

# Entwicklung und Anwendung einer simulationsbasierten Methode zur Untersuchung der molekularen Orientierungsverteilung in Flüssigkristallen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Frank Jenz

aus Filderstadt

Hauptberichter:

Prof. Dr. Frank Gießelmann

Mitberichter:

Prof. Dr. Johannes Kästner

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2017

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2017



Für meine Großmutter

ELFRIEDE STOLL (+2017)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster und zugleich wichtigster Dank gebührt meiner Familie: Meinen Eltern, Marga und Günther Jenz, meinem Bruder Holger Jenz und meiner Großmutter Elfriede Stoll, die mich zu jeder Zeit bedingungslos unterstützt und zu mir gehalten haben.

Prof. Dr. Frank Gießelmann danke ich für die Möglichkeit und das Vertrauen, ein neues Forschungsgebiet über Computersimulationen von Flüssigkristallen in der Arbeitsgruppe aufbauen zu können und in diesem spannenden Bereich meine Dissertation anfertigen zu dürfen. Auch möchte ich mich für seine offene und konstruktive Art und für die hilfreichen Diskussionen und Hinweise zu Form und Inhalt dieser Arbeit bedanken.

Prof. Dr. Johannes Kästner danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Sabine Laschat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Stefan Jagiella und Dr. Nadia Kapernaum danke ich für konstruktive Diskussionen über meine Arbeit im Detail oder im Ganzen, für die vielen nützlichen Hinweise und Erklärungen zum Ablauf einer Promotion. Dr. Stefan Jagiella danke ich außerdem für die enorme Hilfe beim Einrichten und Administrieren der genutzten Rechner und Großrechner. Dr. Stefan Jagiella, Dr. Nadia Kapernaum, Christian Häge und Marc Harjung für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Prof. Matthew Glaser, Prof. Joseph MacLennan, Prof. Noel Clark und den restlichen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Clark gilt mein Dank für die nützlichen Diskussionen über meine Forschungsergebnisse und den angenehmen Aufenthalt an der University of Colorado in Boulder. Außerdem danke ich Dr. Jan Porada für die nette und zuvorkommende Unterstützung während dieser Zeit.

Prof. Mikhail Osipov von der University of Strathclyde, Glasgow für die fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit und den zahlreichen nützlichen Gesprächen über die Theorie der Flüssigkristalle.

Meinem Bachelorstudenten Manuel Koidis für die gute Zusammenarbeit. Außerdem Christian Häge für die vielen spannenden Diskussionen und Gespräche sowie der Fortführung meiner Arbeit.

Ein herzlicher Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Gießelmann für die tolle Arbeitsatmosphäre, die vielen fachlichen und allgemeinen Gespräche und Diskussionen, insbesondere Dr. Andreas Bogner, Dr. Johanna Bruckner, Sonja Dieterich, Clarissa Dietrich, Dr. Nadia Kapernaum, Christian Häge, Marc Harjung, Dr. Stefan Jagiella, Friederike Knecht, Carsten Müller, Dr. Dorothee Nonnenmacher, Dr. Jan Porada, Dr. Alberto Sánchez-Castillo, Christian Schlick, Dr. Florian Schörg, Dr. Peter Staffeld und Iris Wurzbach.

Meinen Freunden für die entspannte Zeit außerhalb der Universität und den vielen herzlichen Diskussionen über Gott und die Welt.

Die vorliegende Dissertation wurde in den Jahren 2012 bis 2017 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt. Teile der Arbeit entstanden aus der Bearbeitung des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der National Science Foundation (NSF) geförderten Gemeinschaftsprojekts „Materials World Network“ (GI 243/6, DMR-1008300, DMR-0820579, DMR-1420736). Über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden zwei Publikationen verfasst:

- „Reliability of Orientational Order Parameters Determined from Two-dimensional X-ray Diffraction Patterns: A Simulation Study“  
F. Jenz, S. Jagiella, M. A. Glaser und F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **17** (2016), 1568.
- „Orientational distribution functions and order parameters in “de Vries”-type smectics: A simulation study“  
F. Jenz, M. A. Osipov, S. Jagiella und F. Giesselmann, *J.Chem.Phys.* **145** (2016), 134901.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Entwicklung und Anwendung einer simulationsbasierten Methode zur Untersuchung der molekularen Orientierungsverteilung in Flüssigkristallen“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 28. September 2017

---

(Frank Jenz)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnisse</b>	<b>I</b>
Inhaltsverzeichnis . . . . .	I
Abkürzungen und Symbole . . . . .	IV
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.0.1 Der flüssigkristalline Zustand . . . . .	1
1.0.2 Orientierungsordnung . . . . .	3
1.0.3 Translationsordnung . . . . .	7
1.0.4 Flüssigkristalle vom „de Vries“-Typ . . . . .	9
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>13</b>
<b>3 Theoretische und experimentelle Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1 Computersimulation stäbchenförmiger Partikel . . . . .	15
3.1.1 Monte Carlo-Methode . . . . .	15
3.1.2 Molekulardynamik . . . . .	16
3.1.3 Velocity-Verlet Algorithmus . . . . .	18
3.1.4 Reduzierte Größen . . . . .	19
3.1.5 Gay-Berne-Potential . . . . .	20
3.1.6 Simulationen bei konstanter Temperatur . . . . .	22
3.1.7 Potential-Begrenzung (Cutoff) . . . . .	23
3.1.8 Periodische Randbedingungen . . . . .	23
3.1.9 Quaternionen . . . . .	24

3.1.10	Orientierungsordnungsparameter stäbchenförmiger Partikel . . . . .	27
3.1.11	Translationsordnungsparameter stäbchenförmiger Teilchen . . . . .	27
3.2	Röntgenstreuung . . . . .	28
3.2.1	Grundlagen Röntgenstreuung . . . . .	28
3.2.2	Röntgenstreuung an Flüssigkristallen . . . . .	31
3.2.3	Eindimensionale Diffraktogramme mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) . . . . .	33
3.2.4	Zweidimensionale Diffraktogramme mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) . . . . .	34
3.2.5	Ordnungsparameter $S_2$ und $S_4$ mittels 2D Röntgenstreuung (Methode von Davidson <i>et al.</i> ) . . . . .	35
3.2.6	Landau-Theorie zu Phasenübergängen . . . . .	39
3.2.7	McMillan-Theorie . . . . .	39
3.2.8	Translationsordnungsparameter $\Sigma$ mittels Röntgenstreuung (Extrapolationsmethode) . . . . .	41
3.3	Untersuchte Substanzen . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
4.1	Methodenentwicklung . . . . .	45
4.1.1	Simulation flüssigkristalliner Phasen . . . . .	45
4.1.2	Berechnung von 2D-Diffraktogrammen aus Simulationsdaten . . . . .	47
4.2	Simulationen und berechnete 2D-Diffraktogramme . . . . .	56
4.2.1	Durchgeführte Simulationen . . . . .	56
4.2.2	2D-Diffraktogramme . . . . .	58
4.2.3	Temperaturabhängigkeit von Orientierungs- und Translationsordnungsparametern . . . . .	63
4.2.4	Diskussion . . . . .	66
4.3	Orientierungsordnungsparameter . . . . .	69
4.4	Translationsordnungsparameter . . . . .	72
4.4.1	Translationsordnungsparameter aus Simulationsdaten . . . . .	74
4.4.2	Translationsordnungsparameter 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB) . . . . .	81

4.4.3	Diskussion . . . . .	86
4.5	SmA-Phasen vom „De Vries“-Typ . . . . .	89
4.5.1	Generierung von SmA-Phasen mit definierter Orientierungsverteilung . . . . .	89
4.5.2	Berechnete 2D Diffraktogramme . . . . .	91
4.5.3	Orientierungsverteilungsfunktion aus 2D Diffraktogrammen . . . . .	95
4.5.4	Genauigkeit Ordnungsparameter $S_4$ nach Davidson <i>et al.</i> . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Computerprogramm <i>FTMol</i></b>	<b>111</b>
<b>B</b>	<b>Beispiel-Steuerskript für <i>FTMol</i></b>	<b>117</b>



# Abkürzungen und Symbole

<b>Kürzel</b>	<b>Bedeutung</b>
$\mathbf{a}_k$	Beschleunigungsvektor von Teilchen $k$
$A$	Substanzspezifischer Wechselwirkungsparameter Maier-Saupe-Theorie
Cryst.	Kristalline Phase
$d$	Smektische Schichtdicke
$E$	Energie
$E^*$	reduzierte Energie
$f(\beta)$	Orientierungsverteilungsfunktion
$\mathbf{f}_k$	Kraftvektor von Teilchen $k$
$\mathbf{f}^*$	reduzierter Kraftvektor
$f(\mathbf{q})$	Formfaktor
$F(\mathbf{q})$	Strukturfaktor
$g(\mathbf{r})$	Paarkorrelationsfunktion
$h(\beta)$	Wahrscheinlichkeitsfunktion der Neigungswinkel $\beta$
Iso.	Isotrope Phase
$I(\mathbf{q})$	Streuintensität in Richtung $\mathbf{q}$
$I(\chi)$	Streuintensität in Richtung $\chi$
$I_0$	auf $T = 0$ K extrapolierte Intensität
$k_1$	Formanisotropie Gay-Berne-Potential
$k_2$	Energieanisotropie Gay-Berne-Potential
$k_B$	Boltzmann-Konstante

<b>Kürzel</b>	<b>Bedeutung</b>
$\mathbf{k}$	Wellenvektor einfallender Strahl
$\mathbf{k}'$	Wellenvektor gebeugter Strahl
$\hat{\mathbf{k}}$	Schichtnormale
$l^*$	reduzierte Länge
$L_{\text{eff}}$	effektive Moleküllänge
$L_i$	Länge Molekül $i$
$\mathcal{L}$	Lagrange-Funktion
$m_N$	Nematischer Wechselwirkungsparameter
$m$	Masse
$m_k$	Masse von Teilchen $k$
$\mathbf{M}^*$	reduzierter Drehmomentvektor
MC	Monte-Carlo Simulationsmethode
MD	Molekulardynamik Simulationsmethode
$\hat{\mathbf{n}}$	Direktor einer flüssigkristallinen Phase
N	nematische Phase
$N$	Teilchenzahl
$p$	Druck
$p^*$	reduzierter Druck
$P_n$	$n$ -tes Legendre-Polynom
$q$	Betrag des Streuvektors
$\mathbf{q}$	Streuvektor
$\mathbf{q}_k$	generalisierte Koordinaten von Teilchen $k$
$\mathcal{Q}$	Quaternion
$Q_{\alpha\beta}$	Ordnungstensor
$r_a$	Länge des aromatischen Kerns eines Moleküls
$r$	Abstand zweier Teilchen
$\mathbf{r}_{ij}$	Abstandsvektor zweier Teilchen
$\mathbf{r}$	Positionsvektor
$r_{\text{cut}}^*$	Potentialbegrenzung (Cutoff)
$S_2$	Orientierungsordnungsparameter

<b>Kürzel</b>	<b>Bedeutung</b>
SmA	smektisch A-Phase
$t$	Zeit
$t^*$	reduzierte Zeit
$T$	Temperatur
$T^*$	reduzierte Temperatur
$\hat{\mathbf{u}}_k$	Richtungseinheitsvektor von Teilchen $k$
$U_i$	Potentialfunktion von Teilchen $i$
$\mathbf{v}_k$	Geschwindigkeitsvektor von Teilchen $k$
$V$	potentielle Energie
$V^*$	reduzierte potentielle Energie
$V_p$	Streuvolumen
$\mathbf{x}$	Positionsvektor
$\mathbf{y}$	Positionsvektor
$z$	Koordinate eines Teilchens entlang $\hat{\mathbf{k}}$
$z_B$	Boltzmann-Faktor
$Z$	Orientierungszustandssumme
$2\theta$	Beugungswinkel
$\alpha$	Wechselwirkungsstärke McMillan-Theorie
$\beta$	Neigungswinkel eines Moleküls zum Direktor $\hat{\mathbf{n}}$
$\beta_{\text{avg}}$	Mittlerer Neigungswinkel
$\gamma$	Exponent Methode von Kapernaum und Gießelmann
$\Gamma$	Reibungsstärke Langevin-Thermostat
$\delta$	Kronecker-Delta
$\epsilon_0$	fundamentale Energie
$\theta$	Makroskopischer Direktorneigungswinkel
$\theta_C$	Direktorneigungswinkel in der SmC-Phase
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda^*$	reduzierte Wellenlänge
$\rho(z)$	Dichteverteilung entlang $\hat{\mathbf{k}}$
$\sigma_0$	fundamentale Länge

**Kürzel    Bedeutung**

$\Sigma$         Translationsordnungsparameter

$\tau$         gemischter Ordnungsparameter

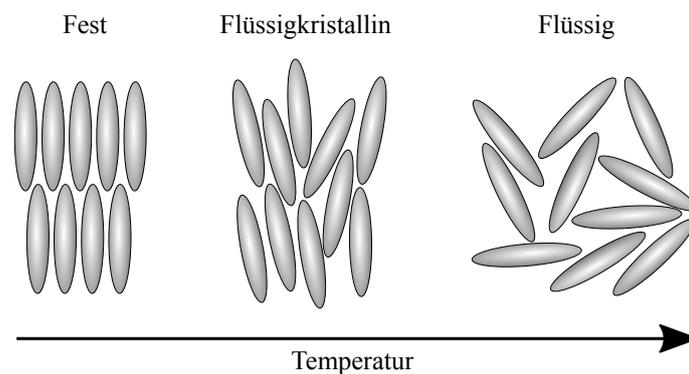
$\chi$         Azimuthwinkel 2D-Diffraktogramme

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.0.1 Der flüssigkristalline Zustand

Von „fließenden Kristallen“ sprach der Physiker Otto Lehmann 1888 erstmals, nachdem er die von Friedrich Reinitzer erhaltene Substanz mit dem Namen Cholesterylbenzoat selbst untersucht hatte [1,2]. Der Name wurde von Lehmann deshalb so gewählt, da Cholesterylbenzoat gleichzeitig Eigenschaften von Flüssigkeiten, nämlich die Fließfähigkeit, und von Kristallen, die optische Doppelbrechung, zeigte. Später wurde die Natur des bis dato ungewöhnlichen Verhaltens von Cholesterylbenzoat genauer erforscht. Ein neuer Aggregatzustand wurde entdeckt und als „flüssigkristallin“ bezeichnet. Dieser Zustand liegt, wie in Abbildung 1.1 gezeigt, zwischen fester und flüssiger Phase. Man erkann-



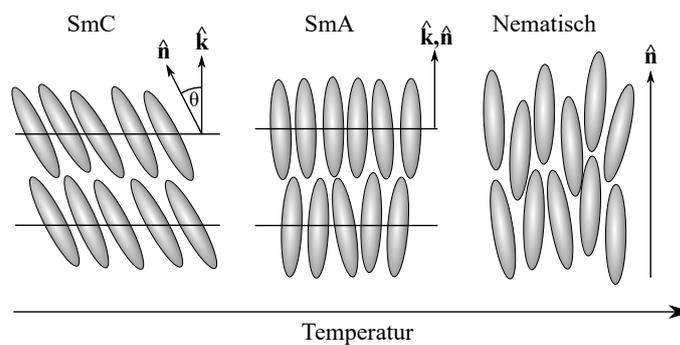
**Abbildung 1.1:** Die flüssigkristallinen Phasen liegen stets zwischen fester (kristalliner) und der isotropen (flüssigen) Phase.

te, dass nur Moleküle mit anisotroper Gestalt flüssigkristalline Phasen bilden. Moleküle solcher Art werden als Mesogene bezeichnet und werden in verschiedene Gruppen, ent-

sprechend ihrer Gestalt, eingeordnet. Cholesterylbenzoat selbst gehört zu den kalamitischen, das heißt stäbchenförmigen Mesogenen. Zwei weitere, prominente Gruppen von Mesogenen bilden diskotische (scheibenförmige) und bananenförmige Moleküle.

Weiterhin lassen sich flüssigkristalline Phasen in thermotrop und lyotrop einordnen. Bei thermotropen Flüssigkristallen wird kein Lösungsmittel zur Ausbildung der flüssigkristallinen Phase/n benötigt. Lyotrope Flüssigkristalle benötigen hingegen ein Lösungsmittel und können anisotrope Mizellen oder Lamellen bilden, die sich wie Flüssigkristallphasen ordnen.

Im Laufe der vergangenen 100 Jahre wurde eine ganze Reihe an flüssigkristallinen Phasen entdeckt. Abbildung 1.2 zeigt den prinzipiellen, molekularen Aufbau von drei häufig auftretenden Flüssigkristallphasen. Die nematische Phase (N), die - falls vorhan-



**Abbildung 1.2:** Dargestellt ist der prinzipielle Aufbau der drei fluiden flüssigkristallinen Phasen aus kalamitischen Mesogenen. Rechts: Die nematische Phase (N) deren Mesogene im Mittel entlang einer Vorzugsrichtung - dem Direktor  $\hat{n}$  - angeordnet sind. Mitte: In der smektisch A-Phase (SmA) sind die Mesogene zusätzlich entlang der Schichtnormalen  $\hat{k}$  angeordnet, welche parallel zum Direktor  $\hat{n}$  liegt. Links: Die smektisch C-Phase (SmC), deren Mesogene in Schichten wie die der SmA-Phase vorliegen, wobei jedoch die einzelnen Moleküle im Mittel um den Direktorneigungswinkel  $\theta$  geneigt sind. Dadurch liegt der Direktor nicht mehr parallel zur Schichtnormalen, sondern ist ebenfalls um  $\theta$  geneigt.

den - beim Abkühlen in der Regel direkt nach der isotropen (flüssigen) Phase auftritt, weist eine Orientierungsfernordnung der Moleküle auf. Die mittlere Orientierung der Mesogenlängsachsen wird durch den Direktor  $\hat{n}$  beschrieben. Die nematische Phase zeigt jedoch wie die isotrope Phase keine Positionsfernordnung der Mesogenswerpunkte, sondern nur eine Positionsnahordnung. Die Moleküle können frei diffundieren, was der Grund für die Fließfähigkeit eines Flüssigkristalls ist. Diese wichtige Eigenschaft wird durch das Wort „Flüssig“ im Namen von Flüssigkristallen verdeutlicht.

Die smektisch A-Phase (SmA) weist neben der Orientierungsfernordnung noch eine eindimensionale Positionsfernordnung auf, da sich die Mesogene in Schichten anordnen.

Senkrecht auf den Schichten steht die Schichtnormale  $\hat{\mathbf{k}}$ , die im Falle einer SmA-Phase parallel zum Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$  verläuft.

In der smektisch C-Phase (SmC) neigen sich die Mesogene im Mittel in eine bestimmte Richtung und es bildet sich ein globaler Direktorneigungswinkel  $\theta$  aus, wodurch der Direktor um eben diesen Winkel zur Schichtnormale  $\hat{\mathbf{k}}$  geneigt ist.

Die SmA- und die SmC-Phase zeigen eine Positionsfernordnung entlang der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$ , weshalb sie manchmal als „eindimensionale“ Kristalle bezeichnet werden. In den Schichten können die Mesogene wie in Flüssigkeiten frei diffundieren. Durch die eindimensionale Positionsfernordnung und das Fließvermögen in den Schichten kann der smektische Flüssigkristall gesichert und damit makroskopisch orientiert werden.

Neben nematischer, SmA- und SmC-Phase gibt es noch einige weitere Flüssigkristallphasen, wie die hexatischen Phasen smektisch B (SmB), smektisch F (SmF) und smektisch I (SmI) oder kolumnare Phasen, die aus Säulen diskotischer Mesogene aufgebaut sind, wobei die Säulen eine Vorzugsrichtung aufweisen und sich die Mesogene entlang der Säulenachse flüssigkeitsähnlich geordnet sind [3].

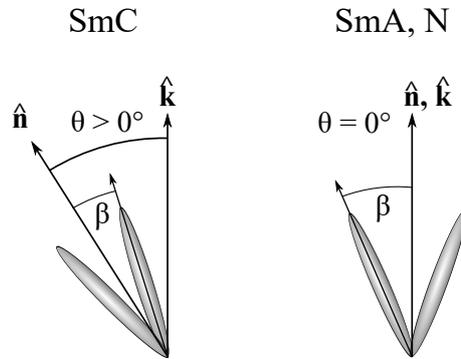
Alle flüssigkristallinen Phasen haben eine Orientierungsfernordnung die zur Anisotropie der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium führt. Das Licht breitet sich entlang des Direktors  $\hat{\mathbf{n}}$  mit einer anderen Geschwindigkeit als senkrecht zum Direktor aus. Dadurch sind Flüssigkristalle, wie „normale“ Kristalle, optisch anisotrop und zeigen Doppelbrechung. Dieser Effekt ist neben der Fließfähigkeit eine weitere wichtige Eigenschaft des flüssigkristallinen Aggregatzustandes.

## 1.0.2 Orientierungsordnung

### 1.0.2.1 Orientierungsverteilungsfunktion

Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, sind die Längsachsen der Mesogene in den flüssigkristallinen Phasen im Mittel entlang des Direktors  $\hat{\mathbf{n}}$  orientiert. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion bezüglich der Winkel  $\beta$ , ist die Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$  (ODF, engl.: Orientational distribution function). Abbildung 1.3 zeigt die Bedeutung des Winkels  $\beta$  für die N-, SmA- und die SmC-Phase.  $\beta$  ist der zeitlich fluktuierende Winkel der einzelnen Moleküle zum Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$ . Der Winkel  $\theta$  ist hingegen der makrosko-

pisch beobachtbare Direktorneigungswinkel in der SmC-Phase, der jedoch in der SmA- als auch in der N-Phase gleich Null ist.



**Abbildung 1.3:** Der Winkel  $\beta$  gibt die Neigung einzelner Moleküle um den Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$  an. Der makroskopisch beobachtbare Direktorneigungswinkel  $\theta$  ist nur in SmC-Phase größer Null.

Aus der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f(\beta)$  lässt sich die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $h(\beta)$  berechnen, die direkt die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Molekül mit dem Winkel  $\beta$  zum Direktor zu finden [4]:

$$h(\beta) = f(\beta) \sin(\beta). \quad (1.1)$$

### 1.0.2.2 Maier-Saupe-Theorie

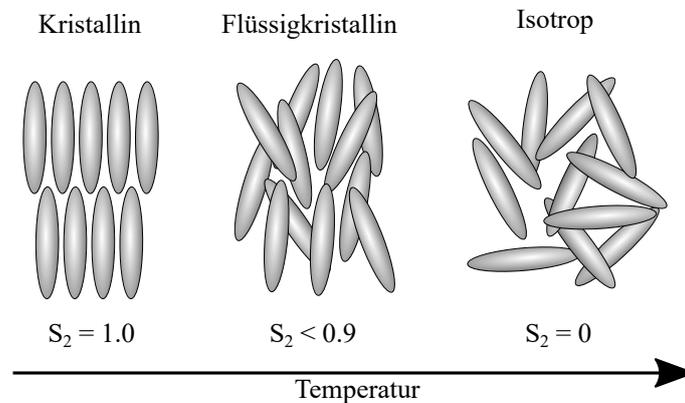
Maier und Saupe entwickelten für den nematischen Ordnungszustand eine Molekularfeldtheorie, um das auf ein Einzelmolekül wirkende Feld in einer nematischen Phase zu beschreiben. Außerdem konnten sie zeigen, dass der Phasenübergang Isotrop-Nematisch diskontinuierlich, das heißt mittels eines Phasenüberganges 1. Ordnung ablaufen muss. Für ein Molekül  $i$ , welches sich in einer nematischen Phase aufhält, ergibt sich nach Maier und Saupe folgendes Potential  $U_i$  [4–6]:

$$U_i(\beta_i, S_2) = -AS_2P_2(\cos \beta_i) = -AS_2 \left[ \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta_i - 1) \right]. \quad (1.2)$$

Der Parameter  $A$  ist ein substanzcharakteristischer Wechselwirkungsparameter. Der Parameter  $S_2$  ist der sogenannte Orientierungsordnungsparameter, wobei  $P_2(\cos \beta)$  das Legendre-Polynom zweiten Grades bezeichnet. Es gilt:

$$S_2 = \langle P_2(\cos \beta) \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) \right\rangle. \quad (1.3)$$

Abbildung 1.4 zeigt  $S_2$  für unterschiedliche Ordnungsgrade einer nematischen Phase. In einem Zustand höchster Orientierungsordnung, wie in einem Kristall bei 0 K, in dem



**Abbildung 1.4:** Links: In einer perfekten kristallinen Phase bei  $T = 0$  K wäre der Orientierungsordnungsparameter  $S_2 = 1.0$ . Mitte: Eine nematische Phase mit  $S_2 < 1.0$ , in der die Moleküle eine Vorzugsrichtung aufweisen. Rechts: Die isotrope Phase ohne Vorzugsrichtung der stäbchenförmigen Moleküle mit  $S_2 = 0$ .

alle Moleküle parallel zueinander orientiert sind, gilt  $S_2 = 1.0$ . Im Falle einer isotropen Phase, in der die Moleküle keinerlei Vorzugsrichtung aufweisen, gilt  $S_2 = 0$ . Real existierende, flüssigkristalline Phasen liegen häufig im Bereich  $0.4 \leq S_2 \leq 0.9$ . Die nematische Phase liegt typischerweise im Bereich  $0.4 \leq S_2 \leq 0.6$  und die SmA-/SmC-Phasen im Bereich  $0.6 \leq S_2 \leq 0.9$ . Für  $S_2 > 0.9$  werden praktisch nur kristalline Phasen gefunden. Der hypothetische Fall für  $S_2 = -\frac{1}{2}$ , in dem alle Moleküle einen Winkel von  $90^\circ$  zum Direktor aufweisen ( $\cos 90^\circ = 0$ ), wurde bisher noch nie beobachtet und ist thermodynamisch instabil [5].

