	90.0
	6	-0.0501	0.0	0.0065	90.0
15–12–11–8	1	0.0055	235.0	-0.0016	325.0
	2	0.1488	110.0	-0.2806	200.0
	3	-0.0333	345.0	-0.0082	75.0
	4	-0.0625	220.0	-0.1180	310.0
	5	-0.0314	95.0	0.0363	185.0
	6	-0.0501	330.0	0.0065	60.0

Tabelle A.15: Parameter für die Torsion der beiden Ringe. Die Parametrisierung erfolgte nach der modifizierten Gleichung 5.7. Wegen der unterschiedlichen Phasenwinkel, die durch verschiedene Wechselwirkungsquadrupel $\lambda\kappa\sigma\rho$ bestimmt sind, erfolgt die Angabe nicht über die Wechselwirkungstypen.

$\lambda\kappa\sigma\rho$	n	$k^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,c}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in Grad	$k^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in kJ mol^{-1}	$\Phi^{n,s}_{M\lambda\kappa\sigma\rho}$ in Grad
7–6–5–4	1	1.1467	0.0	-1.2730	90.0
	2	0.3667	0.0	0.1693	90.0
	3	3.8752	0.0	-0.4625	90.0
	4	0.0006	0.0	-0.2226	90.0
	5	0.1374	0.0	0.2182	90.0
	6	0.2679	0.0	-0.0668	90.0
9–6–5–4	1	1.1467	123.30	-1.2730	213.30
	2	0.3667	246.60	0.1693	336.60
	3	3.8752	9.90	-0.4625	99.90
	4	0.0006	133.20	-0.2226	223.20
	5	0.1374	256.49	0.2182	346.49
	6	0.2679	19.79	-0.0668	109.79

Tabelle A.16: Parameter für die Torsion der Pentylkette um die Bindung zum Cyclohexyl. Die Parametrisierung entspricht der in Tabelle A.15

B Boxparameter der Simulationen

B.1 GROMOS

Temperatur / K	Boxabmessung / nm in Richtung			Volumen /nm^3
	x	y	z	
300	2.94	4.73	6.81	94.49
310	2.91	4.75	6.84	94.78
320	2.85	4.81	6.94	95.24
350	2.90	4.96	6.79	97.82
370	2.96	4.95	6.81	99.84
400	2.86	5.08	7.02	102.27
430	2.91	4.94	7.34	105.32
330	3.05	7.13	4.47	97.17

Tabelle B.1: Mittlere Abmessungen der Simulationsbox der GROMOS-Simulationsserie. Die letzte Zeile bezieht sich auf eine isotrope Phase

B.2 MOSCITO

Temperatur / K	Boxabmessung / nm in Richtung			Volumen /nm^3
	x	y	z	
nematisch				
330	2.95	4.99	6.02	88.43
350	2.76	4.79	6.80	90.06
370	3.20	4.88	5.89	91.98
390	3.36	5.07	5.51	93.76
410	3.28	5.05	5.75	95.39
isotrop				
330	2.94	6.98	4.40	90.14
350	2.94	7.01	4.42	91.30
370	2.96	7.05	4.44	92.73
390	2.98	7.08	4.46	93.91
410	2.99	7.12	4.49	95.69

Tabelle B.2: Mittlere Abmessungen der Simulationsboxen der GROMOS-Simulationsserie