Der Zusammenhang zwischen Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  und der Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$  wird durch folgende Gleichung deutlich:

$$S_2 = \langle P_2(\cos \beta) \rangle = \frac{\int_{\beta=0}^{90^\circ} P_2(\cos \beta) f(\beta) \sin \beta d\beta}{\int_{\beta=0}^{90^\circ} f(\beta) \sin \beta d\beta}. \quad (1.4)$$

Damit ist  $S_2$  ein Moment der Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$ .

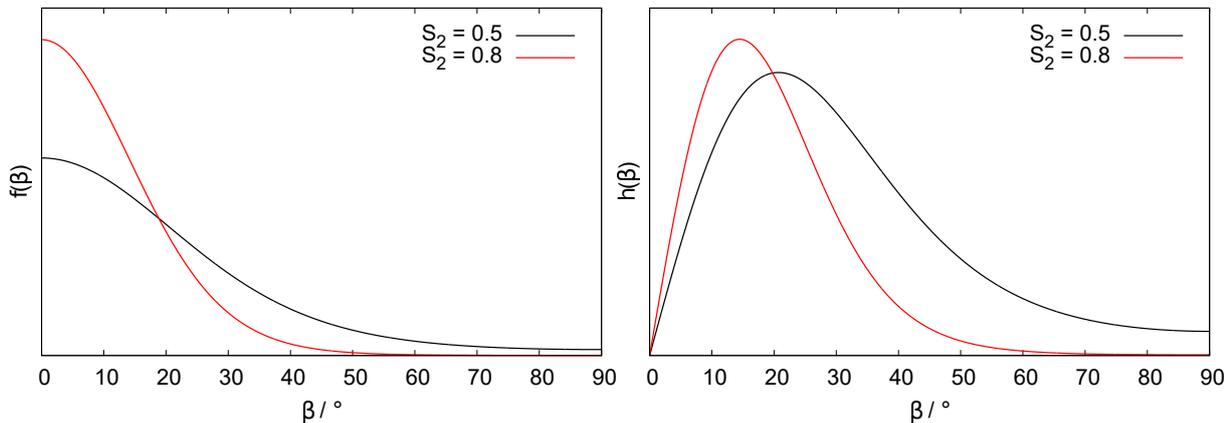
In der Maier-Saupe Theorie gilt für die ODF folgende Gleichung [4,7]:

$$f(\beta) = \frac{1}{Z} e^{m_N \cos^2 \beta}, \quad (1.5)$$

wobei  $m_N$  proportional zur Stärke der nematischen Wechselwirkung ist und  $Z$  die Zustandssumme der Orientierung:

$$Z = 4\pi \int_0^{90^\circ} e^{m_N \cos^2 \beta} d \cos \beta. \quad (1.6)$$

Abbildung 1.5 links zeigt beispielhaft zwei Orientierungsverteilungsfunktionen gemäß Gleichung 1.5 für  $S_2 = 0.5$  ( $m_N \approx 3.5$ ) und  $S_2 = 0.8$  ( $m_N \approx 8$ ). Rechts daneben



**Abbildung 1.5:** Links: Maier-Saupe Orientierungsverteilungsfunktionen  $f(\beta)$  für Orientierungsordnungsparameter  $S_2 = 0.5$  (schwarze Linie) und  $S_2 = 0.8$  (rote Linie). Rechts: Zugehörige Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $h(\beta) = f(\beta) \sin \beta$ , die direkt die Wahrscheinlichkeit angeben, ein Molekül mit dem Winkel  $\beta$  zum Direktor  $\hat{n}$  einer flüssigkristallinen Phase zu finden.

sind die Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $h(\beta) = f(\beta) \sin \beta$  abgebildet. Sie geben direkt die Wahrscheinlichkeit an, ein Molekül mit dem Winkel  $\beta$  zum Direktor zu finden. Anhand der Wahrscheinlichkeitsfunktion  $h(\beta)$  ist klar ersichtlich, dass für höhere Ordnungsgrade mehr Moleküle bei kleineren Winkeln  $\beta$  vorliegen. Außerdem gibt es bei kleineren Ordnungsgraden eine nicht zu vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit, Moleküle mit hohen Neigungswinkeln bis sogar  $90^\circ$  zum Direktor zu finden. Ein Molekül bei exakt  $0^\circ$  zum Direktor zu finden ist jedoch nahezu ausgeschlossen.

Experimentell kann der Orientierungsordnungsparameter mittels IR-Dichroismus [8,9], NMR [10, 11], Raman-Spektroskopie [12, 12], über optische Doppelbrechung [13]

oder Diamagnetismus [14] und mit den Methoden nach Leadbetter *et al.* oder Davidson *et al.* mittels Röntgenstreuung [15–19] gemessen werden.

### 1.0.3 Translationsordnung

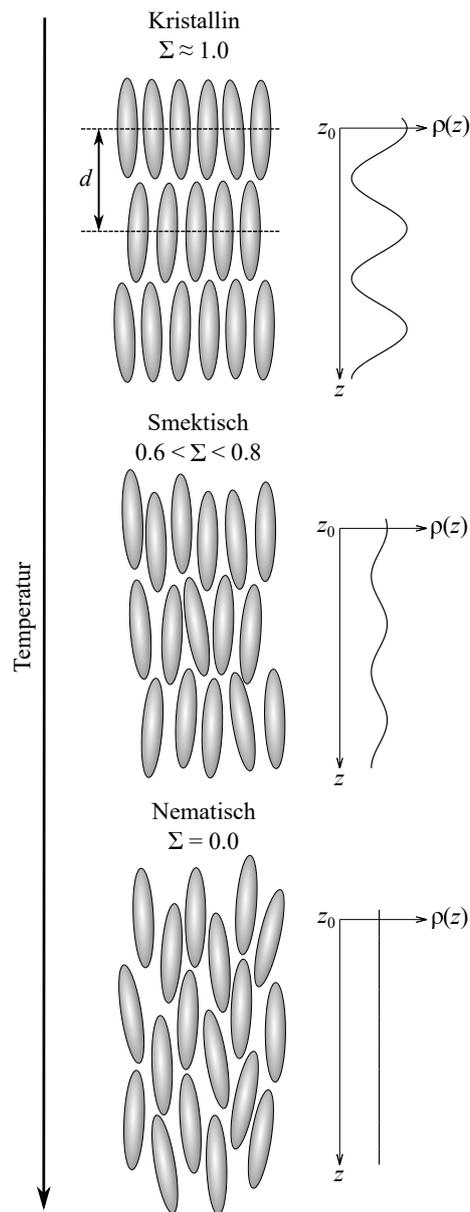
In smektischen Phasen gibt es neben der Orientierungsfernordnung eine eindimensionale Positionsfernordnung entlang der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$ . Für die Quantifizierung der Güte dieser eindimensionalen Fernordnung werden die Positionen  $z$  der Molekülschwerpunkte entlang der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$  betrachtet. Die Dichteverteilung  $\rho(z)$ , gemessen anhand der Elektronendichteverteilung, entlang der Schichtnormalen kann in eine Fourier-Reihe entwickelt werden [20–22]:

$$\rho(z) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{2\pi n(z - z_0)}{d}\right), \quad (1.7)$$

wobei  $z_0$  den Ursprung des lokalen Koordinatensystems bezüglich der  $z$ -Koordinaten entlang der Schichtnormalen darstellt.  $d$  ist die smektische Schichtdicke. Der Koeffizient  $a_1$  ( $n = 1$ ) wird als der Translationsordnungsparameter (oder smektischer Ordnungsparameter)  $\Sigma$  bezeichnet. Der Ursprung des lokalen Koordinatensystems wird so gewählt, dass sich  $z_0$  zu Null ergibt.

$$\Sigma = a_1 = \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right). \quad (1.8)$$

Abbildung 1.6 zeigt den Aufbau von nematischen und smektischen Phasen mit unterschiedlich großen Translationsordnungsparametern  $\Sigma$ . Bei einer hypothetischen, kristallinen oder stark unterkühlten smektischen Phase bei 0 K, in der perfekte Schichten vorliegen, würde  $\Sigma = 1.0$  gelten. In realen smektischen Phasen wird die translatorische, eindimensionale Fernordnung durch thermische Fluktuationen mit steigender Temperatur immer schwächer, weshalb  $\Sigma$  mit steigender Temperatur abnimmt. In der nematischen Phase, in welcher keinerlei Schichten mehr vorliegen, ist schließlich die Amplitude der Elektronendichteverteilung auf Null abgefallen und es gilt  $\Sigma = 0$ .



**Abbildung 1.6:** Oben: Für eine hypothetische, perfekt kristalline Phase oder eine hypothetisch stark unterkühlte smektische Phase bei 0 K, in der alle Mesogene perfekt in Schichten angeordnet sind, gilt  $\Sigma = 1.0$ . Mitte: Für eine typische smektische Phase liegt  $\Sigma$  aufgrund thermischer Fluktuationen der Molekülschwerpunkte zwischen 0.6 und 0.8. Unten: Für eine nematische Phase ist  $\Sigma = 0$ , da die Mesogene überhaupt nicht in Schichten angeordnet sind. Die Elektronendichte ist in  $z$ -Richtung komplett gleichmäßig verteilt, weshalb in diesem Fall die Elektronendichteverteilung keine Amplitude zeigt.

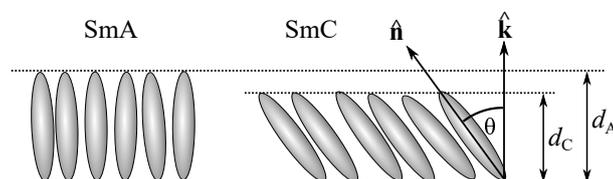
Im Experiment kann der Translationsordnungsparameter mittels Röntgenstreuung gemäß den Methoden von Kapernaum *et al.* [23] oder Leadbetter *et al.* [24], sowie mittels Neutronenstreuung nach der Methode von Alexander *et al.* [25] bestimmt werden.

## 1.0.4 Flüssigkristalle vom „de Vries“-Typ

Beim Phasenübergang von der SmA-Phase in die SmC-Phase tritt im Allgemeinen bei Flüssigkristallen eine Schichtschumpfung auf. Abbildung 1.7 zeigt wie beim Neigen der Moleküle die Schichtdicke gemäß folgender Gleichung abnimmt:

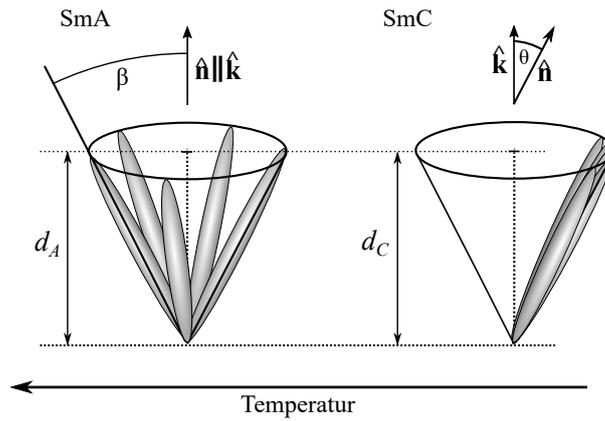
$$d_C = \cos(\theta)d_A, \quad (1.9)$$

wobei  $d_C$  die Schichtdicke der SmC-Phase und  $d_A$  die Schichtdicke der SmA-Phase ist.  $\theta$  ist der makroskopische Direktorneigungswinkel der SmC-Phase. Zwischen 1977 und



**Abbildung 1.7:** Schematische Darstellung der SmA und SmC Phase. Links ist die SmA-Phase mit Schichtdicke  $d_A$  abgebildet und rechts die bei niedrigerer Temperatur liegende SmC-Phase mit dem Direktorneigungswinkel  $\theta$ . Durch das Neigen der Mesogene nimmt die Schichtdicke beim Übergang ab, was zu einer Schichtschumpfung führt.

1979 veröffentlichte Adriaan De Vries mehrere Arbeiten in denen er über Substanzen berichtete, die so gut wie keine Schichtschumpfung am SmA-SmC-Phasenübergang aufwiesen [26–28]. Abbildung 1.8 zeigt schematisch den von De Vries vorgeschlagenen Übergang von der SmA in die SmC-Phase, durch den die ausbleibende Schichtschumpfung erklärt werden kann. Die Mesogene sind bereits in der SmA-Phase auf einem Kegelmantel mit den lokalen Neigungswinkeln  $\beta = \theta_C$  orientiert. Die azimuthale Verteilung auf dem Kegel unterliegt jedoch noch keiner Vorzugsrichtung, wodurch sich die verschiedenen azimuthalen Richtungen der Mesogene mitteln, dass  $\theta = 0^\circ$  gilt. Erst beim Übergang in die SmC-Phase orientieren sich die Mesogene auf einer Seite des Kegels, was einem reinen Unordnungs-Ordnungsübergang entspricht. Durch diese Umorientierung der Partikel, ohne dass die Neigungswinkel  $\beta$  der einzelnen Partikel geändert werden, kann die ausbleibende Schichtschumpfung bei den sogenannten „De Vries“-Materialien erklärt werden. Da die Orientierungsverteilung der Moleküle durch einen Konus beschrieben wird, wird das Modell im Folgenden als Hollow-Cone Modell bezeichnet.



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung des SmA-SmC-Phasenübergangs mit dem Hollow-Cone Modell. Links: Die SmA-Phase mit Schichtdicke  $d_A$ . Die einzelnen Mesogene haben die Neigungswinkel  $\beta$  deren Durchschnitt den Direktorneigungswinkel  $\theta = 0$  ergeben. Rechts: Die bei tieferer Temperatur liegende SmC-Phase. Durch das Umorientieren der Mesogene auf eine Seite des Kegels ergibt sich ein Direktorneigungswinkel  $\theta > 0$ . Durch diesen reinen Unordnungs-Ordnungsübergang bleibt die Schichtdicke am Phasenübergang konstant.

Eine verallgemeinerte Form des Hollow-Cone Modells, bei dem die Moleküle nicht strikt auf einem Konus mit genau einem Winkel  $\beta$  liegen, sondern in einem gewissen Bereich  $\beta_{\text{avg}} \pm \Delta\beta$  fluktuieren, wird als Diffuse-Cone Modell bezeichnet.

Später wurden unter anderem von Gießelmann *et al.* verschiedene Arbeiten veröffentlicht, die „De Vries“-Verhalten ohne Zuhilfenahme des Hollow-Cone Modells erklären [20, 29–31]. Grundlage ist die Überlegung, dass die smektische Schichtdicke einer smektischen Phase mit nicht-perfekter Orientierungsordnung ( $S_2 < 1$ ) maßgeblich durch den Ordnungsparameter  $S_2$  beeinflusst wird. Daneben spielen der Direktorneigungswinkel  $\theta$  und die effektive Moleküllänge  $L_{\text{eff}}$  eine Rolle. Sie ist definiert als der Mittelwert der Längen  $L_i$  der Konformationen der Mesogene [16, 32]:

$$L_{\text{eff}} = \langle L_i \rangle. \quad (1.10)$$

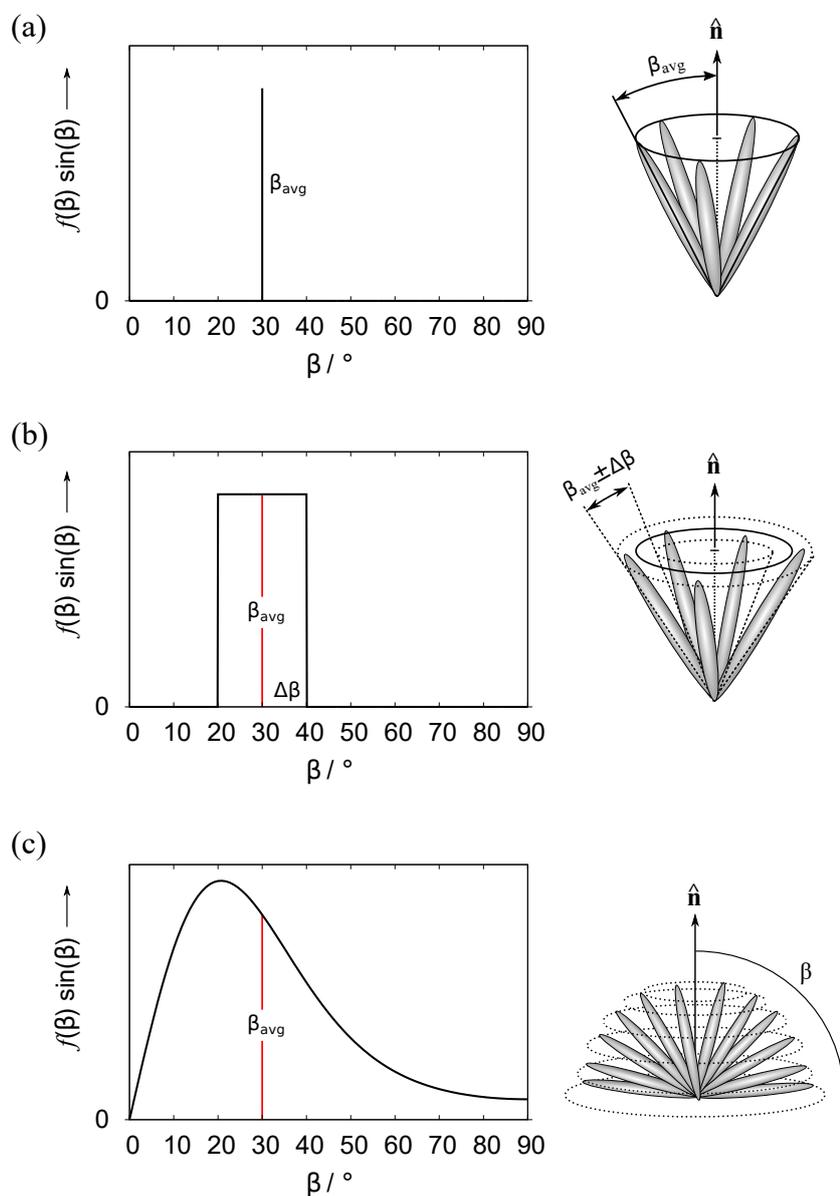
Für Flüssigkristalle mit nahezu keiner Schichtschumpfung wurde daher folgende Gleichung, zur Berechnung der Schichtdicke  $d$ , sowohl in der SmA-Phase [33], als auch in der SmC-Phase, ermittelt [16]:

$$d = L_{\text{eff}} \frac{S_2 + 2}{3} \cos \theta. \quad (1.11)$$

Durch diese Gleichung wird klar, dass die ausbleibende Schichtschumpfung nicht unbedingt durch einen Unordnungs-Ordnungsübergang mittels des Hollow- bzw.

Diffuse-Cone Modells erklärt werden muss: Am SmA-SmC-Phasenübergang wird der makroskopische Direktorneigungswinkel  $\theta$  größer Null, indem sich die einzelnen Partikel, deren Orientierungsverteilung einer Maier-Saupe ODF unterliegen (Vgl. Kapitel 1.0.2), stärker neigen, was durch eine Erhöhung des Orientierungsordnungsparameters und/oder der effektiven Moleküllänge kompensiert werden kann, um Schichtschumpfung zu verhindern. Experimentelle Untersuchungen ergaben, dass SmA-Phasen von „De Vries“-Materialien meistens Werte für  $S_2$  zwischen 0.3 und 0.6 aufweisen, was im Kontext der Maier-Saupe Theorie einer ungewöhnlich breiten Orientierungsverteilungsfunktionen (vgl. Kapitel 1.0.2) entspricht [32]. Durch Ansteigen von  $S_2$  beim SmA-SmC-Phasenübergang auf wesentlich höhere Werte kann die Abnahme des Cosinus-Terms in Gleichung 1.11 ausgeglichen werden.

Abbildung 1.9 zeigt die Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $h(\beta)$  für die drei oben beschriebenen Modelle einer SmA-Phase, für die ein Übergang in die SmC-Phase ohne Schichtschumpfung prinzipiell möglich ist. Das Hollow-Cone Modell in Abb. 1.9 a ist gekennzeichnet durch einen für alle Moleküle gleichen Neigungswinkel  $\beta_{\text{avg}}$ . Wird eine Aufweitung des Konus erlaubt, das heißt eine diffusere Verteilung der Neigungswinkel  $\beta$ , dann kann eine Wahrscheinlichkeitsfunktion wie in Abb. 1.9 b zugrunde liegen, bei dem die Neigungswinkel der Einzelmoleküle im Bereich  $\beta_{\text{avg}} \pm \Delta\beta$  liegen. Wird hingegen eine breite Maier-Saupe-artige Wahrscheinlichkeitsfunktion angenommen, wie in Abb. 1.9 c dargestellt, so sind alle Neigungswinkel  $\beta$  erlaubt, jedoch mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit. Die azimuthalen Winkel der Moleküle, in der Ebene senkrecht zum Direktor  $\hat{n}$ , sind in allen drei Modellen statistisch gleichmäßig zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  verteilt.



**Abbildung 1.9:** Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $f(\beta) \sin \beta$  für Orientungsverteilungen gemäß dem Hollow- bzw. Diffuse-Cone Modell und der Maier-Saupe Verteilung. (a) Hollow-Cone Modell mit festgelegtem Neigungswinkel  $\beta = \beta_{\text{avg}}$  der Mesogene. (b) Diffuse-Cone Modell, bei dem die Neigungswinkel in einem Bereich  $\beta = (\beta_{\text{avg}} \pm \Delta\beta)$  liegen. (c) Maier-Saupe Verteilung, bei der alle Winkel  $\beta$  möglich sind, jedoch mit unterschiedlichem statistischem Gewicht.

# Kapitel 2

## Zielsetzung

Die wichtigsten Ordnungsparameter zur Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen sind der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  und der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$ . Beide Ordnungsparameter können durch Röntgenstreuexperimente bestimmt werden. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme kann dabei für  $S_2$  mittels der Methode von Davidson, Petermann und Levelut [7] und für  $\Sigma$  beispielsweise mittels der Methode von Kapernaum und Gießelmann erfolgen [23]. Physikalische Methoden beruhen jedoch auf Annahmen und Vereinfachungen, deren Auswirkungen auf das Ergebnis nicht unmittelbar ersichtlich sind. Insbesondere für die Bestimmung von  $\Sigma$  existiert bis heute keine zuverlässige Methode und in der Literatur sind teils deutliche Unterschiede für die erhaltenen Werte für  $\Sigma$  zu finden [25]. Worauf diese Diskrepanzen exakt beruhen, ist ungeklärt.

Simulationen flüssigkristalliner Systeme ermöglichen einen direkten Zugang zu beiden Ordnungsparametern, weshalb in der vorliegenden Arbeit ein simulationsbasierter Ansatz gewählt wird, um die Verlässlichkeit der genannten Methoden systematisch zu analysieren.

Der erste Teil dieser Arbeit gliedert sich in folgende Punkte:

- Simulation von nematischen (N) und smektisch A-Phasen (SmA) stäbchenförmiger Partikel mittels Molekulardynamik und dem Gay-Berne-Potential.
- Entwicklung eines Verfahrens zur Berechnung möglichst realistischer zweidimensionaler Diffraktogramme aus Simulationsergebnissen.

- Anwendung des Verfahrens auf die simulierten flüssigkristallinen Phasen und systematische Analyse der Verlässlichkeit der Methode von Davidson *et al.*.
- Analyse der Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse für  $\Sigma$  der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Translationsordnungsparameters.
- Messung des temperaturabhängigen Verlaufs von  $\Sigma$  für 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB) mittels eines neuen Diffraktometers mit verbesserter Temperatur- und Detektorauflösung.
- Vergleichende Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit und den Ergebnissen für  $\Sigma$  aus der Literatur.

Der molekulare Aufbau von SmA Phasen von Flüssigkristallen vom „de Vries“-Typ wird häufig durch das Diffuse-Cone Modell erklärt. Jedoch ist bis heute nicht eindeutig geklärt, ob diese Phasen tatsächlich durch eine Diffuse-Cone Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) beschrieben werden müssen. Daher soll in dieser Arbeit simulationsgestützt untersucht werden, inwieweit verschiedene Modelle, das heißt die ihnen zugrunde liegenden Orientierungsverteilungsfunktionen, mittels 2D Röntgenstreuung unterschieden werden können .

Folgende Punkte sind in Teil 2 zu bearbeiten:

- Konstruktion und Simulation von SmA-Phasen aus stäbchenförmigen Partikeln mit definierten Orientierungsverteilungsfunktionen vom Typ einer (a) Maier-Saupe, (b) einer Diffuse-Cone und (c) einer Hollow-Cone Orientierungsverteilungsfunktion, mit jeweils perfekter Translationsordnung und gleichem Orientierungsordnungsparameter.
- Anwendung der in Teil 1 entwickelten Methode zur Berechnung der zugehörigen, zweidimensionalen Röntgendiffraktogramme.
- Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktionen aus den berechneten Diffraktogrammen und Vergleich mit den vorgelegten, den Simulationen zugrunde liegenden ODFs und Diskussion der Ergebnisse.

# Kapitel 3

## Theoretische und experimentelle Grundlagen

### 3.1 Computersimulation stäbchenförmiger Partikel

Möchte man die Bewegung von drei oder mehr Atomen oder Molekülen berechnen, so ist dies nicht mehr analytisch möglich, sondern muss durch die Verwendung numerischer Methoden angenähert werden. Diese Erkenntnis wurde bereits im 16. Jahrhundert durch Johannes Kepler und Nicolaus Copernicus beschrieben und ist als das Dreikörper- bzw. das Mehrkörperproblem bekannt.

Für die Simulation der Bewegung von Atomen oder Molekülen werden häufig folgende numerischen Methoden verwendet: Die Monte Carlo-Methode (MC) und die Molekulardynamik (MD).

#### 3.1.1 Monte Carlo-Methode

Die Monte-Carlo-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet, daher wird sie an dieser Stelle nur kurz erläutert. Die Metropolis-Monte-Carlo-Methode, die 1953 von Metropolis *et al.* [34] eingeführt wurde, berechnet den Mittelwert physikalischer Observablen wie Energie oder Druck eines Teilchensystems durch einen stochastischen Algorithmus mittels einer Boltzmannverteilung. Folgende beiden Schritte werden so oft

iteriert, bis die Observablen vorher festgelegten Abbruchbedingungen, beispielsweise einem lokalen Energieminimum des Teilchensystems, gehorchen [34]:

1. Für ein Teilchensystem mit  $N$  Teilchen werden ausgehend von den alten Positionen der Teilchen  $x$  per Zufall neue Positionen  $y$  in einem endlichen Radius um die alten Positionen ausgewählt.
2. Anschließend wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen alten und neuen Positionen der Teilchen berechnet.

Ergibt die Energiedifferenz einen Wert kleiner oder gleich Null, so sind die neuen Positionen energetisch günstiger für das Teilchensystem und werden in jedem Fall akzeptiert.

Falls die Energiedifferenz positiv ist, sind die neuen Position energetisch ungünstiger für das Teilchensystem. Dann wird die Boltzmann-Faktor  $z_B = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$  bei Temperatur  $T$  des Systems berechnet ( $k_B$  ist die Boltzmannkonstante). Falls eine zwischen 0 und 1 generierte Zufallszahl kleiner als  $z_B$  ist, werden die neuen Positionen trotz ungünstigerer Gesamtenergie des Teilchensystems akzeptiert.

Durch diese Iterationsschritte wird sichergestellt, dass sich das Teilchensystem gemäß der Boltzmannverteilung verhält und die Gesamtenergie des Systems minimiert wird.

### 3.1.2 Molekulardynamik

Alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationsreihen wurden mittels Molekulardynamik simuliert. Daher wird das Prinzip dieser Methode hier ausführlich erläutert. Die Grundlagen molekulardynamischer Simulation (MD) wurden 1959 von Alder und Wainwright gelegt [35]. Diese numerische Methode berechnet die Trajektorien, das heißt die zeitliche Veränderung der Positionen und Impulse der simulierten Teilchen im Phasenraum. Der Phasenraum ist dabei die Menge aller möglichen Zustände, beispielsweise die Orte und Impulse von Atomen, eines physikalischen Systems. Um Trajektorien von sich bewegenden Teilchen zu berechnen, muss eine Bewegungsgleichung, beispielsweise die Lagrange- oder die Hamilton-Gleichung numerisch gelöst werden. Beide Gleichungen

chungen sind dabei äquivalent. Im folgenden wird die Vorgehensweise der Molekulardynamik anhand der Lagrange-Bewegungsgleichung erläutert [36]:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}_k}. \quad (3.1)$$

$\mathbf{q}_k$  sind generalisierte Koordination und  $\dot{\mathbf{q}}_k$  deren zeitliche Ableitung.  $\mathcal{L}$  ist die Lagrange-Funktion und folgendermaßen definiert:

$$\mathcal{L}(\dot{\mathbf{q}}_k, \mathbf{q}_k) = \mathcal{T}(\dot{\mathbf{q}}_k) - \mathcal{V}(\mathbf{q}_k). \quad (3.2)$$

Dabei ist  $\mathcal{T}$  die kinetische und  $\mathcal{V}$  die potentielle Energie.

Im Fall von Atomen und Molekülen mit den kartesischen Koordinaten  $\mathbf{r}_k$  ergibt das Lösen von Gleichung 3.1 die Newton'sche Bewegungsgleichung:

$$m_k \ddot{\mathbf{r}}_k = \mathbf{f}_k, \quad (3.3)$$

wobei  $\mathbf{f}_k$  der Kraftvektor und  $m_k$  die Masse von Partikel  $k$  ist.

Um aus den Bewegungsgleichungen die Orte  $\mathbf{r}_k$  zu erhalten, müssen diese Gleichungen numerisch integriert werden. Der Integrationsalgorithmus soll dabei möglichst effizient arbeiten, denn für ein  $N$ -Teilchensystem müssen pro Zeitschritt  $N$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung integriert werden. Ein numerischer Algorithmus, der die Integration der Bewegungsgleichungen implementiert, sollte daher folgende Anforderungen erfüllen [36]:

- Er muss dem Energie- und dem Impulserhaltungssatz genügen.
- Möglichst schnell sein und wenig Speicher verwenden.
- Möglichst große Zeitschritte  $\Delta t$  für einen Iterationsschritt  $t + \Delta t$  zulassen, ohne dass die Genauigkeit des Algorithmus abnimmt.
- Die klassischen Trajektorien, die mittels unendlicher Reihenentwicklung der Lösung der Lagrange-Gleichung erhalten werden würden, möglichst genau nachbilden.

- Zeitreversibel sein. Das heißt die Iteration muss auch in die andere Richtung  $t - \Delta t$  ablaufen können und den korrekten, vorherigen Zustand des Teilchensystems liefern.

### 3.1.3 Velocity-Verlet Algorithmus

In der Praxis wird für die Integration der Newton'schen Bewegungsgleichung (Glg. 3.3) der Velocity-Verlet Algorithmus verwendet. Er ist heute der am häufigsten verwendete numerische Integrationsalgorithmus für die Integration der Bewegungsgleichungen eines  $N$ -Teilchensystems, da er die im vorigen Kapitel genannten Anforderungen wie hohe Genauigkeit, Zeitreversibilität und Einhaltung der physikalischen Erhaltungssätze sehr gut erfüllt. 1982 von Swope, Andersen, Berens and Wilson entwickelt, basiert er auf der Leap-Frog Methode und dem Verlet Algorithmus von Verlet [37,38]. Die Zeit  $t$  ist in einen kleinsten Zeitschritt  $\delta t$  unterteilt, der zur zeitlichen Evolution der Orte und Impulse der Teilchen verwendet wird. Der Velocity-Verlet-Algorithmus kann durch die folgende vier Schritte, die pro Zeitschritt  $\delta t$  durchlaufen werden, zusammengefasst werden [36]:

1. Berechnung der neuen Positionen zum Zeitpunkt  $t + \delta t$  auf Basis der aktuellen Positionen  $\mathbf{r}_k(t)$ , Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_k(t)$  und Beschleunigungen  $\mathbf{a}_k(t)$ :

$$\mathbf{r}_k(t + \delta t) = \mathbf{r}_k(t) + \mathbf{v}_k(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_k(t)\delta t^2 \quad (3.4)$$

2. Berechnung der Geschwindigkeiten zum Halbschritt  $t + \frac{1}{2}\delta t$  basierend auf den aktuellen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen. Dieser zeitliche Zwischenschritt wurde eingeführt, um die Genauigkeit der berechneten Geschwindigkeiten zu verbessern.

$$\mathbf{v}_k(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}_k(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_k(t)\delta t \quad (3.5)$$

3. Berechnung der Kräfte und Drehmomente, die auf die Teilchen wirken, aus den verwendeten Potentialen und Thermostaten. Thermostate in diesem Kontext sind Algorithmen zur Simulation eines Wärmebads (siehe Kapitel 3.1.6). Aus den Kräften und Drehmomenten werden die neuen Beschleunigungen  $\mathbf{a}_k(t + \delta t)$  berechnet.

4. Berechnung der neuen Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_k(t + \delta t)$  aus den in Schritt 2 berechneten Geschwindigkeiten zum Halbschritt und den neuen Beschleunigungen aus Schritt 3:

$$\mathbf{v}_k(t + \delta t) = \mathbf{v}_k(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_k(t + \delta t)\delta t \quad (3.6)$$

### 3.1.4 Reduzierte Größen

Wird in einer Simulation nur eine Teilchensorte verwendet, macht es häufig Sinn, die Masse der Teilchen auf  $m = 1$  zu setzen und die Einheit zu reduzieren. Dadurch werden jeweils Kraft und Beschleunigung sowie Impuls und Geschwindigkeit identisch. Länge und Energie können anschließend angepasst werden. Die reduzierte Längeneinheit kann frei gewählt werden, beispielsweise auf ein Vielfaches der Moleküldicke, aber auch auf 1 km, falls erforderlich. Bei der Verwendung einfacher Paarpotentiale, wie dem Lennard-Jones-Potential oder dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gay-Berne-Potential, müssen nur die fundamentale Energie  $\epsilon_0$  und die Länge  $\sigma_0$  spezifiziert werden. Da in der vorliegenden Arbeit keine konkreten Atomsorten oder Moleküle modelliert wurden, für die eine genaue Anpassung der Energie für eine Vielzahl von Wechselwirkungen, wie die intra- und intermolekularen Potentiale, notwendig wäre, wurde sowohl Energie  $\epsilon_0$  als auch Länge  $\sigma_0$  auf den Wert 1 gesetzt.

Die Verwendung reduzierter Einheiten bietet außerdem den Vorteil, dass eine einzige Simulation ausreicht, eine Vielzahl von Systemen zu erfassen, da nur die drei fundamentalen Größen Masse  $m$ , Länge  $\sigma_0$  und Energie  $\epsilon_0$  an das betrachtete System angepasst werden müssen und sich alle anderen Größen dadurch ergeben. Ein Satz an thermodynamischen reduzierten Größen steht außerdem stellvertretend für eine Vielzahl von ähnlichen Systemen, die mit der Verwendung eines einfachen Paarpotentials erreicht werden können [36,39].

In der vorliegenden Arbeit werden alle reduzierten Größen mit einem \* gekennzeichnet. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Größen aufgelistet.

**Tabelle 3.1:** Übersicht über die verwendeten reduzierten Größen.

Größe	Reduzierte Darstellung
Länge	$l^* = l/\sigma_0$
Temperatur	$T^* = k_B T/\epsilon_0$
Energie	$E^* = E/\epsilon_0$
Zeit	$t^* = \sqrt{\epsilon/m\sigma_0^2}t$
Druck	$p^* = p\sigma_0^3/\epsilon_0$
Kraft	$\mathbf{f}^* = \mathbf{f}\sigma_0/\epsilon_0$
Drehmoment	$\mathbf{M}^* = \mathbf{M}/\epsilon_0$
Wellenlänge	$\lambda^* = \lambda/\sigma_0$

### 3.1.5 Gay-Berne-Potential

Für die Simulation flüssigkristalliner Phasen wurde 1981 durch Gay und Berne eine anisotrope Variante des Lennard-Jones Potentials veröffentlicht. Dieses Potential wird seither häufig für die Modellierung starrer Stäbchen zur Simulation flüssigkristalliner Phasen verwendet [40–42]. Das Gay-Berne Potential wird mit folgender Potentialfunktion beschrieben [43]:

$$V(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) = \epsilon(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) \left[ \left( \frac{1}{r - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) + 1} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) + 1} \right)^6 \right], \quad (3.7)$$

dabei sind  $\hat{\mathbf{u}}$  die Richtungsvektoren der stäbchenförmigen Teilchen. Der Parameter  $\mathbf{r}_{jk}$  ist der Abstandsvektor der Mittelpunkte zweier Teilchen und  $r$  der Betrag davon. Für  $\sigma(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk})$  gilt:

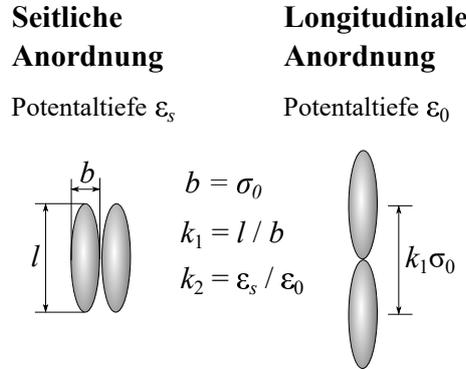
$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) = \sigma_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2}\zeta \left[ \frac{(\mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j + \mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_k)^2}{1 - \zeta \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k} + \frac{(\mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j - \mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_k)^2}{1 - \zeta \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k} \right]}, \quad (3.8)$$

mit

$$\zeta = \frac{(k_1^2 - 1)}{(k_1^2 + 1)}, \quad (3.9)$$

wobei  $k_1$  das Länge-Breite Verhältnis eines starren Stäbchens angibt. In Abbildung 3.1 wird  $k_1$  genauer beschrieben. Der Mindestabstand der Teilchen bei seitlicher Anordnung der Teilchen wird durch  $\sigma_0$  und die Potentialtiefe bei longitudinaler Anordnung durch

$\epsilon_0$  vor einer Simulation festgelegt. Sowohl  $\sigma_0$  als auch  $\epsilon_0$  sind in der vorliegenden Arbeit reduzierte Größen (siehe Kapitel 3.1.4). Für die anisotrope Potentialtiefe  $\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk})$  gilt:



**Abbildung 3.1:** Gezeigt werden zwei Anordnungen von zwei Gay-Berne-Partikeln mit der Länge  $l$  und der Breite  $b = \sigma_0$ . Links: Die seitliche Anordnung mit der Potentialtiefe  $\epsilon_s$ . Rechts: Die longitudinale Anordnung mit der Potentialtiefe  $\epsilon_0$ . Der Parameter  $k_1$  ist definiert als das Verhältnis von Länge zu Breite der Partikel.  $k_2$  ist definiert als das Verhältnis der Potentialtiefen von seitlicher zu longitudinaler Anordnung zweier Partikel.

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) = \epsilon(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k)^\nu e'^\mu(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}). \quad (3.10)$$

$\nu$  und  $\mu$  sind Konstanten, die in dieser Arbeit gemäß der original Veröffentlichung von Gay und Berne [43] auf 1 bzw. 2 gesetzt wurden. Weiterhin ist

$$\epsilon(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k) = \epsilon_0 \sqrt{1 - \zeta^2 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k)^2} \quad (3.11)$$

und

$$e'(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k, \mathbf{r}_{jk}) = 1 - \frac{\zeta'}{2} \left[ \frac{(\mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j + \mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_k)^2}{1 - \zeta' \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k} + \frac{(\mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j - \mathbf{r}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{u}}_k)^2}{1 - \zeta' \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k} \right]. \quad (3.12)$$

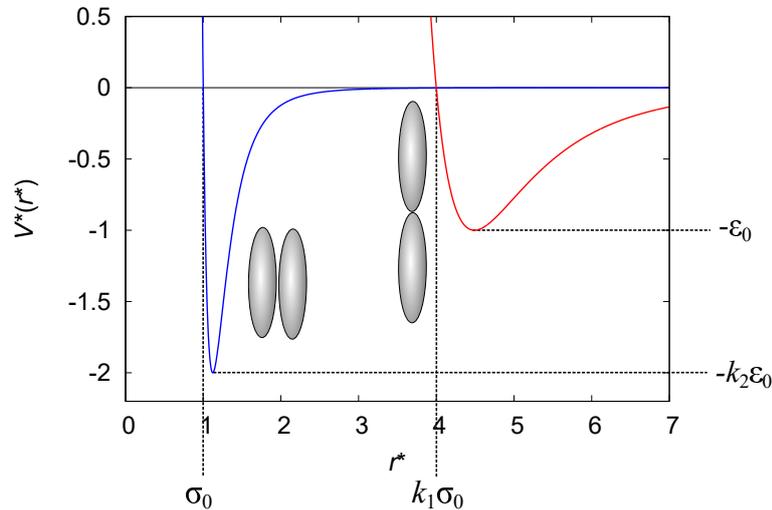
$\zeta'$  wird geschrieben als:

$$\zeta' = \frac{(k_2^{1/\mu} - 1)}{(k_2^{1/\mu} + 1)}. \quad (3.13)$$

Der Parameter  $k_2$  gibt das Verhältnis der Potentialtiefen von seitlicher zu longitudinaler Anordnung zweier Teilchen an (siehe Abb. 3.1).

Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft die Gay-Berne-Potentialfunktion mit  $\sigma_0 = 1.0$ ,  $\epsilon_0 = 1.0$ ,  $k_1 = 4.0$  und  $k_2 = 2.0$  für die zwei Grenzfälle der Anordnung zweier Teilchen (seitlich und longitudinal). Die Grenzfälle zeigen denselben Verlauf wie ein Lennard-Jones Potential,

wobei sich die Potentialtiefen und Mindestabstände von seitlicher zu longitudinaler Anordnung ändern. Bei stäbchenförmigen Teilchen hat die seitliche Anordnung eine höhere Potentialtiefe aber einen kleineren Mindestabstand als die longitudinale Anordnung.



**Abbildung 3.2:** Die blaue Kurve zeigt die Gay-Berne-Potentialfunktion für die seitliche Anordnung zweier Partikel. Die rote Kurve steht für die longitudinale Anordnung zweier Teilchen. Sie hat bei stäbchenförmigen Partikeln die höhere Potentialtiefe, aber den kleineren Mindestabstand.

### 3.1.6 Simulationen bei konstanter Temperatur

Die Temperatur einer Simulation wurde in der vorliegenden Arbeit durch den Langevin Thermostaten konstant gehalten. Der Langevin Thermostat ist ein Algorithmus, der nicht beachtete Freiheitsgrade, wie die Reibung der Teilchen in der Simulationsbox mit den nicht vorhandenen Teilchen eines hypothetischen Wärmebads, in Betracht zieht. Er wurde 1976 von Adelman und Doll vorgeschlagen und basiert auf den Arbeiten von Zwanzig, Mori und Kubo zur Brown'schen Molekularbewegung sowie auf der generalisierten Langevin-Gleichung [44, 45].

Die Gleichung für den Thermostaten setzt sich zusammen aus einem Term für die Reibung der Partikel und einem stochastischen Term, der die zufällige Eigenbewegung der Teilchen simuliert und die mittlere kinetische Energie aller Teilchen des Systems konstant hält [46]:

$$\mathbf{f}_k = -\Gamma \dot{\mathbf{r}}_k + W_k(t), \quad (3.14)$$

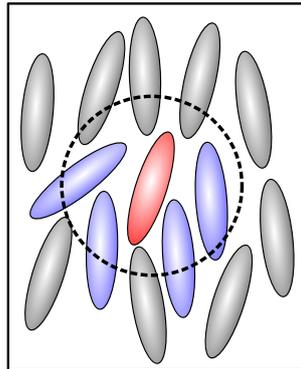
wobei  $\Gamma$  die Reibungsstärke angibt und  $W_k(t)$  ein weißes gaußsches Rauschen ist, mit

$$\langle W_k(t) \cdot W_j(t') \rangle = 6k_B\Gamma T \delta_{jk} \delta(t - t'). \quad (3.15)$$

Hier ist  $\delta_{jk}$  das Kronecker-Delta,  $\delta$  die Dirac-Funktion und  $T$  die Temperatur.

### 3.1.7 Potential-Begrenzung (Cutoff)

Abbildung 3.3 zeigt die Bedeutung des Potential-Cutoffs  $r_{\text{cut}}^*$ . Ab einem Abstand zweier Teilchen von mindestens  $r_{\text{cut}}^*$  wird das Gay-Berne-Potential nicht mehr berechnet. Da die Gay-Berne-Potentialfunktion (siehe Abb. 3.2) schnell gegen Null konvergiert, ist solch eine Begrenzung des Potentials zweckmäßig und der geringe Fehler vernachlässigbar. Durch die Verwendung eines Potential-Cutoffs kann, vor allem während der Simulation kondensierter Phasen, viel Rechenzeit gespart werden.

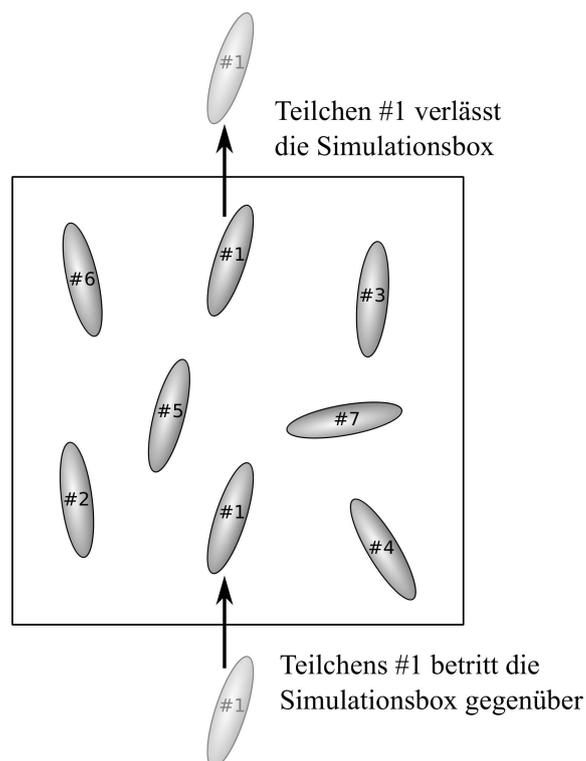


**Abbildung 3.3:** Dargestellt sind 14 ellipsoidale Teilchen in einer Simulationsbox. Zur Veranschaulichung des Potential-Cutoffs wurde eine zweidimensionale Ansicht gewählt. Der Potential-Cutoff  $r_{\text{cut}}^*$  ist als gestrichelte schwarze Linie dargestellt, mit dem roten Teilchen als Referenzteilchen im Zentrum. Die innerhalb des Potential-Cutoffs liegenden Teilchen sind blau markiert. Für diese wird das Potential (in der vorliegenden Arbeit, das Gay-Berne-Potential), und damit die gegenseitig ausgeübten Kräfte, berechnet. Alle im dargestellten Beispiel nicht im Potential-Cutoff liegenden Teilchen sind grau gefärbt. Für diese wird das Potential nicht berechnet.