C Ergebnisse quantenchemischer Rechnnungen

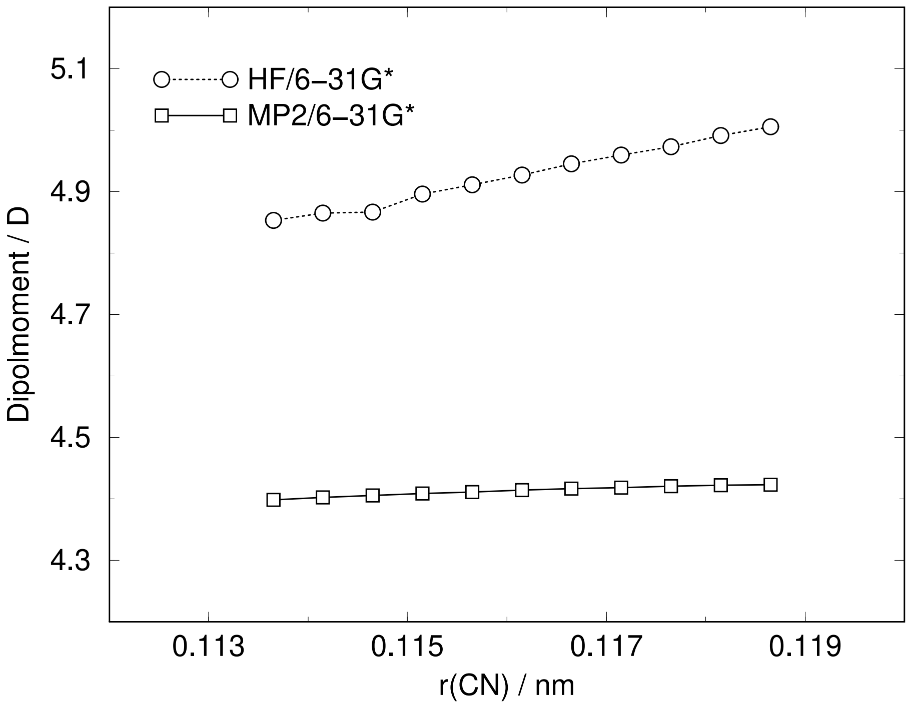


Abbildung C.1: Abhängigkeit des Dipolmomentes von Benzonitril von der Lange der Cyano-Bindung (berechnet mit HF/6-31G* und MP2/6-31G*). Bei diesen Rechnungen wurde die Cyanobindung variiert, während der Rest des Moleküls in der optimierten HF/6-31G* bzw. MP2/6-31G* fixiert war.

Methode	Basissatz	r_{CN}	r_{CC}	r_{CC}^{benz}	$\measuredangle$ CCC
Exp		115.9	144.5	139.1	118.75
HF	STO-3G	115.7	146.3	139.5	120.02
HF	3-21G	114.0	142.9	138.9	119.95
HF	6-31G*	113.7	144.5	139.1	119.78
MP2	6-31G*	118.4	143.6	140.3	119.70
MP2	6-31+G*	118.5	143.7	140.5	119.68

Tabelle C.1: Einige Geometrie-Parameter von Benzonitril, die mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen berechnet wurden. In der ersten Zeile sind experimentelle Daten aus [90] angegeben. r_{CN} ist die Bindungslänge der Cyanogruppe, r_{CC} ist die C–C-Bindungslänge zwischen Kohlenstoffatomen der Cyanogruppe und des Phenyls, r_{CC}^{benz} ist die C–C-Länge im Phenyl neben der Cyanogruppe und r_{CC}^{benz} ist der C–C–C-Winkel neben der Cyano-Gruppe. Die Längen sind in pm und Winkel in Grad gegeben.

Methode	Basissatz	Dipol-Moment
Exp		4.3
HF	STO-3G	3.64
HF	3-21G	4.54
HF	6-31G*	4.84
HF	6-31+G*	4.93
HF	6-311G**	4.83
MP2	6-31G*	4.42
MP2	6-31+G*	4.57
MP2	6-31G*	4.40

Tabelle C.2: Dipol-Momente von Benzonitril, die an der mit verschiedenen Methoden optimierten Struktur berechnet wurden. Die erste Zeile enthält den experimentellen Wert [32]. In der letzten Zeile ist das mittels MP2/6-31G* an der HF/6-31G* optimierten Struktur berechnete Dipol-Moment angegeben.

Substanz	HF//HF	MP2//HF	MP2//MP2	Exp
1OCB	5.50	5.00	–	–
2OCB	5.64	5.16	–	–
3OCB	5.74	5.27	–	–
4OCB	5.79	5.32	–	–
5OCB	5.86	–	–	–
0CB	5.45	4.91	4.97	4.51 [91]
1CB	5.90	5.35	5.42	4.94 [91]
2CB	5.88	5.34	5.39	5.01 [91]
3CB	5.90	5.37	–	4.93 [91]
4CB	5.97	5.44	–	5.00 [91]
5CB	5.98	5.43	–	4.77 [38] – 4.92 [91]
0PCH	5.66	5.14	5.17	–
1PCH	5.63	5.12	5.16	–
2PCH	5.70	5.19	–	–
3PCH	5.69	5.19	–	4.98 [39]
4PCH	5.73	5.23	–	–
5PCH	5.72	–	–	4.14 [38] – 4.27 [39]
0CCH	4.77	4.42	4.43	–
1CCH	4.72	4.39	–	–
2CCH	4.78	4.44	–	–
3CCH	4.74	4.41	–	–
4CCH	4.79	–	–	–
5CCH	4.76	–	–	3.60 [38] – 3.83 [92]
1BCO	5.77	5.26	–	–
2BCO	5.85	–	–	–
3BCO	5.84	–	–	–
5BCO	5.87	–	–	4.08 [38]

Tabelle C.3: Dipolmomente in Debye verschiedener Mesogene mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge (angegeben ist jeweils: Methode der Dipolmoment-Berechnung//Methode der Geometrieoptimierung jeweils mit 6-31G*).