### 3.1.8 Periodische Randbedingungen

Alle Simulationsreihen in der vorliegenden Arbeit wurden mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise bei periodischen Randbedingungen während einer Simulation. Die Simulationsbox weist keine

Ränder auf. Verlässt ein Teilchen die Simulationsbox auf einer Seite, betritt das Teilchen die Simulationsbox auf der gegenüberliegenden Seite [36]. Dadurch lässt sich ein quasi-unendliches System darstellen, ohne Rand-Teilchen, wie beispielsweise die Moleküle eines Glaskolbens, und trotzdem das Volumen der Simulationsbox konstant halten. Diese Vorgehensweise ist für Simulationen, in denen Oberflächen- oder Randeﬀekte nicht betrachtet werden, zweckmäßig.



**Abbildung 3.4:** Dargestellt sind in einer zweidimensionalen Skizze das Prinzip periodischer Randbedingungen einer Simulationsbox (schwarzer Rahmen) mit 7 ellipsoidalen Teilchen. Betrachtet wird nur Teilchen #1. Verlässt Teilchen #1 die Simulationsbox an irgendeiner Stelle, betritt es die Simulationsbox auf der gegenüberliegenden Seite wieder.

### 3.1.9 Quaternionen

Häufig werden Quaternionen in 3D-Anwendungen verwendet, um Rotationen von Vektoren im Raum darzustellen. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Molekulardynamik-Programm ESPResSo verwendet Quaternionen und deshalb soll an dieser Stelle eine kurze Einführung in Quaternionen gegeben und die damit durchgeführten Vektorrotationen im dreidimensionalen Raum erläutert werden.

Quaternions (Lat. „Vierheit“) sind eine Erweiterung der komplexen Zahlen. Die Quaternionen haben gegenüber Rotationen mit Eulerwinkeln den Vorteil, dass kein Gimbal-Lock entstehen kann. Ein Gimbal-Lock (kardanische Blockade) ist der Verlust eines Rotationsfreiheitsgrades bei der Hintereinanderausführung dreier Rotationen, so dass zwei der drei Achsen zu einer Rotationsachse zusammenfallen und bei erneuter Rotation das gleiche Resultat ergeben. Die Quaternionen wurden 1843 von Sir William Hamilton formuliert und sind folgendermaßen aufgebaut [47, 48]:

$$\mathcal{Q} = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k, \quad (3.16)$$

wobei  $i, j$  und  $k$  imaginäre und  $q_0, q_1, q_2$  und  $q_3$  reelle Zahlen sind. Es gilt:

$$\begin{aligned} i^2 = j^2 = k^2 &= -1, \\ ijk &= -1, \\ ij = +k, ji &= -k \\ ki = +j, ik &= -j \\ jk = +i, kj &= -i. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Für den Realteil gilt:

$$\Re(\mathcal{Q}) = q_0 \quad (3.18)$$

und für den Imaginärteil:

$$\Im(\mathcal{Q}) = q_1i + q_2j + q_3k. \quad (3.19)$$

Da die Quaternionen einen Schiefkörper bilden, sind, wie in den Gleichungen 3.17 ersichtlich, die imaginären Größen  $i, j$  und  $k$  nicht kommutativ. Die Multiplikation zweier Quaternionen ist aus demselben Grund nicht kommutativ:

$$\mathcal{Q}_1\mathcal{Q}_2 \neq \mathcal{Q}_2\mathcal{Q}_1. \quad (3.20)$$

Für jedes Quaternionen  $\mathcal{Q}$  existiert ein konjugiertes Quaternion  $\overline{\mathcal{Q}}$ :

$$\overline{\mathcal{Q}} = q_0 - q_1i - q_2j - q_3k, \quad (3.21)$$

mit dem Betrag:

$$|\mathcal{Q}| = \sqrt{q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} \quad (3.22)$$

und ein Quaternion dessen Betrag  $|\mathcal{Q}| = 1$  ist, wird als Einheitsquaternion bezeichnet.

Es sind noch weitere mathematische Operationen auf dem Schiefkörper  $\mathbb{H}$  der Quaternionen definiert, wie beispielsweise das Skalarprodukt oder das Kreuzprodukt. Die für die vorliegende Arbeit wichtigste Operation ist allerdings die Multiplikation von Quaternionen mit Vektoren, da damit Drehungen von Vektoren im Raum durchgeführt werden. Die Multiplikation zweier Quaternionen  $\mathcal{Q}$  und  $\mathcal{R}$  ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \mathcal{QR} &= (q_0r_0 - q_1r_1 - q_2r_2 - q_3r_3) \\ &+ (q_0r_1 + q_1r_0 + q_2r_3 - q_3r_2)i \\ &+ (q_0r_2 - q_1r_3 + q_2r_0 + q_3r_1)j \\ &+ (q_0r_3 + q_1r_2 - q_2r_1 + q_3r_0)k. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Soll ein dreidimensionalen Vektor  $\mathbf{x} = (x_0, x_1, x_2)$  im Raum um eine bestimmte Achse gedreht werden, dann gilt folgende Abbildung  $\rho$ :

$$\rho : \mathcal{X}' \longrightarrow \mathcal{Q}\mathcal{X}\bar{\mathcal{Q}}. \quad (3.24)$$

Hier wird  $\mathbf{x}$  zu einem Quaternion  $\mathcal{X}$  erweitert. Der Realteil des Quaternionen wird auf 0 gesetzt und der Imaginärteil auf den Vektor  $\mathbf{x}$ . Durch diese Konvention kann die Quaternionen-Multiplikation gemäß Gleichung 3.23 angewendet werden kann.

$$\begin{aligned} \mathcal{X} &= x_0i + x_1j + x_2k, \\ \mathbf{x}' &= \Im(\mathcal{X}'), \end{aligned} \quad (3.25)$$

wobei  $\mathbf{x}'$  der gedrehte Vektor ist. Das Rotationsquaternion  $\mathcal{Q}$  wird gemäß folgender Gleichung erhalten:

$$\mathcal{Q} = \cos \frac{\alpha}{2} + (u_x i + u_y j + u_z k) \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (3.26)$$

dabei ist  $\alpha$  der Rotationswinkel um die Achse, die durch den Einheitsvektor  $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$  gegeben ist.

Zwei hintereinander ausgeführte Rotationen  $Q_1$ , gefolgt von  $Q_2$  können zu einer einzigen Rotation  $Q_3$  kombiniert werden durch Multiplikation der Quaternionen:

$$Q_3 = Q_2 Q_1. \quad (3.27)$$

### 3.1.10 Orientierungsordnungsparameter stäbchenförmiger Partikel

Der Orientierungsordnungsparameter von starren Stäbchen, wie die in dieser Arbeit verwendeten, ellipsoidalen Gay-Berne-Partikel, kann durch das Diagonalisieren des Ordnungstensors des Teilchensystems berechnet werden. Der Ordnungstensor  $Q$  ist wie folgt definiert [49]:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N_p-1} \left( \frac{3}{2} \hat{u}_{i\alpha} \hat{u}_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha,\beta} \right), \quad \alpha, \beta \in [x, y, z], \quad (3.28)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Teilchen,  $\hat{u}_{i\alpha}$  bzw.  $\hat{u}_{i\beta}$  die Komponenten des Richtungsvektors  $\hat{\mathbf{u}}_i$  von Teilchen  $i$  sind,  $\delta_{\alpha,\beta}$  bezeichnet das Kronecker-Delta. Das Diagonalisieren von  $Q$  ergibt drei Eigenwerte und der größte der Eigenwerte ist der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$ . Der zu  $S_2$  gehörende Eigenvektor von  $Q$  ist der Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$  des betrachteten Teilchensystems.

### 3.1.11 Translationsordnungsparameter stäbchenförmiger Teilchen

Der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  kann mittels den Positionsvektoren  $\mathbf{r}$  eines Systems stäbchenförmiger Teilchen direkt berechnet werden [50–52]. Für ein System aus  $N_p$  Teilchen gilt:

$$\Sigma = \left| \left\langle \exp \left( 2\pi i \frac{\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{d} \right) \right\rangle \right| = \frac{1}{N_p} \sqrt{\sum_{j=0}^{N-1} \left( \cos^2 \left( 2\pi \frac{\mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{k}}}{d} \right) + \sin^2 \left( 2\pi \frac{\mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{k}}}{d} \right) \right)}, \quad (3.29)$$

wobei  $\hat{\mathbf{k}}$  die Schichtnormale und  $d$  die smektische Schichtdicke ist. Das Maximum von Gl. 3.29 bezüglich  $d$  liefert das zur Simulation gehörige  $\Sigma$ .

## 3.2 Röntgenstreuung

In der vorliegenden Arbeit werden eindimensionale Röntgenstreubilder (Röntgendiffraktogramme) von Flüssigkristallen experimentell aufgenommen und zweidimensionale Röntgendiffraktogramme aus Simulationsdaten berechnet. Deshalb sollen nachfolgend die Grundlagen von Röntgenstreuung an Molekülen, insbesondere an Flüssigkristallen, erläutert werden.

### 3.2.1 Grundlagen Röntgenstreuung

Ein monochromatischer Röntgenstrahl mit Wellenlänge  $\lambda$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  wird elastisch an den Elektronen der Moleküle einer Probe gestreut (Thomson-Streuung). Der Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  des gestreuten Strahls, besitzt aufgrund elastischer Streuung den gleichen Betrag, wie der Wellenvektor des einfallenden Strahls [53–55]:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.30)$$

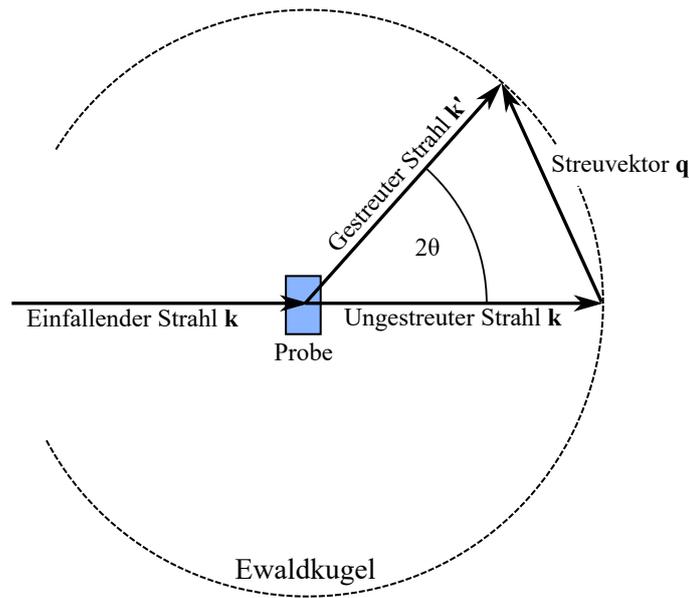
Abbildung 3.5 zeigt den geometrischen Zusammenhang von einfallendem und gestreutem Strahl. Die Differenz der Wellenvektoren von einfallendem und gestreutem Strahl ergibt den Streuvektor  $\mathbf{q}$ :

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}. \quad (3.31)$$

Damit beschreiben alle bei der elastischen Streuung möglichen Richtungen der Streuvektoren eine Kugel, welche als Ewald-Kugel (nach Paul P. Ewald) bezeichnet wird. Der Winkel zwischen gestreutem und ungestreutem Strahl ist der Beugungswinkel  $2\theta$ . Für den Betrag des Streuvektors gilt:

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2}. \quad (3.32)$$

Betrachtet man die Intensität  $I(\mathbf{q})$  des gestreuten Strahls, so ist diese von der Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  innerhalb der Probe abhängig. Dabei sind drei Größen wichtig: Die Anzahl der Teilchen  $N$ , deren Formfaktor  $f(\mathbf{q})$ , der die Interferenz der Streuung inner-



**Abbildung 3.5:** Elastische Streuung von Röntgenstrahlung an einer Probe. Nur Streuvektoren  $\mathbf{q}$ , für die die Gleichung 3.31 erfüllt ist, liegen auf der Ewald-Kugel und diese tragen zum Streubild bei.

halb eines einzelnen Moleküls erfasst, und der Strukturfaktor  $F(\mathbf{q})$ , der die Interferenz der Streuung zwischen verschiedenen Molekülen innerhalb der Probe berücksichtigt:

$$I(\mathbf{q}) \propto N f^2(\mathbf{q}) F(\mathbf{q}). \quad (3.33)$$

Da der Strukturfaktor  $F(\mathbf{q})$  von der Anordnung der Moleküle innerhalb der Probe abhängt, können durch ihn Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau einer Probe gezogen werden. Mittels Fourier-Transformation lässt sich der Strukturfaktor aus der Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  berechnen [55]:

$$F(\mathbf{q}) = 1 + \int_{V_p} g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (3.34)$$

Die Integration erfolgt über das gesamte Streuvolumen  $V_p$ . Die Paarkorrelationsfunktion ist ein Maß für die Häufigkeit ein Teilchen im Abstand  $\mathbf{r}$  von anderen Teilchen zu finden.

Abbildung 3.6 zeigt den Zusammenhang von Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  und Streuintensität  $I(\mathbf{q})$  am Beispiel eines eindimensionalen Kristalls und einer einfachen Flüssigkeit. Die Paarkorrelationsfunktion (Abb. 3.6 a links) eines eindimensionalen Kristalls lässt sich durch eine periodische Abfolge von  $\delta$ -Funktionen entsprechend den mittleren Abständen  $d$  der Molekülschwerpunkte beschreiben. Damit ergibt sich ein Streu-

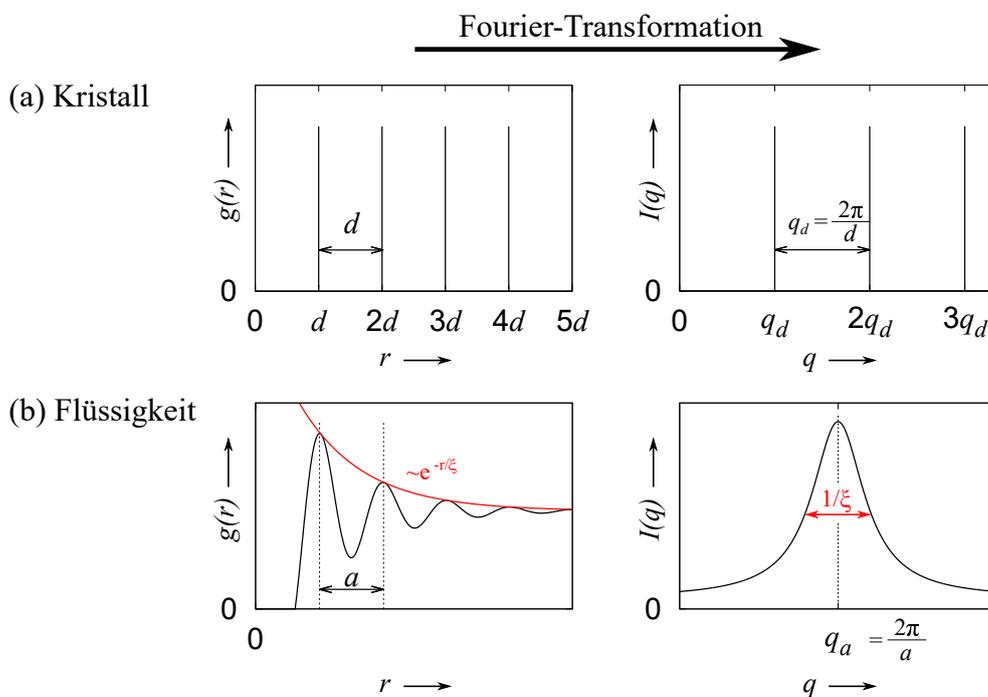
muster, das ebenfalls eine periodische Abfolge von  $\delta$ -Funktionen bei  $q_n$  aufweist, da die Fourier-Transformierte einer  $\delta$ -Funktion wieder eine  $\delta$ -Funktion ist, mit

$$q_n = n \frac{2\pi}{d}, \quad (3.35)$$

wobei  $n$  die Beugungsordnung ist. Das Bragg-Gesetz erhält man schließlich aus der Kombination der Gleichungen 3.32 und 3.35:

$$n\lambda = 2\pi \sin \frac{2\theta}{2} \quad (3.36)$$

Im Fall einer Flüssigkeit (Abb. 3.6 b) weist die Paarkorrelationsfunktion einen sinusförmigen Verlauf auf, dessen Amplitude exponentiell mit  $e^{-r/\xi}$  abnimmt. Die Größe  $\xi$  wird als Korrelationslänge bezeichnet. Je kleiner die Korrelationslänge, desto stärker nimmt  $g(\mathbf{r})$  ab. Da Flüssigkeiten durch eine gewisse Positionsnahordnung, aber das Fehlen jeglicher Positionsfemordnung charakterisiert sind, ist ihre Korrelationslänge entsprechend kurz. Die Fourier-Transformierte eines solchen Verlaufs ergibt eine Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite proportional zur Korrelationslänge  $\xi$  der Teilchen.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Paarkorrelationsfunktionen  $g(\mathbf{r})$  eines eindimensionalen Kristalls und einer einfachen Flüssigkeit sowie deren durch Fourier-Transformation erhaltene Streupprofile  $I(\mathbf{q})$ . Nach [55].

### 3.2.2 Röntgenstreuung an Flüssigkristallen

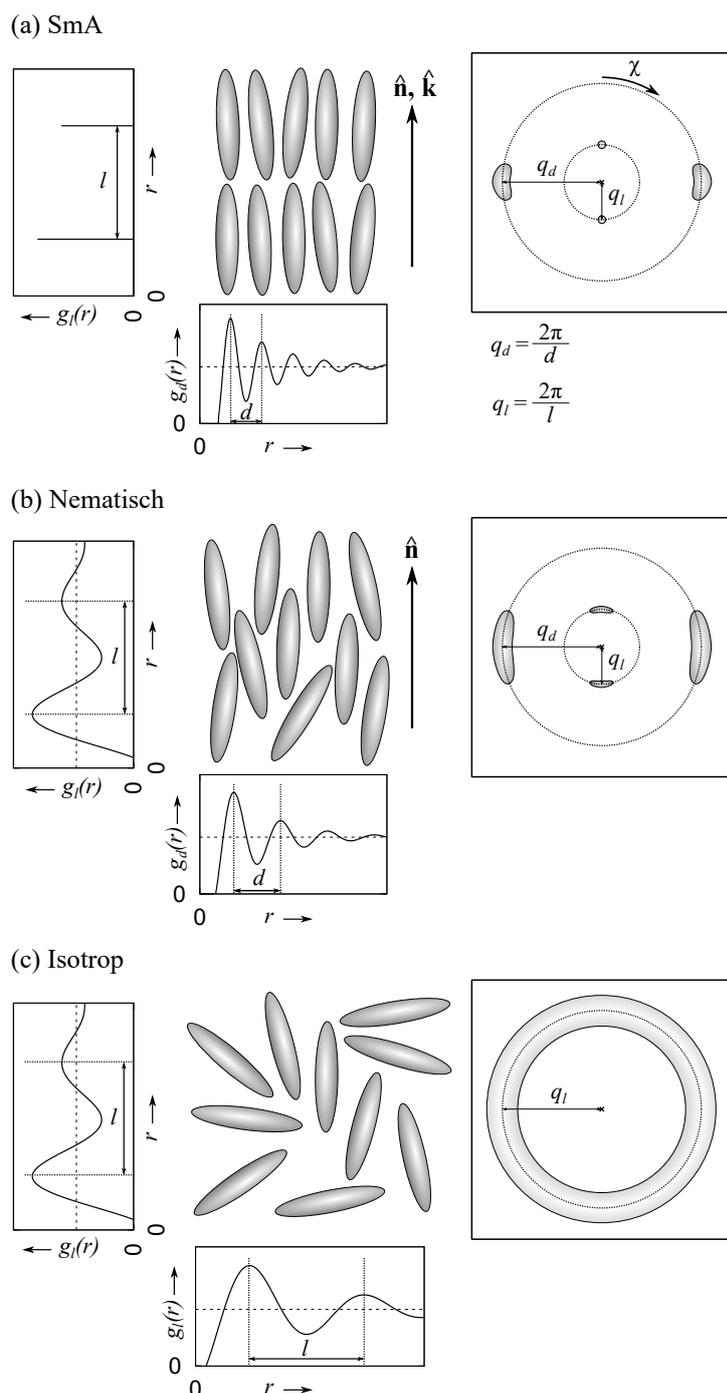
Betrachtet man die Röntgenstreuung an Flüssigkristallen, so erhält man Streubilder (Diffraktogramme), welche Eigenschaften von Flüssigkeiten als auch von Kristallen aufweisen. Abbildung 3.7 zeigt schematisch die Gestalten zweidimensionaler Diffraktogramme einer SmA-, einer nematischen und einer isotropen Phase sowie deren zugehörigen Paarkorrelationsfunktionen senkrecht  $g_d(r)$  bzw. parallel  $g_l(r)$  zum Direktor  $\hat{n}$  der Phasen.

Die Paarkorrelationsfunktion  $g_l(r)$  einer SmA-Phase (Abb. 3.7 a) zeigt eine kristallähnliche Form ( $\delta$ -Funktionen), was der eindimensionalen Positionsfernordnung entlang der Schichtnormalen  $\hat{k}$  entspricht. Parallel zum Direktor zeigt eine SmA-Phase einen flüssigkeitsähnlichen Verlauf, was der flüssigkeitsähnlichen Verteilung der Moleküle innerhalb der Schichten entspricht. Damit ergibt sich ein zweidimensionales Diffraktogramm, das bei  $q_l = 2\pi/l$  scharfe Reflexe, und bei  $q_d = 2\pi/d$  diffuse Maxima entsprechend einer Lorentz-Funktion in Richtung  $q$  aufweist.

Die nematische Phase (Abb. 3.7 b) ist sowohl senkrecht als auch parallel zum Direktor  $\hat{n}$  durch flüssigkeitsähnliche Paarkorrelationsfunktionen charakterisiert. Beide Paarkorrelationsfunktionen unterscheiden sich jedoch dahingehend, dass  $g_d(r)$  eine kürzere Wellenlänge als  $g_l(r)$  aufweist. Dadurch sind die Maxima im 2D Diffraktogramm in Richtung  $q$  Lorentzfunktionen entsprechend Abb. 3.6 b rechts.

Die Breite der Maxima in Richtung des Azimuthwinkels  $\chi$  korrespondieren mit der Orientierungsfernordnung der Probe ab. In Kapitel 3.2.5 wird beschrieben, wie aus ebendieser Verteilung der Maxima in  $\chi$ -Richtung der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  bestimmt werden kann.

Die Unterscheidung zur isotropen Phase liegt bei der nematischen, und auch bei der SmA-Phase, darin, dass beide flüssigkristallinen Phasen eine Orientierungsfernordnung aufweisen, die isotrope Phase hingegen nicht. Deshalb ist ein isotrope (flüssige) Phase (Abb. 3.7 c) durch einen Ring im zweidimensionalen Diffraktogramm charakterisiert, da keine Orientierungsfernordnung vorliegt. In einer isotropen Phase ist kein Direktor  $\hat{n}$  definiert und die Paarkorrelation  $g_d(r)$  entspricht der Paarkorrelationsfunktion  $g_l(r)$ .



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung der zweidimensionalen Diffraktogramme einer SmA-, einer nematicen und einer isotropen (flüssigen) Phase. (a) Die SmA-Phase ist charakterisiert durch eine eindimensionale Positionsfernordnung entlang der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$ , wodurch das 2D Diffraktogramm bei  $q_l$  scharfe Reflexe zeigt. Innerhalb der Schichten (senkrecht zu  $\hat{\mathbf{k}}$ ) tritt eine flüssigkeitsähnliche Verteilung auf, wodurch die Maxima bei  $q_d$  diffus sind. (b) Die nematiche Phase zeigt flüssigkeitsähnliche Paarkorrelationsfunktionen senkrecht als auch parallel zum Direktor, wodurch die Maxima bei  $q_l$  und  $q_d$  Lorentzverteilungen in Richtung  $q$  zeigen. (c) In einer Flüssigkeit ist kein Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$  definiert und im 2D Diffraktogramm ist das Maximum bei  $q_l$  aufgrund fehlender Orientierungsfernordnung ein diffuser Ring.

### 3.2.3 Eindimensionale Diffraktogramme mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Im Zuge dieser Arbeit wurden Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme mit dem Diffraktometer *SAXS<sub>ess</sub>* der Firma Anton Paar aufgenommen [56]. Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau der *SAXS<sub>ess</sub>*. In der Röntgenröhre wird durch eine Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 50 mA Strahlung erzeugt [32]. Durch das Justieren des Winkels  $\xi$ , das heißt dem Winkel zwischen der die Röntgenröhre verlassenden Strahlung und der Spiegelnormale des Göbelspiegels, wird die Strahlung fokussiert und monochromatisiert. Der austretende Röntgenstrahl hat die Wellenlänge  $\lambda = 0.1542$  nm von Cu- $K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung. Mittels dem parabolisch geformten Göbelspiegel wird die Röntgenstrahlung parallelisiert. Durch den Kollimationsblock lässt sich die Breite des Röntgenstrahls, der auf die zu messende Probe trifft, einstellen. Der Probenraum wird zur Minimierung störender Streuung an Luft vor der Messung evakuiert. Der Primärstrahlfänger ist semi-transparent und wird zur Ermittlung des Streuwinkels  $2\theta = 0^{\circ}$  verwendet. Der CCD-Detektor (engl. charge-coupled device, Princeton Instruments SCX-TE-4300K/2) ist ca. 30.9 cm von der Probe entfernt und erfasst die gestreute Strahlung. Mittels einer Temperiereinheit TCS 120, die im Temperaturbereich von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  arbeitet, wird die Temperatur der Probe konstant gehalten. In der vorliegenden

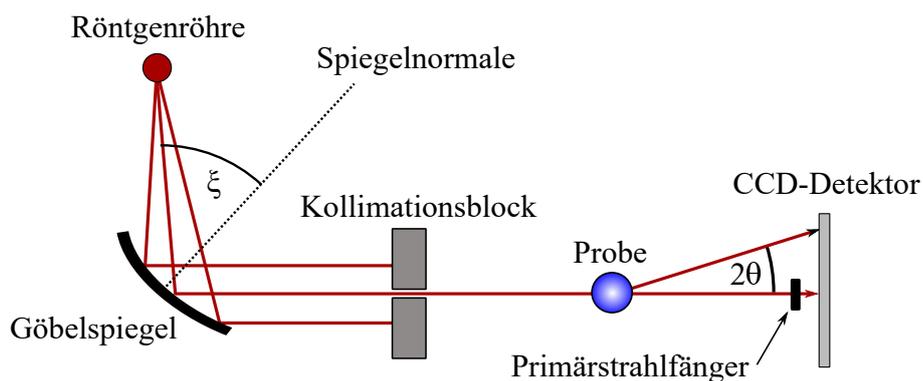


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Röntgenkleinwinkeldiffraktometers. Nach [32, 57, 58].

Arbeit wurde die Probe zur Messung in Mark-Kapillaren (Hilgenberg, Glas Nr. 14, Außendurchmesser 0.7 mm, Wanddicke 0.01 mm) eingebracht. Durch Abschmelzen wurden die Kapillaren luftdicht verschlossen, damit durch die Evakuierung der Probenkammer keine Substanz aus ihnen entweichen kann.

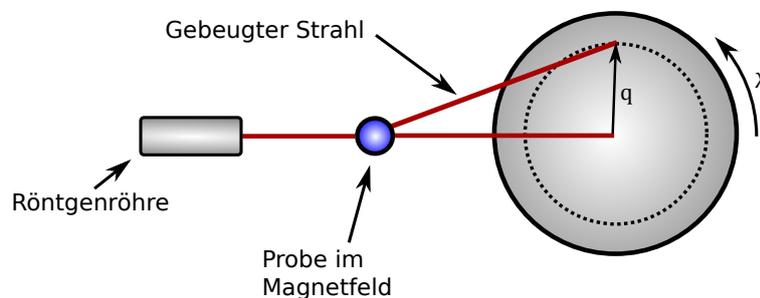
Vor jeder Messung wurde bis zur Temperaturkonstanz gewartet und diese weitere 3 min konstant gehalten. Die Messung bei einer Temperatur wurde aus 60 Einzelmessungen gemittelt. Die Belichtungszeit jeder Einzelmessung betrug 6 s. Das Programm *SAXSquant* 3.5 von Anton Paar wurde zur automatisierten Steuerung des Diffraktometers verwendet.

Die Kalibrierung des Diffraktometers erfolgte mittels der Substanz Cholesterylpalmitat bei Raumtemperatur [59].

### 3.2.4 Zweidimensionale Diffraktogramme mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Ein Ziel dieser Arbeit war die Berechnung möglichst realistischer, zweidimensionale Diffraktogramme. Deshalb soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die experimentelle Aufnahme zweidimensionaler Röntgendiffraktogramme gegeben werden.

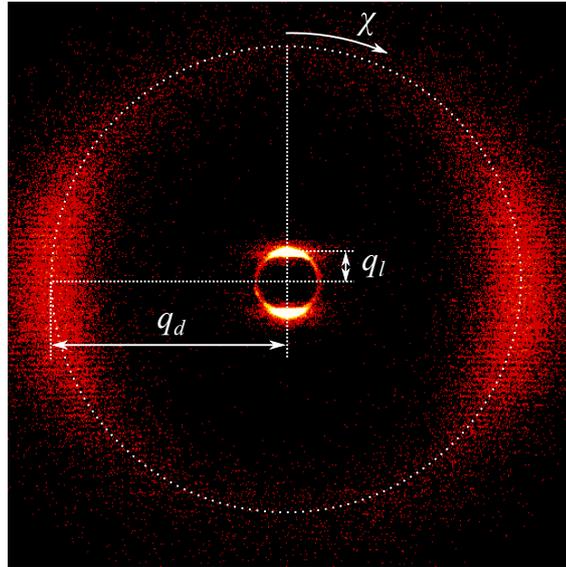
Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau einer typischen WAXS-Apparatur wie dem *NanoStar* der Firma Bruker für die Aufnahme von zweidimensionalen Röntgendiffraktogrammen. Eine Röntgenröhre erzeugt Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.15418$  nm) die anschließend durch Göbelspiegel und Lochblenden monochromatisiert und fokussiert werden. Dadurch wird der Durchmesser des Strahls auf ca. 100  $\mu\text{m}$  verkleinert, um schließlich durch die im Magnetfeld orientierte Probe geleitet zu werden. Die Probe beugt den Röntgenstrahl und entsprechend dem Bragg'schen Gesetz können auf dem Detektor, einem 2D-Zählrohrdetektor, die Reflexe und Beugungsmaxima beobachtet werden. Abbil-



**Abbildung 3.9:** Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Messung von zweidimensionaler Röntgenstreubilder. Die flüssigkristalline Probe wird vor der Messung in einem Magnetfeld orientiert.

Abbildung 3.10 zeigt beispielhaft ein experimentell gemessenes Röntgendiffraktogramm der

SmA-Phase einer Mischung aus 50 mol% 2-(Octyloxy)-5-(4- (octyloxy)phenyl)pyrimidin und 50 mol% 5-(Decyloxy)-2-(4-(decyloxy)phenyl)pyrimidin bei 100 °C. Die diffusen Weitwinkelmaxima bei  $q_d$  sind deutlich als Sicheln zu erkennen, ebenso die schärferen Schichtreflexe bei  $q_l$  (vgl. Abb. 3.7).



**Abbildung 3.10:** Mittels WAXS experimentell gemessenes Röntgendiffraktogramm der SmA-Phase einer Mischung aus 50 mol% 2-(Octyloxy)-5-(4- (octyloxy)phenyl)pyrimidin und 50 mol% 5-(Decyloxy)-2-(4-(decyloxy)phenyl)pyrimidin bei 100°C. Die für fluide Flüssigkristallphasen, wie der SmA-Phase, typischen diffusen Weitwinkelmaxima bei  $q_d$  sind deutlich zu erkennen. Ebenso die für smektische Phasen typischen Kleinwinkelreflexe der smektischen Schichten bei  $q_l$ .

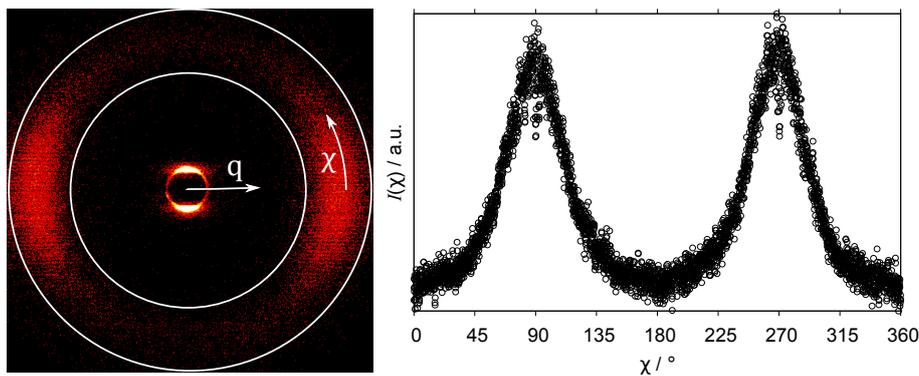
### 3.2.5 Ordnungsparameter $S_2$ und $S_4$ mittels 2D Röntgenstreuung (Methode von Davidson *et al.*)

Eine Möglichkeit  $S_2$  aus zweidimensionalen Röntgendiffraktogrammen zu extrahieren wurde 1979 von Leadbetter und Norris veröffentlicht [24]. Davidson, Petermann und Levelut erweiterten diese Methode im Jahr 1995, wodurch die Auswertung und damit die Berechnung von  $S_2$  erleichtert wurde [7].

Abbildung 3.10 des vorangegangenen Kapitels zeigt den Aufbau eines typischen 2D Röntgendiffraktogramms einer fluiden Flüssigkristallphase am Beispiel einer SmA-Phase. Die diffusen Weitwinkelmaxima liegen bei  $q$ -Werten die dem mittleren Abstand der Molekülschwerpunkte senkrecht zum Direktor entsprechen (Vgl. Kapitel 3.2.2). Die Auftragung der Weitwinkelmaxima über dem Azimutwinkel  $\chi$  ist gemäß Lead-

better und Norris [24] proportional zur Orientierungsverteilungsfunktion (ODF: engl. Orientational distribution function). Damit ist prinzipiell der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  über die Weitwinkelmaxima zugänglich.

Die Berechnung des Orientierungsordnungsparameters erfolgt durch das Intensitätsprofil  $I(\chi)$  der Weitwinkelmaxima, welches durch Integration über  $q$  und Auftragung der Intensitäten über dem Azimutwinkel  $\chi$  erhalten wird. In Abb. 3.11 sind beispielhaft ein experimentell erhaltenes Diffraktogramm und das zugehörige Intensitätsprofil  $I(\chi)$  gezeigt. Die Integration erfolgt über  $q$  von der inneren weißen Linie in Abb. 3.11 links bei konstantem  $\chi$  nach außen zu größeren  $q$  bis zur äußeren weißen Linie. Das so erhaltene Integral wird dann über  $\chi$  aufgetragen und das Intensitätsprofil wie in Abb. 3.11 rechts erhalten. Gemäß Leadbetter *et al.* gilt für das erhaltene Intensitätsprofil  $I(\chi)$  und der Ori-



**Abbildung 3.11:** Links: Experimentell gemessenes Röntgendiffraktogramm. Rechts: Intensitätsprofil des Weitwinkelmaximums des dargestellten Diffraktogramms integriert über  $q$  und aufgetragen über dem Azimutwinkel  $\chi$ .

entierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$  folgender Zusammenhang:

$$I(\chi) = \int_{\beta=\chi}^{\pi/2} \frac{f(\beta) \sin \beta}{\cos^2 \chi \sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \chi}} d\beta. \quad (3.37)$$

Der Winkel  $\beta$  ist der Winkel zwischen Direktor  $\hat{n}$  und der Längsachse eines einzelnen Moleküls. Um die ODF zu bestimmen, muss nun  $I(\chi)$  numerisch gelöst werden. Gemäß Davidson *et al.* kann die ODF alternativ auch als eine Reihe aus Cosinustermen dargestellt werden, wodurch  $I(\chi)$  analytisch gelöst werden kann [7]:

$$f(\beta) = \sum_{i=0}^{\infty} f_{2i} \cos^{2i} \beta. \quad (3.38)$$

Wird Gleichung 3.38 in Gleichung 3.37 eingesetzt, ergibt sich:

$$I(\chi) = \sum_{i=0}^{\infty} \int_{\beta=\chi}^{\pi/2} \frac{f_{2i} \cos^{2i}(\beta) \sin \beta}{\cos^2 \chi \sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \chi}} d\beta. \quad (3.39)$$

Mit  $x = \cos^2(\beta)$  erhält man:

$$I(\chi) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{f_{2i}}{2 \cos \chi} \int_0^{\cos^2(\chi)} \frac{x^i}{\sqrt{\cos^2 \chi - x}}. \quad (3.40)$$

Das Integral in Gleichung 3.40 ist analytisch lösbar und es ergibt sich für  $I(\chi)$  folgender Ausdruck [7]:

$$I(\chi) = \sum_{i=0}^{\infty} f_{2i} \frac{2^i i!}{(2i+1)!!} \cos^{2i} \chi, \quad (3.41)$$

mit der Doppelfakultät

$$(2i+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (2i+1). \quad (3.42)$$

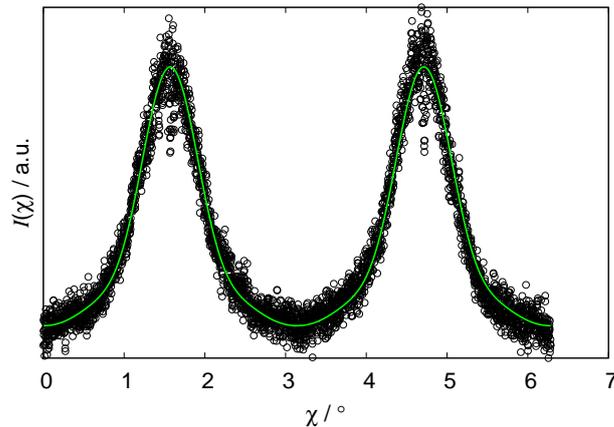
Das Intensitätsprofil  $I(\chi)$  der diffusen Weitwinkelmaxima liefert mittels einer Funktionsanpassung mit Gleichung 3.41 die Koeffizienten  $f_{2i}$ . Die folgende Gleichung zeigt zur Verdeutlichung die Reihenentwicklung bis  $i = 4$ :

$$I(\chi) = f_0 + \frac{2}{3} f_2 \cos^2 \chi + \frac{8}{15} f_4 \cos^4 \chi + \frac{16}{35} f_6 \cos^6 \chi + \frac{128}{315} f_8 \cos^8 \chi + \dots \quad (3.43)$$

Abbildung 3.12 zeigt die Funktionsanpassung gemäß Gleichung 3.43 des Intensitätsprofils des 2D Röntgendiffraktogramms aus Abb. 3.11 als grüne Linie. Durch die so erhaltenen Koeffizienten  $f_{2i}$  ist die Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$  über Gleichung 3.38 zugänglich.

Der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  ist ein Moment der Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$ , die durch Gleichung 3.38 und den aus dem Weitwinkelprofil  $I(\chi)$  bestimmten Koeffizienten  $f_{2i}$  gegeben ist:

$$S_2 = \langle P_2 \rangle = \frac{\int_{\beta=0}^{\pi/2} P_2 f(\beta) \sin \beta d\beta}{\int_{\beta=0}^{\pi/2} f(\beta) \sin \beta d\beta}, \quad (3.44)$$



**Abbildung 3.12:** Intensitätsprofil  $I(\chi)$  des Weitwinkelmaximums des Röntgendiffraktogramms aus Abb. 3.11 mit Funktionsanpassung (grüne Linie) nach Gleichung 3.43.

wobei  $P_2$  das zweite Legendre-Polynom bezeichnet:

$$P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad x = \cos \beta. \quad (3.45)$$

Für  $S_2$  gilt damit:

$$S_2 = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1). \quad (3.46)$$

Mittels Gleichung 3.38 und  $x = \cos \beta$ , eingesetzt in Gleichung 3.44, ergibt sich:

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \frac{f_{2i}}{2i+3}}{\sum_{i=0}^{\infty} \frac{f_{2i}}{2i+1}}. \quad (3.47)$$

Neben dem zweiten Legendre-Polynom  $P_2$  kann die ODF selbstverständlich noch in höhere Legendre-Polynome entwickelt werden. Der Ordnungsparameter  $S_4$  ergibt sich aus dem vierten Legendre-Polynom  $P_4$  und ist wie folgt als Moment der ODF definiert:

$$S_4 = \langle P_4 \rangle = \frac{\int_{\beta=0}^{\pi/2} P_4 f(\beta) \sin \beta d\beta}{\int_{\beta=0}^{\pi/2} f(\beta) \sin \beta d\beta}, \quad (3.48)$$

wobei für das Legendre-Polynom  $P_4$  gilt:

$$P_4 = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3), \quad x = \cos \beta. \quad (3.49)$$

### 3.2.6 Landau-Theorie zu Phasenübergängen

Zur Charakterisierung eines Phasenübergangs können die 1937 von Landau aufgestellten Regeln verwendet werden [60–63]. Mittels der Symmetrie und einem Ordnungsparameter  $\eta$  kann die Art eines Phasenübergangs beschrieben werden. An einem Phasenübergang wandelt sich eine ungeordnete Phase (meistens bei höherer Temperatur) in eine geordnete Phase (meistens bei niedrigerer Temperatur) um. Dies geschieht bei der Umwandlungstemperatur  $T_{\text{trans}}$ . Außerdem nimmt ein Ordnungsparameter  $\eta$ , der in der ungeordneten Phase = 0 war, ab dem Phasenübergang in die geordnete Phase einen Wert  $> 0$  an. Weiter gilt nach den Landau-Regeln für einen Phasenübergang 1. Ordnung, dass sich der Ordnungsparameter  $\eta$  diskontinuierlich mit der Temperatur ändert, bei einem Phasenübergang 2. Ordnung jedoch kontinuierlich.

Damit kann die jeweilige Art des Phasenübergangs für Flüssigkristalle mittels des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  (am Iso-N-Phasenübergang) und des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  (am Phasenübergang N-SmA) bestimmt werden. In Tabelle 3.2 ist das Verhalten der Ordnungsparameter  $S_2$  und  $\Sigma$  zusammengefasst [64]. Um die Art des Phasenübergangs zu bestimmen, wird für den Übergang Iso-N und N-SmA der jeweilige Ordnungsparameter betrachtet. Für die Umwandlung Iso-N ist der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  der charakteristische Ordnungsparameter und für die Umwandlung N-SmA-Phase der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$ .

**Tabelle 3.2:** Verhalten des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  und des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  in verschiedenen thermodynamischen Phasen.

Phase	$S_2$	$\Sigma$
Isotrop	= 0	= 0
Nematisch	> 0	= 0
Smektisch A	> 0	> 0
Kristallin	= 1	= 1

### 3.2.7 McMillan-Theorie

Im Jahr 1971 erweiterte McMillan die Theorie der nematischen Phasen von Maier und Saupe (vgl. Kapitel 1.0.2.2) auf die SmA-Phase [65, 66]. Dabei fügte er dem Paarpotential

der nematischen Phase (Gleichung 1.2) einen weiteren Term  $S_2 + \tau\alpha \cos(2\pi z/d)$ , mit dem gemischten Ordnungsparameter  $\tau$ , hinzu, der die Kopplung zwischen Orientierungs- und Translationsordnung beschreibt:

$$U_i(\beta_i, S_2, \sigma) = -A [S_2 + \tau\alpha \cos(2\pi z/d)] \left( \frac{3}{2} \cos^2 \beta_i - \frac{1}{2} \right), \quad (3.50)$$

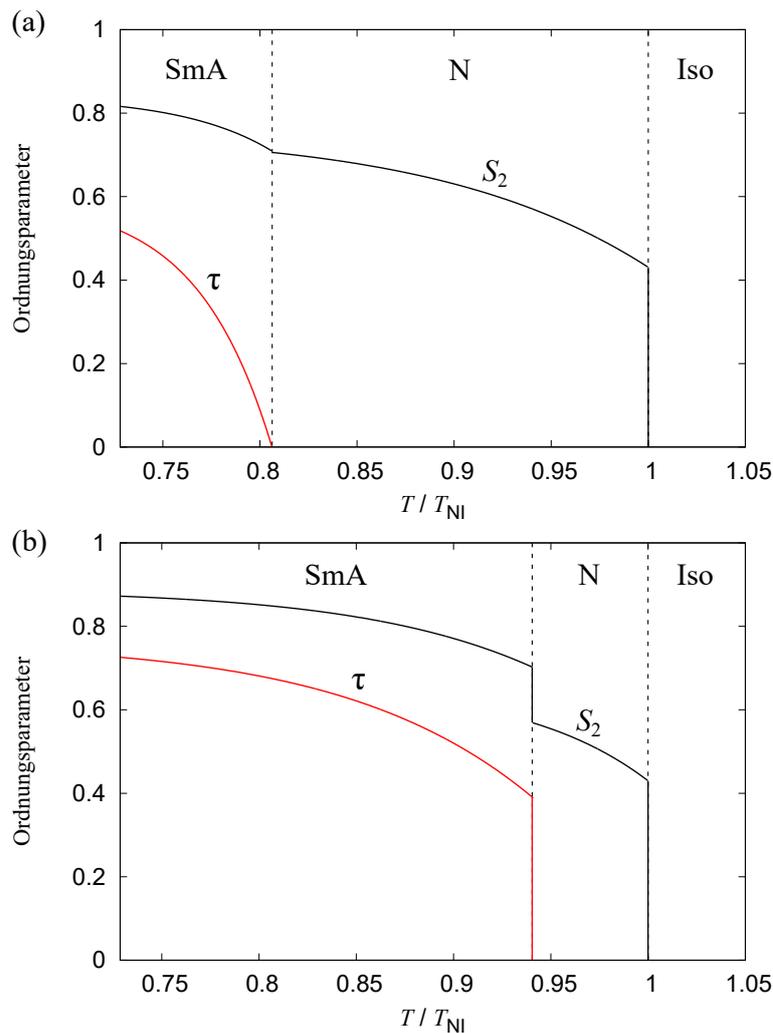
wobei  $\alpha$  eine dimensionslose Größe zur Beschreibung der Wechselwirkungsstärke des Potentials ist und das Verhältnis des schichtbildenden (segregierenden) Teils zum orientierenden Teil des Moleküls darstellt [6]. Als segregierender Teil gilt der aromatische Kern und als orientierender Teil die Seitenketten eines Moleküls. Für  $\tau$  gilt:

$$\tau = \langle \cos(2\pi z/d) \left( \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right) \rangle, \quad (3.51)$$

und für  $\alpha$ :

$$\alpha = 2e^{-(\pi r_a/d)^2}, \quad (3.52)$$

mit  $d$  ist die smektische Schichtdicke und  $r_a$  die Länge des aromatischen Kerns eines Moleküls. Abbildung 3.13 zeigt die temperaturabhängige Auftragung des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  sowie des gemischten Ordnungsparameters  $\tau$  für zwei verschiedene Werte für  $\alpha$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $S_2$  bzw.  $\tau$  lässt sich mittels der Boltzmann-Verteilung und den selbstkonsistenten Lösungen der Gleichungen 1.3 bzw. 3.51 aus den Paarpotentialen 1.2 bzw. 3.50 bestimmen [65]. Gemäß den Landau-Regeln (vgl. Kapitel 3.2.6) ist die Umwandlung Iso-N ein Phasenübergang 1. Ordnung, da sich der Ordnungsparameter  $S_2$  diskontinuierlich mit der Temperatur ändert. Die Umwandlung N-SmA ist im Fall  $\alpha = 0.6$  ein Phasenübergang 2. Ordnung, da sich hier  $\tau$  kontinuierlich von  $\tau = 0$  zu  $\tau \neq 0$  ändert und für  $\alpha = 0.85$  ein Phasenübergang 1. Ordnung aufgrund der diskontinuierlichen Änderung von  $\tau$  mit der Temperatur. Allgemein gilt nach der McMillan-Theorie: Für  $\alpha < 0.7$  ist der N-SmA Phasenübergang 2. Ordnung, für  $0.7 < \alpha < 0.98$  1. Ordnung und für  $\alpha > 0.98$  existiert keine nematische Phase mehr.



**Abbildung 3.13:** Temperaturabhängige Auftragung des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  nach Maier-Saupe (vgl. Kapitel 1.0.2.2) und des gemischten Ordnungsparameters  $\tau$  nach McMillan für zwei Werte für die Wechselwirkungsstärke  $\alpha$ . Nach [65]. (a)  $\alpha = 0.6$ . (b)  $\alpha = 0.85$ .

### 3.2.8 Translationsordnungsparameter $\Sigma$ mittels Röntgenstreuung (Extrapolationsmethode)

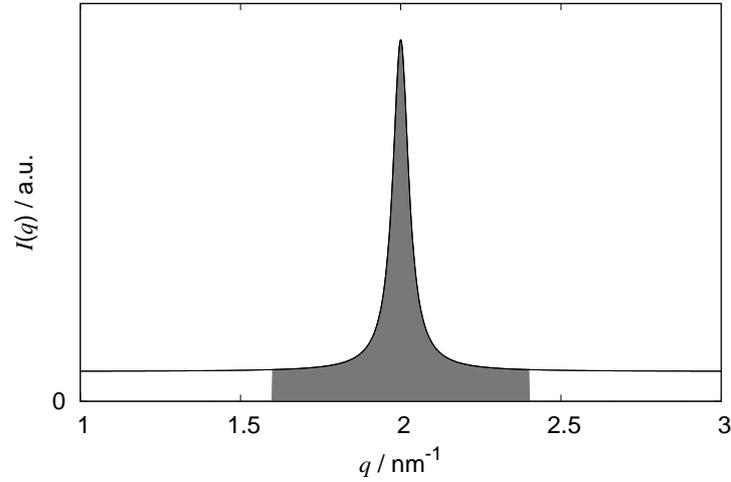
Im Jahr 1979 veröffentlichten Leadbetter und Norris eine Methode (im Nachfolgenden Extrapolationsmethode genannt), um den Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  aus Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten zu bestimmen [24]. Es wird angenommen, dass die Molekülschwerpunkte einer Gauß'schen Verteilung um die Schichtebene gehorchen. Bei einer bestimmten Temperatur kann  $\Sigma$  aus dem Verhältnis der Intensitäten des (002)- und des (001)-Schichtreflexes sowie dem Verhältnis der berechneten Strukturformeln  $F(002)$  und  $F(001)$  einer smektisch A-Phase berechnet werden. Dazu ist jedoch die Anwesen-

heit eines (002)-Schichtreflexes notwendig. Da nicht jede SmA-Phase einen Schichtreflex zweiter Ordnung zeigt, weil zum Beispiel die Molekülschwerpunkte um die Schichtebene keiner Gauß'schen Verteilung gehorchen, ist die Methode nicht immer anwendbar, um  $\Sigma$  zu berechnen.

Im Jahr 2005 veröffentlichten Kapernaum und Gießelmann ein Methode zur Berechnung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$ , ebenfalls aus Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten, jedoch ohne Verwendung des (002)-Schichtreflexes [23]. Die Methode basiert auf einer „Haller-ähnlichen“ Extrapolation der temperaturabhängigen Intensität des (001)-Schichtreflexes  $I(T)$  hinzu  $T = 0$  K [67]. Dazu werden über den Temperaturbereich der smektisch A Phase die Kleinwinkeldiffraktogramme, die den (001)-Reflex der smektischen Schichten enthalten, aufgenommen. Die Schichtreflexe werden bei jeder gemessenen Temperatur der SmA-Phase in einem vorher festgelegten  $q$ -Bereich, der den (001)-Reflex vollständig erfasst, integriert und die integrierten Intensitäten  $I(T)$  erhalten. Der  $q$ -Bereich wird dabei über den gemessenen Temperaturbereich nicht verändert. Ein Untergrund wird bei keiner Messung abgezogen, da ein konstanter Wert, der von  $I(T)$  mit willkürlicher Einheit 'counts', abgezogen wird, keinen Einfluss auf das Ergebnis hat [6]. Abbildung 3.14 zeigt schematisch einen (001)-Schichtreflex. Der graue Bereich ist der integrierte Bereich, der die integrierte Intensität  $I(T)$  liefert. Der Bereich in  $q$  wird für alle Messungen im gemessenen Temperaturbereich nicht verändert. Gemäß Leadbetter gilt für den Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  mit  $I_0$  als der integrierten Intensität des Schichtreflexes bei perfekter Schichtordnung [68]:

$$\Sigma = \sqrt{\frac{I(T)}{I_0}}. \quad (3.53)$$

Bei Kapernaum und Gießelmann ist  $I_0$  ebenfalls die Intensität des (001)-Schichtreflexes mit perfekter Schichtordnung, jedoch bei  $T = 0$  K. Für  $I_0$  wird angenommen, dass hier eine hypothetisch stark unterkühlte SmA-Phase mit perfekter Schichtordnung der Moleküle bei  $T = 0$  K vorliegt, die die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die eigentliche SmA-Phase zeigt. Grundsätzlich liegt der Methode die physikalisch plausible Annahme zu



**Abbildung 3.14:** Schematische Darstellung eines eindimensionalen Röntgendiffraktogramms des Kleinwinkelbereichs einer SmA-Phase mit dem (001)-Reflex der smektischen Schichten. Die graue Fläche symbolisiert den integrierten Bereich  $I(T)$ , mit dem der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  bestimmt wird. Der Untergrund wird für die Bestimmung von  $\Sigma$  nicht abgezogen.

Grunde, dass der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  einem allgemeinen Skalengesetz  $\Sigma \sim \tau^\gamma$  mit  $\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$  folgt:

$$\Sigma = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\gamma, \quad (3.54)$$

wobei  $T_c$  der Phasenumwandlungstemperatur eines hypothetischen Übergangs zweiter Ordnung entspricht. Da jedoch Phasenübergänge erster Ordnung viel häufiger vorkommen, liegt  $T_c$  in diesen Fällen ein wenig über der eigentlichen Phasenumwandlungstemperatur.  $T_c$  wird deshalb auch als die obere Stabilitätsgrenze bezeichnet. Das Einsetzen von Gleichung 3.53 in Gleichung 3.54 ergibt:

$$\sqrt{\frac{I(T)}{I_0}} = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\gamma. \quad (3.55)$$

Daraus folgt

$$I(T) = I_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2\gamma}. \quad (3.56)$$

Durch anschließendes Logarithmieren ergibt sich

$$\log I(T) = \log I_0 + 2\gamma \log\left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \quad (3.57)$$

Eine Funktionsanpassung an  $I(T)$  gemäß Gleichung 3.56 ergibt die Parameter  $I_0$ ,  $\gamma$  und  $T_c$ . Über Gleichung 3.53 kann  $\Sigma$  anschließend für jede gemessene Temperatur  $T$  berechnet werden.

### 3.3 Untersuchte Substanzen

Ein Vergleich der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  aus der Simulation einer SmA-Phase mit starren Stäbchen und den Translationsordnungsparametern einer SmA-Phase eines realen Moleküls wurde am Beispiel des 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB) untersucht. 8CB bietet sich für diesen Vergleich deshalb an, da es wie die simulierten Gay-Berne-Stäbchen eine ähnliche Phasenabfolge aufweist, das heißt beim Abkühlen eine isotrope, nematische, smektisch A und eine kristalline Phase zeigt. 8CB wurde häufig experimentell charakterisiert und mittels Simulationen untersucht [23,52]. Das Molekül wird als möglichst stäbchenförmig angenommen. Abbildung 3.15 zeigt die Strukturformel für 8CB. In der vorliegenden Arbeit wurde 8CB von der Firma Syntho mit einem angegebenen Reinheitsgrad von 99.6% erworben (CAS-Nr.: 52709-84-9).

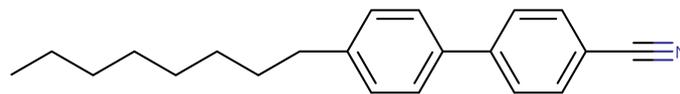


Abbildung 3.15: Untersuchte Substanz 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB).

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst die Methodenentwicklung im Zuge dieser Arbeit vorgestellt. Dazu gehört die Beschreibung der Vorgehensweise zur Simulation flüssigkristalliner Phasen und die Erläuterung der selbsterstellten Methode zur Berechnung möglichst realistischer zweidimensionaler Röntgendiffraktogramme aus den erhaltenen Simulationsdaten. Anschließend folgt eine Diskussion der Simulationsergebnisse und der daraus berechneten 2D-Diffraktogramme.

Eine Anwendung der berechneten Röntgendiffraktogramme auf zwei experimentelle Methoden zur Berechnung der Orientierungs- bzw. Translationsordnungsparameter flüssigkristalliner Phasen folgt und die gewonnenen Ergebnisse werden diskutiert.

Als letztes Kapitel wird schließlich die eigens entwickelte Methode zur Berechnung zweidimensionaler Röntgendiffraktogramme auf „De Vries“-Phasen angewendet und die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Struktur solcher Phasen diskutiert.

### 4.1 Methodenentwicklung

#### 4.1.1 Simulation flüssigkristalliner Phasen

Alle flüssigkristallinen Phasen in dieser Arbeit wurden mittels Molekulardynamik (Kapitel 3.1.2), unter Verwendung des Programms ESPResSo (Engl. Extensible Simulation Package for Research on Soft matter), simuliert [69,70]. Zur Simulation stäbchenförmiger Partikel wurde das Gay-Berne-Potential (siehe Kapitel 3.1.5) verwendet. Die Steuerung

von ESPResSo erfolgte mittels der Open-Source Skriptsprache TCL, in der die Steuerkripte für die Simulationen geschrieben wurden. Für alle Simulationsreihen, die in Kapitel 4.3 vorgestellt werden, wurde folgende Vorgehensweise für die Simulation gewählt:

1. Setzen von  $N$  Teilchen in eine Simulationsbox. Dabei wurde eine kubische Anordnung der Teilchen gewählt.
2. Festlegen der Simulationsparameter wie reduzierte Temperatur  $T^*$ , externer Druck  $p^*$  und Gay-Berne-Potentialparameter  $\sigma_0$  (Mindestabstand),  $\epsilon_0$  (Potentialtiefe),  $k_1$  (Form-Anisotropie) und  $k_2$  (Potential-Anisotropie).
3. Start der Simulation bei reduzierter Temperatur  $T^*$  bis die vorgegebene Anzahl  $n_{steps}$  an Iterationen der Bewegungsgleichung erreicht ist.
4. Anpassung des Volumens der Simulationsbox, so dass der Druck  $p^*$  während der Simulation konstant bleibt.
5. Speichern von Simulationsmomentaufnahmen, bestehend aus einer Liste von Positionsvektoren und Quaternionen jedes Teilchens in der Simulationsbox zu ausgewählten Zeitpunkten. Die Quaternionen sind in Kapitel 3.1.9 erläutert und werden zur Rotation von Vektoren im dreidimensionalen Raum verwendet.
6. Verringerung der Temperatur um  $\Delta T^*$ .
7. Start des nächsten Simulationszykluses durch Sprung zu Punkt 3.

Die Schritte 3 - 6 werden so lange wiederholt, bis eine vorgegebene Anzahl von  $n$  Simulationszyklen abgearbeitet sind.

## 4.1.2 Berechnung von 2D-Diffraktogrammen aus Simulationsdaten

### 4.1.2.1 Grundlagen

In Beugungsexperimenten werden elektromagnetische Wellen an den Elektronen der Moleküle einer Probe gestreut. Durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz der gestreuten Wellen entsteht das zugehörige, charakteristische Beugungsmuster (Diffraktogramm) (siehe Kapitel 3.2). Aus dem Diffraktogramm, im reziproken Raum (Einheit z.B. [m<sup>-1</sup>]), kann die Anordnung der Teilchen im Realraum (Einheit z.B. [m]) bestimmt werden. Die Intensität am Streuvektor  $\mathbf{q}$  auf einem Diffraktogramm  $I(\mathbf{q})$  ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors  $F(\mathbf{q})$ , der ein Maß für das winkelabhängige Streuvermögen der Elektronendichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  an der Koordinate  $\mathbf{r}$  einer Probe ist [53,54]:

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2. \quad (4.1)$$

Der Strukturfaktor ist die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  einer Probe im Streuvolumen  $V_P$ :

$$F(\mathbf{q}) = \int_{V_P} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (4.2)$$

Im Prinzip lässt sich durch eine inverse Fourier-Transformation aus einem in einem Beugungsexperiment bestimmten Diffraktogramm die Elektronendichte der Probe, und damit deren Struktur, berechnen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{q}. \quad (4.3)$$

Allerdings muss zuerst das Phasenproblem mit einer entsprechenden Methode gelöst werden. Da wie in Gleichung 4.1 ersichtlich ist, nur die Intensität  $I(q)$  beim Auftreffen einer elektromagnetischen Welle auf einen Detektor erhalten wird, geht jegliche Information über die Phase der Welle verloren.

Der Vorteil von Simulationen besteht nun darin, dass zu jedem Zeitpunkt die Positionen aller Partikel genau bekannt, was bedeutet, dass zu jedem Zeitpunkt ein Diffraktogramm der Momentaufnahme der Simulation entsprechend den Gleichungen 4.1 und 4.2

berechnet werden kann. Damit kann beispielsweise die Verlässlichkeit von experimentellen Diffraktionsmethoden untersucht werden.

#### 4.1.2.2 2D-Diffraktogramme nach Bates und Luckhurst

Bates und Luckhurst stellten bereits 2003 eine Methode vor, um 2D-Diffraktogramme von flüssigkristallinen Phasen aus ellipsoidalen Teilchen zu berechnen [71]. Diese Methode basiert auf der Verwendung einer eindimensionalen Fourier-Transformation der Streufaktoren  $S$  aller ellipsoidalen Teilchen einer Simulationsmomentaufnahme zu einem Zeitpunkt  $t$ . Für den Streufaktor  $S_j$  eines ellipsoidalen Teilchens  $j$  gilt folgende Gleichung [72]:

$$S_j(\hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{q}) = \frac{3(\sin \gamma_j - \gamma_j \cos \gamma_j)}{\gamma_j^3}, \quad (4.4)$$

wobei  $\gamma_j$  abhängig vom Durchmesser der ellipsoidalen Teilchen  $\sigma_0$ , dem Betrag des Streuvektors  $q = |\mathbf{q}|$  und der Orientierung des Partikels bezüglich der Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl ist:

$$\gamma_j = \frac{1}{2} q \sigma_0 \sqrt{k_1^2 \cos^2 \phi_j + \sin^2 \phi_j}. \quad (4.5)$$

Für den Winkel  $\phi_j$  gilt:

$$\cos \phi_j = \frac{\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j}{|\mathbf{q}|}. \quad (4.6)$$

Damit ist  $\phi_j$  der Winkel zwischen dem Streuvektor  $\mathbf{q}$  und dem Richtungseinheitsvektor  $\hat{\mathbf{u}}_j$ . Alle Streuvektoren  $\mathbf{q}$  werden hier als in der Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl liegend betrachtet. Der 3D-Strukturfaktor ergibt sich schließlich durch folgende diskrete Fourier-Transformation für ein  $N$ -Teilchensystem:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N S_j(\hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{q}) \exp(-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (4.7)$$

und daraus die Intensitätsverteilung  $I(\mathbf{q})$ :

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2. \quad (4.8)$$

#### 4.1.2.3 Berechnung von 2D-Diffraktogrammen nach eigenem Verfahren

In der vorliegenden Arbeit wurde abweichend von der von Bates und Luckhurst vorgestellten Prozedur, eine eigene Methode entwickelt, um 2D-Diffraktogramme aus Simulationsdaten zu berechnen. Da das Ziel dieser Arbeit die Berechnung möglichst realistischer 2D-Diffraktogramme war, wurden in der eigenen Methode folgende Punkte besonders beachtet:

- Die Möglichkeit zur Berechnung eines 2D-Diffraktogramms aus beliebigen Elektronendichteverteilungen  $\rho(\mathbf{r})$  anstatt die Verwendung einer geschlossenen Gleichung für den Streufaktor  $S_j$ .
- Die Möglichkeit, ein Diffraktogramm aus einer beliebigen Richtung für eine gegebene Elektronendichteverteilung aufzunehmen, anstatt nur senkrecht zu den Hauptachsen des Koordinatensystems.
- Schnelle Berechnung des Diffraktogramms durch die Verwendung der Fast Fourier Transformation anstatt einer diskreten Fourier-Transformation.
- Beachtung der Ewald-Konstruktion der Beugung mittels Schnitt des 3D Struktur-faktors mit der Ewald-Kugel, deren Radius so gewählt wird, dass die simulierten Ergebnisse mit experimentellen Ergebnissen vergleichbar sind.
- Summation von 2D-Diffraktogrammen zu mehreren Zeitpunkten, zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Hierdurch wird, wie in Streuexperimenten, über die thermischen Fluktuationen im Flüssigkristall gemittelt.

Durch die Beachtung der genannten Punkte konnten Flexibilität und Geschwindigkeit der Berechnung zweidimensionaler Diffraktogramme gesteigert und möglichst realistische Diffraktogramme erhalten werden. Die Vorgehensweise der im Zuge dieser Arbeit entwickelten Methode zur Berechnung zweidimensionaler Diffraktogramme aus Simulationsdaten wird im Nachfolgenden detailliert erläutert.

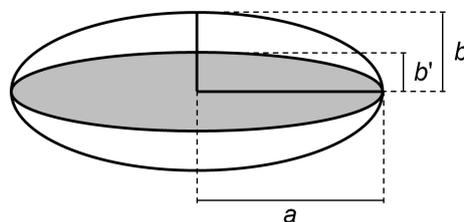
Folgende Punkte fassen die Vorgehensweise zur Berechnung der zeitlich gemittelten Diffraktogramme zusammen:

1. Berechnung einer 3D-Elektronendichteverteilung für die Momentaufnahme der Simulation.
2. Berechnung des 3D-Strukturfaktors aus der Elektronendichteverteilung mittels diskreter 3D-Fourier-Transformation.
3. Schnitt des 3D-Strukturfaktors mit der Ewald-Kugel bei vorgegebener reduzierter Wellenlänge  $\lambda^*$  und Richtung des einfallenden Strahls zur Berechnung des 2D-Diffraktogramms der Simulationsmomentaufnahme.
4. Summation mehrerer 2D-Diffraktogramme zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Simulation aber bei gleicher reduzierter Temperatur.

Alle vier Schritte werden im Folgenden detailliert erklärt und wurden im eigens für die vorliegende Arbeit erstellten Programm *FTMol* implementiert. Bildschirmaufnahmen und weitere Details des Programmes *FTMol* sind im Anhang zu finden.

#### 4.1.2.4 Elektronendichteverteilung

Für die Berechnung von Diffraktogrammen aus ellipsoidalen Teilchen wurde eine möglichst simple aber dennoch realistische Elektronendichte der Teilchen angenommen. Die Elektronendichte wurde im Innern der ellipsoidalen Partikel konzentriert, da in realen Molekülen hauptsächlich die Elektronendichte der inneren C-Atome und kaum die in den äußeren H-Atomen zur Gesamtelektronendichte beitragen. Abbildung 4.1 zeigt ein Teilchen mit kleiner Halbachse  $b$  und großer Halbachse  $a$ . Der dunkelgraue Bereich ent-



**Abbildung 4.1:** Dargestellt ist die in der vorliegenden Arbeit verwendete Elektronendichte eines einzelnen ellipsoidalen Teilchens mit kurzer Halbachse  $b$  und langer Halbachse  $a$ , die im Innern des Teilchens konzentriert ist (dunkelgrauer Bereich).

spricht dem Teil eines Gay-Berne Partikels in dem die Elektronendichte auf einen von Null verschiedenen, aber konstanten Wert gesetzt wurde. Dieses dünnere Ellipsoid hat

die gleiche lange Halbachse  $a$ , aber eine kürzere Halbachse  $b'$  als das eigentliche ellipsoide Teilchen. Es gilt  $b' = s b$  und  $0 < s < 1$ . Für diese Arbeit wurde nur  $s = 0.5$  verwendet.

Die Verwendung dünner Elektronendichterepräsentationen der Teilchen gewährleistete außerdem einen ausreichend hohen Kontrast der Teilchen im Hinblick auf die Fourier-Transformation. Wurden die Teilchen bezüglich ihrer Elektronendichte als zu dick dargestellt, so dass sie sich beispielsweise fast überlappten, nahm die Qualität der 2D-Diffraktogramme spürbar ab.

Die Elektronendichten der einzelnen ellipsoidalen Teilchen wurden auf ein dreidimensionales, kubisches Gitter, das die Simulationsbox homogen ausfüllte, abgebildet und somit die Elektronendichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  im gesamten Streuvolumen erhalten. Das Gitter bestand für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationsreihen aus  $n_{\text{gitter}} = 400$  Gitterpunkten in jeder Raumdimension, also insgesamt 64 Mio. Gitterpunkten. Die Verwendung von zu wenigen Gitterpunkten führte zu einer Abnahme der Qualität der Diffraktogramme.

#### 4.1.2.5 3D-Strukturfaktor

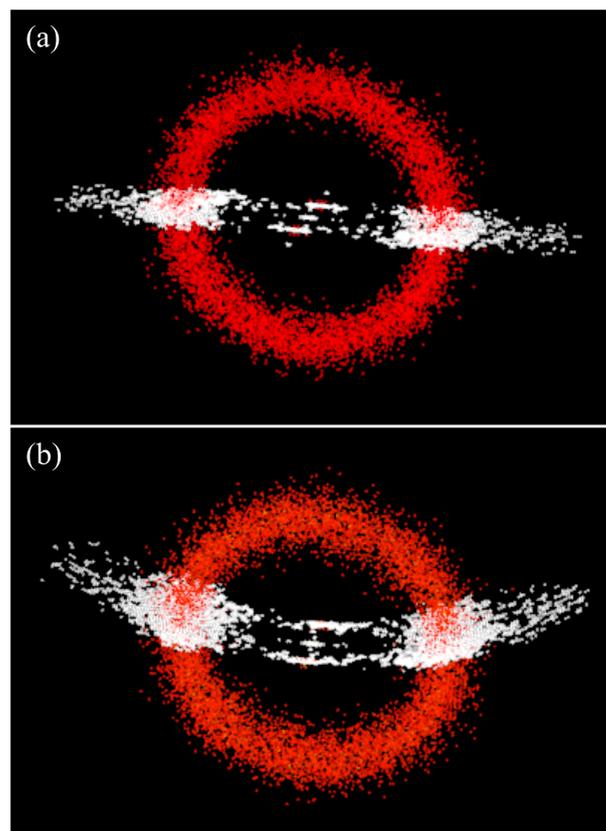
Mittels dreidimensionaler, schneller Fourier-Transformation (FFT: engl. Fast Fourier Transform) wurde der 3D-Strukturfaktor  $F(\mathbf{q})$  berechnet. Er liegt wie die Elektronendichte einer Simulationsmomentaufnahme als dreidimensionales, kubisches Gitter mit  $n_{\text{gitter}} = 400$  Gitterpunkten in jeder Dimension des reziproken Raumes vor. Für die tatsächliche Berechnung der Fourier-Transformierten wurde die Softwarebibliothek FFTW3 von Frigo und Johnson verwendet [73]. Der Vorteil der Verwendung der FFT anstatt einer „normalen“ diskreten Fourier-Transformation (DFT) liegt in der Geschwindigkeit, wobei sich die Laufzeit-Komplexität einer 3D-DFT von  $\mathcal{O}(n_{\text{gitter}}^6)$  auf  $\mathcal{O}(\log^3(n_{\text{gitter}})n_{\text{gitter}}^3)$  verbessert. Das heißt, bei 400 Gitterpunkten bedeutet das anstatt ca.  $400^6$  Berechnungen durchzuführen, reichen mit der FFT ca.  $3 \cdot 400^3$  Berechnungen.

#### 4.1.2.6 2D-Diffraktogramm

Um möglichst realistische 2D-Diffraktogramme zu berechnen, wurde der 3D-Strukturfaktor mit der Ewald-Kugel geschnitten (vgl. Abb. 3.5). Der Radius der Ewald-Kugel ergab

sich aus der Wellenlänge  $\lambda^*$ , die in ihrem Wert das Verhältnis der Wellenlänge von Cu-K $\alpha$ -Strahlung zum Durchmesser der Teilchen widerspiegelt. Das heißt für Partikel mit dem reduzierten Teilchendurchmesser  $\sigma_0 = 1.0$  wurde eine Wellenlänge für die Ewald-Kugel von  $\lambda^* = 0.308$  verwendet, was einem Verhältnis von 3.3 von Teilchendurchmesser zu Wellenlänge entspricht. In Experimenten beträgt der effektive Teilchendurchmesser etwa 0.5 nm und die Wellenlänge von Röntgenstreuexperimenten liegt bei 0.15 nm was einem ähnlichen Verhältnis von ca. 3.3 entspricht. Durch dieses Vorgehen wurden möglichst realistische Diffraktogramme, die direkt mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden können, erhalten.

Abbildung 4.2 zeigt zwei Schnitte des 3D-Strukturfaktors einer nematischen Phase aus ellipsoiden Partikeln mit der Ewald-Kugel. Wird eine reduzierte Wellenlänge  $\lambda^* = 0.001$

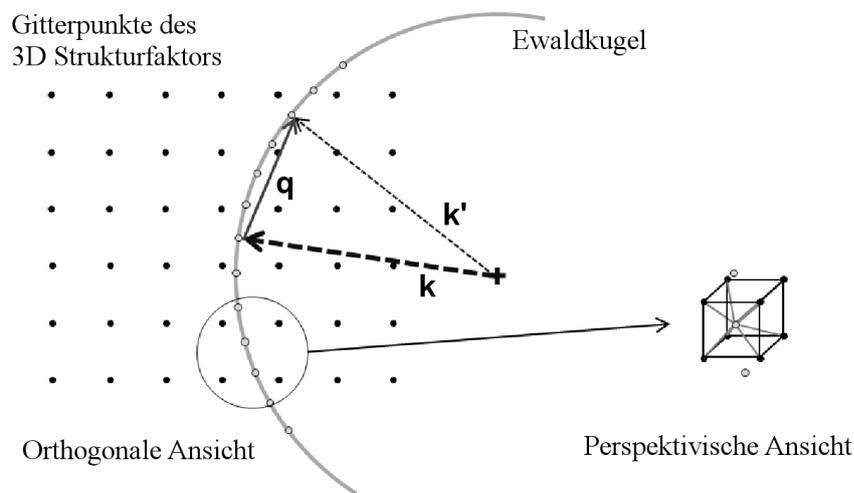


**Abbildung 4.2:** Schnitt des 3D-Strukturfaktors (rot) mit der Ewald-Kugel. Nur der für das berechnete Diffraktogramm wichtige Teil der Ewald-Kugel ist in Form weißer Punkte eingezeichnet. (a) Eine Wellenlänge  $\lambda^* = 0.001$  wurde verwendet wodurch die Ewald-Kugel einen sehr großen Radius bekommt und der Schnitt mit dem Strukturfaktor nahezu planar ist. (b) Die Wellenlänge  $\lambda^* = 0.308$  ergibt einen Schnitt mit der Ewald-Kugel, der mit experimentellen Bedingungen vergleichbar ist.

verwendet, die nicht mit experimentellen Bedingungen vergleichbar ist (Abb. 4.2 a), ist

der Schnitt nahezu planar. Die Verwendung der reduzierten Wellenlänge  $\lambda^* = 0.308$ , die mit experimentellen Bedingungen vergleichbar ist, ergibt einen realistischeren Schnitt der Ewald-Kugel (Abbildung 4.2 b). In der vorliegenden Arbeit wurde für alle berechneten Diffraktogramme die experimentellen Bedingungen angepasste Wellenlänge  $\lambda^* = 0.308$  verwendet.

Die tatsächliche Berechnung der Punkte auf einem berechneten 2D-Diffraktogramm ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Die Punkte des dreidimensionalen, kubi-

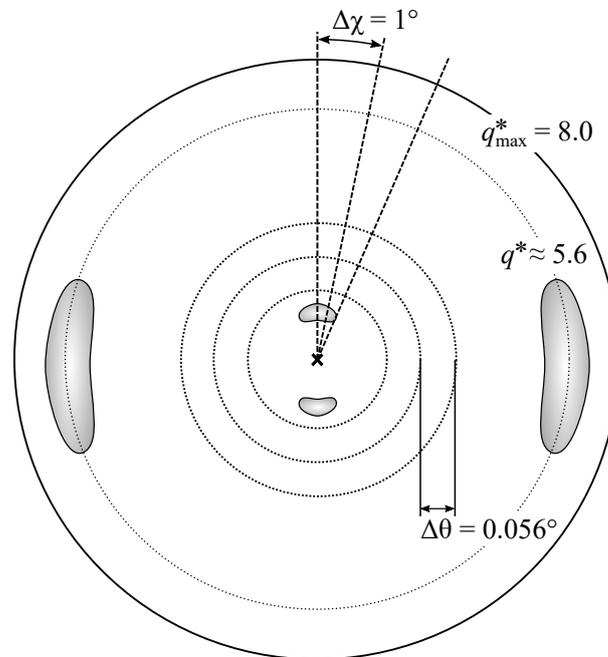


**Abbildung 4.3:** Praktische Durchführung des Schnittes der Ewald-Kugel mit dem 3D-Strukturfaktor. Die schwarzen Punkte repräsentieren den 3D-Strukturfaktor und die graue Linie die Ewald-Kugel. Die grauen Kreise auf der Ewald-Kugel stellen die Punkte des 2D-Diffraktogramms dar, deren Intensitäten durch trilineare Interpolation der acht umgebenden Punkte des 3D-Strukturfaktors berechnet werden.

schen Gitters des 3D-Strukturfaktors sind als schwarze Punkte eingezeichnet. Die graue Linie zeigt die Ewald-Kugel mit einem Radius reziprok zur gewählten Wellenlänge. Die Ewald-Kugel ist in diskrete Punkte unterteilt (graue Kreise). Jeder Punkt auf der Ewald-Kugel erfüllt die Streubedingung (vgl. Kapitel 3.2). Die Intensität des Strukturfaktors an jedem dieser Punkte im dreidimensionalen Raum werden durch die acht ihn umgebenden Punkte des 3D-Strukturfaktors durch trilineare Interpolation berechnet.

Für die Berechnung eines 2D-Diffraktogramms wird das Maximum  $q_{\max}^*$  so gewählt, dass die diffusen Weitwinkelmaxima, die bei  $q^* \approx 6.3$  liegen, vollständig enthalten sind. In azimuthaler, das heißt  $\chi$ -Richtung, wurde die Ewald-Kugel in 360 Teile aufgeteilt ( $\Delta\chi = 1^\circ$ ) und in radialer Richtung in 200 Teile ( $\Delta q^* = 0.04$ ). Damit ergibt sich mittels Gleichung 3.32 eine Streuwinkelauflösung von  $\Delta\theta = 0.056^\circ$ . Abbildung 4.4 zeigt schema-

tisch den für die Berechnung zweidimensionaler Diffraktogramme verwendete Teil der Ewald-Kugel in der Draufsicht (parallel zum Wellenvektor  $\mathbf{k}$  des einfallenden Strahls). Damit ergibt sich mittels Gleichung 3.32 eine Streuwinkelauflösung von  $\Delta\theta = 0.056^\circ$ .

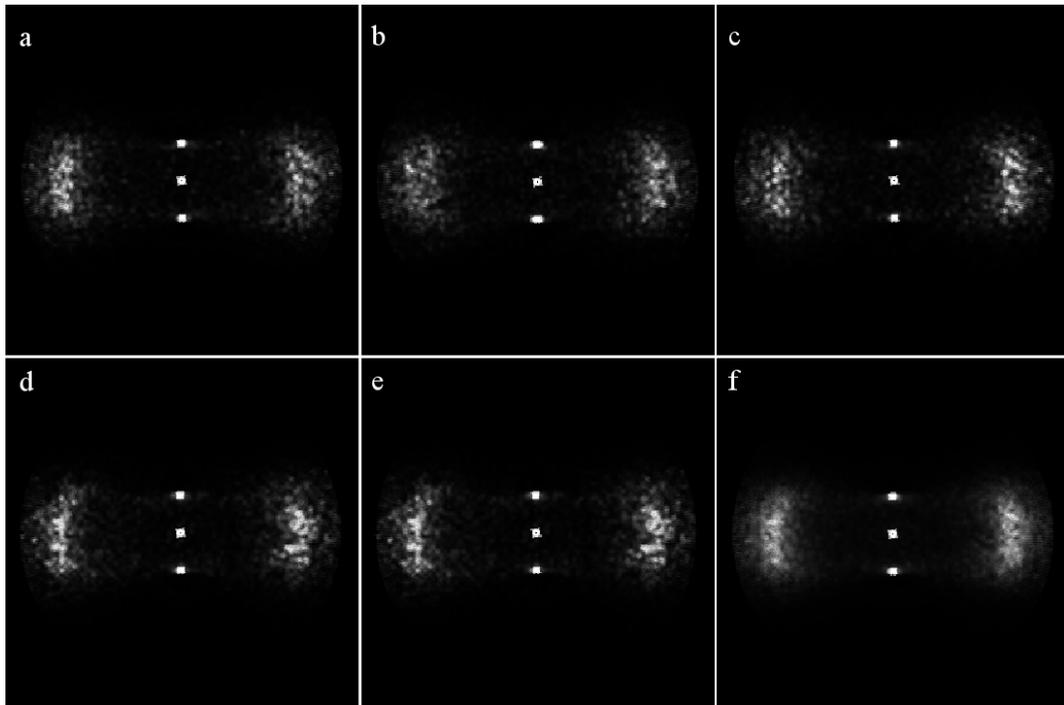


**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung des für die Berechnung zweidimensionaler Diffraktogramme berechneten Teils der Ewald-Kugel in der Draufsicht (parallel zum einfallenden Strahl). Die azimuthale Winkelauflösung beträgt  $\Delta\chi = 1^\circ$  und die Streuwinkelauflösung beläuft sich auf  $\Delta\theta = 0.056^\circ$ . Das Maximum für  $q^*$  wird so gewählt, das die Weitwinkelmaxima (bei  $q^* \approx 5.6$ ) vollständig im Diffraktogramm enthalten sind ( $q_{\max}^* = 8.0$ ).

#### 4.1.2.7 Zeitliche Mittelung der Diffraktogramme

Die Zeitskala der thermische Fluktuationen realer Moleküle liegt im Bereich von  $10^{-9}$  Sekunden. Die Zeitskala eines Röntgenexperiments liegt hingegen im Bereich von  $10^1$  Sekunden, was bedeutet, dass ein Experiment über sehr viele thermische Fluktuationen zeitlich mittelt. Um möglichst realistische Röntgenbilder berechnen zu können, werden deshalb, wie nachfolgend beschrieben, die berechneten Diffraktogramme ebenfalls zeitlich gemittelt. Die Abbildungen 4.5 a-e zeigen fünf Diffraktogramme, die jeweils zu einem unterschiedlichen Zeitpunkt, aber bei gleicher Temperatur und im thermischen Gleichgewicht berechnet wurden. Abbildung 4.5 f zeigt das aus diesen fünf einzelnen Diffraktogrammen durch Addition der Pixel an jeweils gleicher Stelle erhaltene Diffraktogramm. Wichtig dabei ist, dass die Diffraktogramme aus genau gleicher Richtung aufgenommen

werden, das heißt der Schnitt mit der Ewald-Kugel für alle verwendeten Einzeldiffraktogramme den gleichen Winkel zum Direktor aufwiesen. Die Qualitätszunahme in Form eines deutlich verbesserten Signal-Rausch-Verhältnisses der berechneten Diffraktogramme durch zeitliche Mittelung ist deutlich zu erkennen.



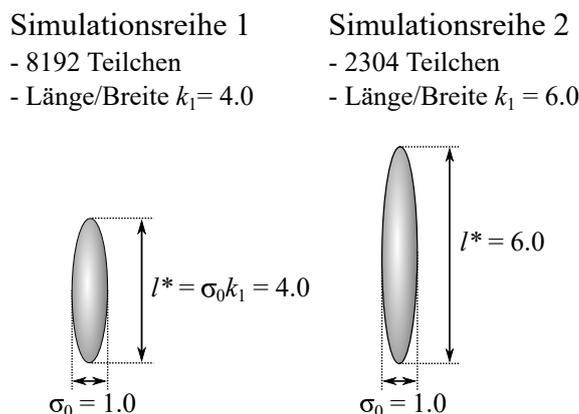
**Abbildung 4.5:** (a-e) Aus einzelnen Momentaufnahmen bei unterschiedlicher Simulationszeit, aber bei konstanter Temperatur und Druck, berechnete Diffraktogramme der SmA-Phase einer MD-Simulation mit dem Gay-Berne Potential. (f) Summe der Einzeldiffraktogramme aus a-e. Das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis ist deutlich zu erkennen.

## 4.2 Simulationen und berechnete 2D-Diffraktogramme

Dieses Kapitel beschreibt und diskutiert die Ergebnisse der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen molekulardynamischen Simulationen. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Berechnung möglichst realistischer zweidimensionaler Diffraktogramme aus Simulationsdaten. Daher werden die aus den durchgeführten Simulationsreihen, mittels der im vorangegangenen Kapitel erläuterten Methode, berechneten 2D-Diffraktogramme bezüglich ihrer Qualität diskutiert. Anschließend wird Abfolge der flüssigkristallinen Phasen sowie die Temperaturabhängigkeit von Orientierungs- und Translationsordnungsparameter anhand der durchgeführten Simulationsreihen diskutiert.

### 4.2.1 Durchgeführte Simulationen

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Orientierungs- und Translationsordnungsparameter wurden nach der in den Kapiteln 3.1 und 4.1.1 beschriebenen Vorgehensweise zwei Reihen mit temperaturabhängigen Simulationen mittels Molekulardynamik durchgeführt. Dabei wurde die Anzahl der Teilchen  $N$  sowie die Länge  $l^* = \sigma_0 k_1$  der ellipsoidalen Teilchen variiert. Für Simulationsreihe 1 wurden 8192 Teilchen und für Simulationsreihe 2 wurden 2304 Teilchen verwendet. Abbildung 4.6 zeigt schematisch die beiden Hauptunterschiede der Simulationsreihen.



**Abbildung 4.6:** Hauptunterschiede beider im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Simulationsreihen. Teilchenanzahl und Länge der Partikel wurden variiert.

Für Simulationsreihe 1 wurden ellipsoide Teilchen mit einem reduzierten Durchmesser von  $\sigma_0 = 1.0$  und einem Länge-Breite-Verhältnis von  $k_1 = 4.0$  verwendet. Für Simulationsreihe 2 Teilchen mit  $\sigma_0 = 1.0$  und  $k_1 = 6.0$ . In beiden Simulationsreihen wurde ausgehend von der isotropen Phase in kleinen Temperaturschritten  $\Delta T^*$  abgekühlt, bis jeweils eine kristalline Phase vorlag. Bei jedem Temperaturschritt wurde die Simulation hinreichend lange equilibriert, bis ein thermisches Gleichgewicht erreicht war. Durch die geringere Teilchenanzahl in Simulationsreihe 2 mussten weniger Integrationen der Bewegungsgleichung (Iterationsschritte)  $n_{\text{iter}}$  durchgeführt werden, da eine Simulation mit geringerer Teilchenanzahl bei einer gegebenen Temperatur schneller thermisches Gleichgewicht erreicht als mit höherer Teilchenanzahl. Die Teilchenanzahl wurde während der Simulationsreihe jeweils konstant gehalten, ebenso wie der externe Druck  $p_{\text{ext}}^*$ , der in beiden Simulationsreihen auf 1.0 gesetzt wurde. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Simulationsparameter zusammengefasst.

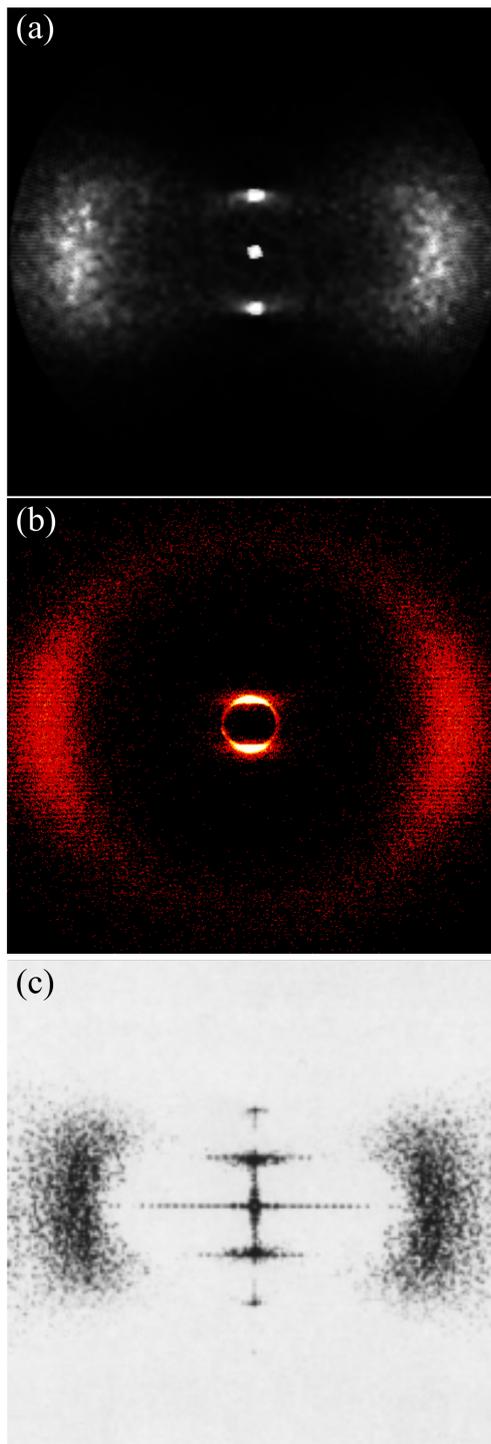
**Tabelle 4.1:** Liste der für Simulation 1 (kurze Teilchen) und Simulation 2 (lange Teilchen) verwendeten Simulationsparameter. Beide Simulationsreihen wurden bei konstantem reduziertem Druck  $p_{\text{ext}}^*$  durchgeführt.

Parameter		Simulationsreihe 1	Simulationsreihe 2
Mindestabstand	$\sigma_0$	1.0	1.0
Potentialtiefe	$\epsilon_0$	1.0	1.0
Form-Anisotropie	$k_1$	4.0	6.0
Energie-Anisotropie	$k_2$	2.0	2.0
Potential-Cutoff	$r_{\text{cut}}^*$	5.0	7.0
Druck	$p_{\text{ext}}^*$	1.0	1.0
Teilchenanzahl	$N$	8192	2304
Zeitschritt	$\Delta t^*$	0.001	0.001
Iterationsschritte	$n_{\text{iter}}$	200.000	80.000
Starttemperatur	$T_{\text{start}}^*$	1.2	2.2
Temperaturschritt	$\Delta T^*$	-0.001	-0.001
Endtemperatur	$T_{\text{ende}}^*$	0.5	1.0

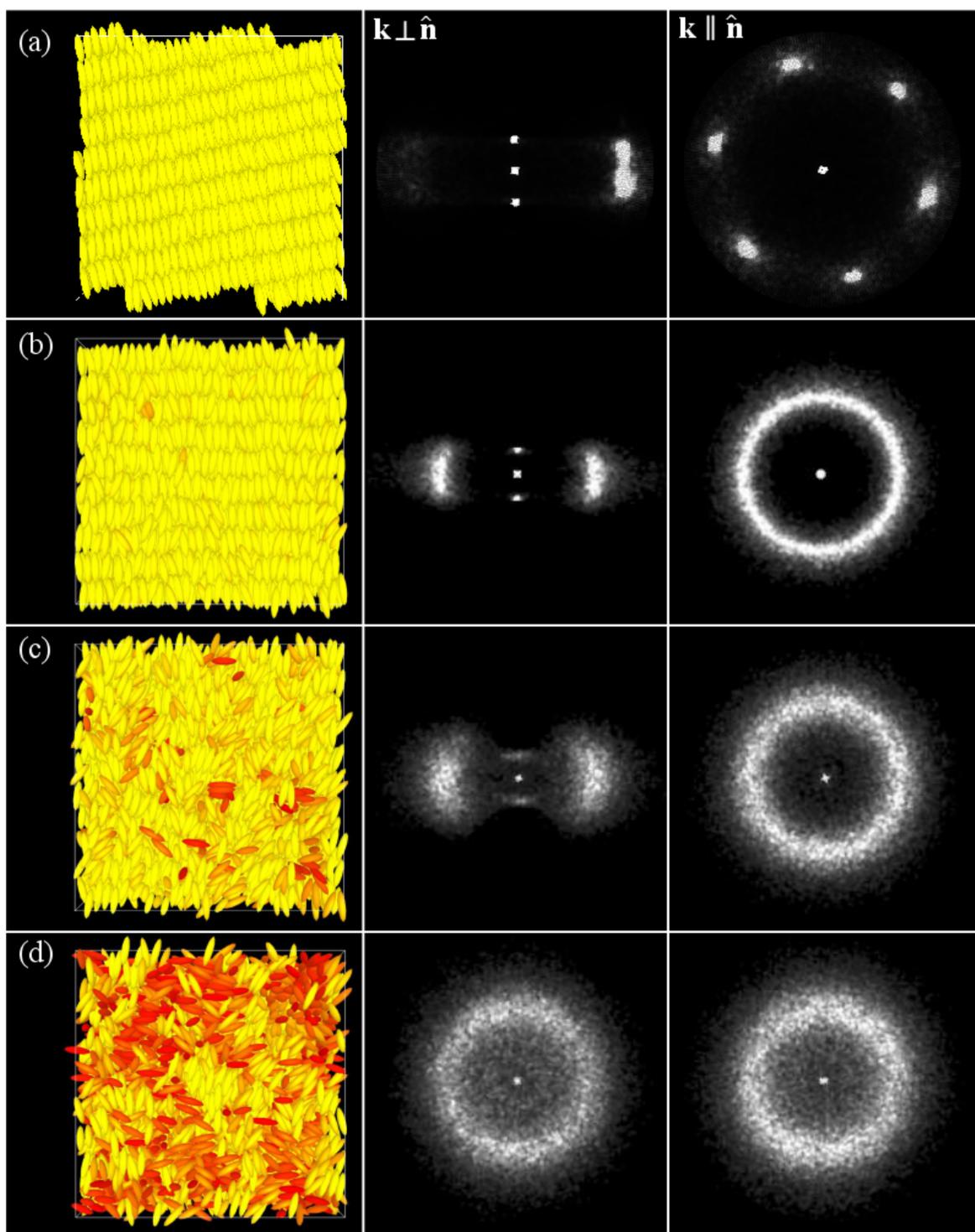
## 4.2.2 2D-Diffraktogramme

Ein exemplarischer Vergleich des in der vorliegenden Arbeit berechneten 2D-Diffraktogramms einer SmA-Phase (Abb. 4.7 a) mit einem mittels Röntgenweitwinkeldiffraktometrie gemessenen 2D-Diffraktogramm einer SmA-Phase (Abb. 4.7 b) zeigt einen Qualitätsfortschritt gegenüber einem nach Bates *et al.* [71] berechneten 2D-Diffraktogramm einer SmA-Phase (Abb. 4.7 c): Das hohe Signal-Rausch-Verhältnis durch die Mittelung mehrerer equilibrierter 2D-Diffraktogramme zu unterschiedlichen Zeitpunkten, aber gleicher Temperatur, ist trotz der Verwendung von nur 8192 Teilchen in der vorliegenden Arbeit, anstatt der 72000 Teilchen in der Arbeit von Bates *et al.*, deutlich erkennbar. Auch konnte durch den Einsatz der schnellen Fourier-Transformation (FFT), das bei Bates *et al.* noch erkennbare, für die Simulationsbox charakteristische Streukreuz in der Mitte des Diffraktogramms, eliminiert werden [73]. Es sei angemerkt, dass das Weitwinkelmaximum in Abb. 4.7 b (Beispiel eines 2D-Diffraktogramms eines realen Flüssigkristalls) in  $\chi$ -Richtung breiter ist als in den Simulationsbeispielen in Abb. 4.7 a bzw. c, da der Orientierungsordnungsparameter in der SmA-Phase des beispielhaft verwendeten realen Flüssigkristalls niedriger ist, als in Simulationen mit starren Stäbchen. Die Verbreiterung des Kleinwinkelreflexes in Abb. 4.7 b liegt ebenfalls am niedrigen  $S_2$ . In Abb. 4.7 c werden die Kleinwinkelreflexe von der hier sichtbaren Streuung der Simulationsbox überlagert, wodurch sie ebenfalls verbreitert erscheinen.

Nachdem die hohe Qualität der im Zuge dieser Arbeit entwickelten Methode anhand der exemplarisch gezeigten SmA-Phase bestätigt wurde, sollen im Folgenden die Gestalt der 2D-Diffraktogramme der unterschiedlichen Phasen anhand der Simulationsreihe 1 diskutiert werden. Abbildung 4.8 zeigt vier Simulationsmomentaufnahmen von Simulationsreihe 1 (kurze Partikel). Die berechneten zeitlich gemittelten 2D-Diffraktogramme bei einfallendem Röntgenstrahl senkrecht bzw. parallel zum Direktor  $\hat{n}$  der jeweiligen Phase sind daneben abgebildet. Die kristalline Phase (Abb. 4.8 a) zeigt bei  $\mathbf{k} \parallel \hat{n}$  hexagonal angeordnete, scharfe Reflexe, die den Netzebenen der Teilchen mit hexagonaler Elementarzelle innerhalb der Schichten des Kristalls entsprechen. Bei  $\mathbf{k} \perp \hat{n}$  sind im Kleinwinkelbereich scharfe Schichtreflexe zu erkennen, da entlang der Schichtnormalen eine kristalline Fernordnung ausgebildet ist. Jedoch ist das unsymmetrische

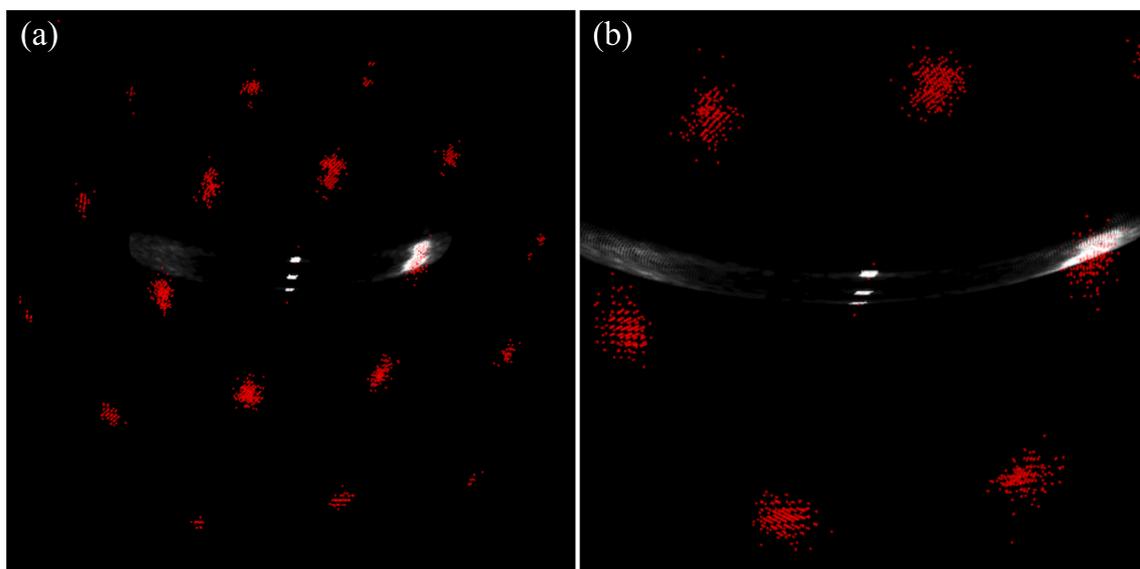


**Abbildung 4.7:** Qualitativer Vergleich zweidimensionaler Diffraktogramme von SmA-Phasen. (a) Mittels der im Zuge dieser Arbeit entwickelten Methode (Kapitel 4.1.2.3) aus 8192 ellipsoidalen Teilchen mit Länge-Breite-Verhältnis von 4.0 berechnetes zeitlich gemitteltetes Diffraktogramm. (b) Experimentell aufgenommenes Diffraktogramm einer Mischung aus 50 mol% 2-(Octyloxy)-5-(4-(octyloxy)phenyl)pyrimidin und 50 mol% 5-(Decyloxy)-2-(4-(decyloxy)phenyl)pyrimidin bei 100°C. (c) Mittels der Methode von Bates and Luckhurst (Kapitel 4.1.2.2) aus 72000 ellipsoidalen Teilchen mit Länge-Breite-Verhältnis von 4.4 berechnetes 2D-Diffraktogramm. Die Streuung der Simulationsbox ist als Kreuz in der Mitte des Diffraktogramms zu erkennen. Aus [71].



**Abbildung 4.8:** Links: Momentaufnahmen einer Simulation mit 8192 Gay-Berne Partikeln mit einem Länge-Breite Verhältnis von 4. Die Färbung der Teilchen von gelb nach rot repräsentiert den Winkel zum Direktor  $\hat{n}$  der Phase. Gelb steht für kleine, und rot für große Winkel. Mitte: Die zugehörigen zeitlich gemittelten 2D-Diffraktogramme bei einfallendem Röntgenstrahl senkrecht zum Direktor ( $\mathbf{k} \perp \hat{n}$ ). Rechts: Zeitlich gemittelte Diffraktogramme bei einfallendem Röntgenstrahl parallel zum Direktor ( $\mathbf{k} \parallel \hat{n}$ ). (a) Kristalline Phase bei  $T^* = 0.71$  und  $S_2 = 0.98$ . (b) SmA-Phase mit  $T^* = 0.85$  und  $S_2 = 0.89$ . (c) Nematische Phase mit  $T^* = 1.0$  und  $S_2 = 0.65$ . (d) Isotrope Phase mit  $T^* = 1.03$ .

Diffraktogramm im Weitwinkelbereich auffällig. Wie in Abb. 4.9 gezeigt, schneidet die Ewald-Kugel (weiß-graue Fläche) bei der gewählten realistischen Wellenlänge (vgl. Kapitel 4.1.2.6) nicht gleichzeitig zwei gegenüber liegende Reflexe des 3D Strukturfaktors (rote Punkte). Dadurch liegt die eine Seite des Diffraktogramms an einer Stelle im 3D Strukturfaktor, welcher kaum Intensität aufweist, wohingegen die andere Seite einen Reflex mit hoher Intensität schneidet. In Beugungsexperimenten an Kristallen werden deshalb Drehkristallaufnahmen durchgeführt, damit möglichst alle Netzebenen des Kristalls in Reflexionsstellung liegen und somit im Diffraktogramm sichtbar sind [54].



**Abbildung 4.9:** Schnittfläche der Ewald-Kugel (weiß-graue Fläche) mit dem 3D Strukturfaktor (rote Punkte) einer kristallinen Phase der Simulation 1 (kurze Partikel,  $k_1 = 4$ ). Da die Ewald-Kugel bei einer reduzierten Wellenlänge ( $\lambda^* = 0.308$ ), die vergleichbar mit experimentellen Bedingungen ist (vgl. Kapitel 4.1.2.6), eine Krümmung aufweist, werden nicht zwei Reflexe der hexagonalen, kristallinen Phase gleichermaßen geschnitten und das resultierende 2D Diffraktogramm weist auf der einen Seite eine deutlich höhere Intensität auf als auf der anderen. (a) Übersichtsansicht. Erste und zweite Koordinationssphäre sind abgebildet. (b) Detailansicht der ersten Koordinationssphäre.

Das Diffraktogramm der SmA-Phase mit  $\mathbf{k} \perp \hat{\mathbf{n}}$  (Abb. 4.8 b) weist die für SmA-Phasen typischen diffusen Weitwinkelmaxima auf. Im Kleinwinkelbereich sind scharfe Schichtreflexe zu erkennen, die der eindimensionalen Fernordnung von SmA-Phasen entlang der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$  entsprechen. Das Diffraktogramm mit  $\mathbf{k} \parallel \hat{\mathbf{n}}$  zeigt die Form eines diffusen Ringes, was mit der flüssigkeitsähnlichen Struktur der SmA-Phase innerhalb der Schichten korrespondiert.

Beim Übergang von SmA- zu nematischer Phase (Abb. 4.8 c) ist deutlich der Verlust der eindimensionalen Fernordnung entlang der Schichtnormalen anhand der stark dif-

fusen Kleinwinkelmaxima zu erkennen. Die Weitwinkelmaxima sind diffuser als in der SmA-Phase und in  $\chi$ -Richtung verbreitert, was auf eine geringere Orientierungsordnung schließen lässt.

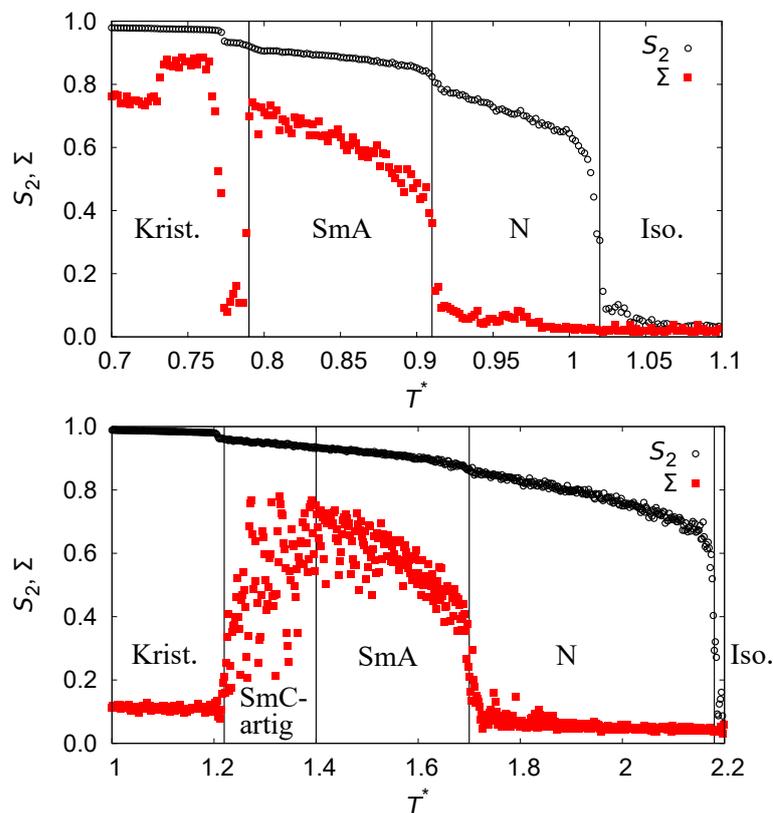
In der isotropen Phase (Abb. 4.8 d) sind in den beiden senkrecht zueinander berechneten Diffraktogrammen stark diffuse Ringe zu beobachten, da eine isotrope Phase weder Translations- noch Orientierungsfernordnung zeigt (vgl. Abb. 3.7).

Damit wurde gezeigt, dass die im Zuge der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode zur Berechnung zweidimensionaler Diffraktogramme aus Simulationsdaten für die Phasen kristallin, smektisch A, nematisch und isotrop korrekte und realistische 2D-Diffraktogramme liefert.

### 4.2.3 Temperaturabhängigkeit von Orientierungs- und Translationsordnungsparametern

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit des Orientierungs- und des Translationsordnungsparameters sowie die Phasenabfolge für beide durchgeführten Simulationsreihen quantitativ untersucht und diskutiert.

Die Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  wurden aus den Richtungsvektoren (Kapitel 3.1.10) bzw. die Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  aus den Positionsvektoren (Kapitel 3.1.11) der Teilchen der Simulationsmomentaufnahmen berechnet. In Abbildung 4.10 wurden  $S_2$  und  $\Sigma$  über der entsprechenden reduzierten Temperatur  $T^*$  für beide Simulationsreihen aufgetragen.



**Abbildung 4.10:** Auftragung der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  und der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  über der reduzierten Temperatur  $T^*$ . Oben: Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge/Breite = 4). Unten: Simulationsreihe 2 (lange Partikel, Länge/Breite = 6).

#### 4.2.3.1 Art der Phasenübergänge

In beiden Simulationsreihen ändert sich  $S_2$  am Phasenübergang Iso-N diskontinuierlich mit der Temperatur, da  $S_2$  von  $\approx 0.0$  auf einen Wert von 0.6 springt. Damit ist der Iso-N-Phasenübergang ein Phasenübergang 1. Ordnung (vgl. Kapitel 3.2.6). Die vereinzelt Werte für  $S_2$ , die zwischen 0.0 und 0.6 liegen, treten aufgrund der geringen Teilchenanzahl auf, da hier cybotaktische Cluster, also bereits in der ungeordneteren Phase vorliegende, höhere geordnete Bereiche innerhalb der Simulationsbox, Einfluss auf  $S_2$  nehmen können.

Am Phasenübergang N-SmA ändert sich in Simulationsreihe 1 der Translationsordnungsparameter diskontinuierlich mit der red. Temperatur. Damit ist der N-SmA-Phasenübergang in Simulationsreihe 1 ein Phasenübergang 1. Ordnung. In Simulationsreihe 2 hingegen ändert sich  $\Sigma$  kontinuierlich mit der red. Temperatur, was einem Phasenübergang 2. Ordnung entspricht.

#### 4.2.3.2 Phasenabfolge

Betrachtet man den Verlauf von  $S_2$  und  $\Sigma$  für Simulationsreihe 1 (kurze Teilchen), so gilt bei der höchsten reduzierten Temperatur  $T^* = 1.1$ , die außerdem die Starttemperatur der Simulation darstellt:  $S_2 \approx 0.0$  und  $\Sigma \approx 0.0$ . Dies ist charakteristisch für eine isotrope Phase. Wird die Simulation weiter abgekühlt, nimmt  $S_2$  sprunghaft bei ca.  $T^* = 1.02$  bis auf einen Wert von ca. 0.3 zu, der jedoch bei weiterem Abkühlen schnell auf über 0.7 anwächst. Der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  bleibt zunächst bei einem Wert nahe Null. Die red. Temperatur  $T^* = 1.02$  markiert damit den Phasenübergang in die nematische Phase, da gilt:  $S_2 > 0.0$  und  $\Sigma \approx 0.0$ , was für nematische Phasen charakteristisch ist, da eine gewisse Orientierungs- aber noch keine Translationsfernordnung vorliegt. Es fällt auf, dass  $S_2$  und  $\Sigma$  nie exakt den Wert 0 annehmen, was an der Verwendung kleiner endlicher Teilchensysteme liegt, da hierbei lokale höher geordnete Teilchencluster (cybotaktische Cluster) einen statistisch stärkeren Einfluss auf die Ordnungsparameter haben als in großen realen Molekülsystemen mit Teilchenzahlen im Bereich der Avogadrokonstante.

Wird die Temperatur weiter erniedrigt, steigt ab  $T^* = 0.91$  der Translationsordnungsparameter sprunghaft auf einen von Null verschiedenen Wert von  $\Sigma \approx 0.4$  und der Ori-

entierungsordnungsparameter weist einen kleinen Sprung von  $S_2 = 0.8$  auf  $S_2 = 0.83$  auf. Damit erfolgt der Phasenübergang von der nematischen in die smektisch A-Phase, da jetzt gilt:  $S_2 > 0$  und  $\Sigma > 0$ , was für smektische Phasen charakteristisch ist.

Ab einer reduzierten Temperatur  $T^* = 0.8$  „erstarrt“ das Teilchensystem und es bildet sich ein Kristall aus. Der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  liegt hier, wie erwartet, nahe bei 1.0. Für den Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  wird hingegen ein unerwartetes Verhalten beobachtet, da  $\Sigma$  sich scheinbar willkürlich verändert, bis er fast auf einen Wert von 0 abfällt und dann wieder ansteigt. In Kristallen und höher geordneten Flüssigkristallen muss  $\Sigma$  jedoch, genau wie  $S_2$ , nahe 1.0 liegen (bei  $T = 0$  K sogar bei exakt 1.0), da sich die Teilchen in einer hochgeordneten Struktur anordnen. Außerdem wurde anhand von Simulationsmomentaufnahmen ein globaler Direktorneigungswinkel  $\theta$  für beide Simulationsreihen für kristalline und höher geordnete smektische Phasen beobachtet.

Die Lösung für das scheinbar willkürliche Verhalten von  $\Sigma$  liegt jedoch darin begründet, dass in der vorliegenden Arbeit der Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$  anstatt der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$  in Gleichung 3.29 aus der in Kapitel 3.1.11 vorgestellten Methode, zur Berechnung des Translationsordnungsparameters aus den Positionsvektoren der Teilchen, verwendet wurde. Damit funktioniert diese Methode für Phasen mit einem globalen Direktorneigungswinkel  $\theta$  nicht mehr zuverlässig. Im Zuge dieser Arbeit wurde kein Verfahren in der Literatur gefunden oder ein eigenes entwickelt, das für die Bestimmung der Schichtnormalen  $\hat{\mathbf{k}}$  einer Simulationsmomentaufnahme ellipsoidaler (stäbchenförmiger) Teilchen geeignet ist. Für die Auswertung der vorliegenden Arbeit waren hauptsächlich nematische und SmA-Phasen wichtig und damit der Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$  ausreichend. Die Entwicklung eines Verfahrens für Bestimmung der Schichtnormalen wäre für die Zukunft jedoch wünschenswert.

Zusätzlich zur Charakterisierung durch die Temperaturabhängigkeit von Orientierungs- und Translationsordnungsparameter wurden die Phasen und Phasenübergänge außerdem anhand von berechneten 2D-Diffraktogrammen (senkrecht und parallel zum Direktor  $\hat{\mathbf{n}}$ ), insbesondere bei reduzierten Temperaturen in der Nähe der Phasenübergänge, verifiziert.

Für Simulationsreihe 2 wurden die Phasenübergänge analog zu Simulationsreihe 1 entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Zusammengefasst ergeben sich folgende Phasenabfolgen für beide Simulationsreihen:

Sim. 1 (kurze Partikel, Länge/Breite = 4): Iso. 1.02 N 0.91 SmA 0.8 Krist.

Sim. 2 (lange Partikel, Länge/Breite = 6): Iso. 2.18 N 1.7 SmA 1.4 Höher geordnet 1.2 Krist.

#### 4.2.4 Diskussion

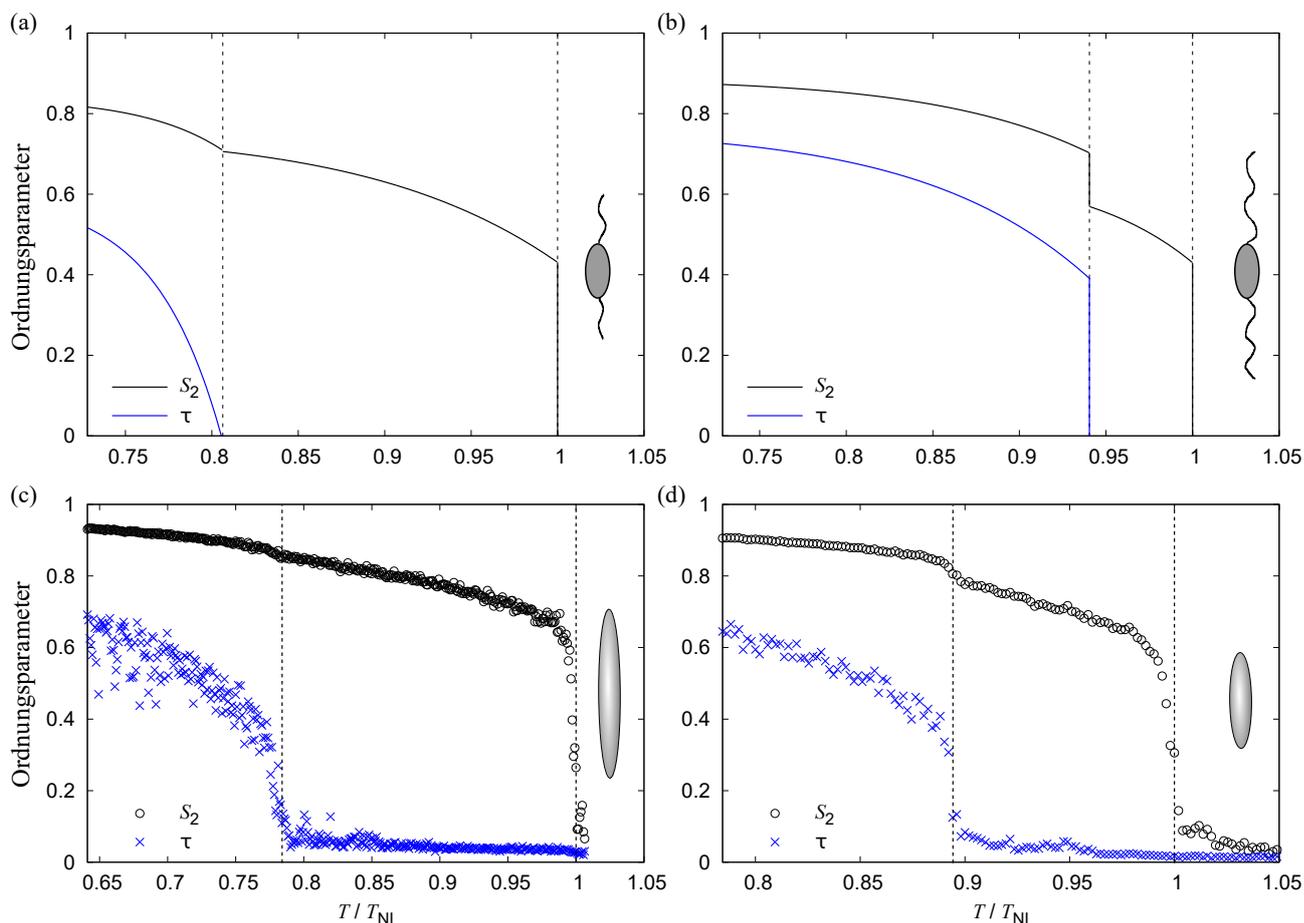
Bei der Betrachtung des temperaturabhängigen Verlaufs des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  in Abb. 4.10 fällt in beiden Simulationsreihen besonders der schnelle Anstieg von  $S_2$  innerhalb der nematischen Phase auf. Verglichen mit experimentellen Befunden an Flüssigkristallen, liegt der Orientierungsordnungsparameter selbst bei Phasenübergängen 1. Ordnung mit einem Wert für  $S_2$  größer 0.6 bereits in der nematischen Phase bei einem sehr hohen Wert. Reale Flüssigkristalle weisen zu Beginn der nematischen Phase nahe des Phasenübergangs häufig einen Wert von  $S_2 \approx 0.4$  bis 0.5 auf [74], was mit der Maier-Saupe-Theorie [4, 5] für den isotrop-nematischen Phasenübergang korrespondiert (vgl. Abb. 3.13). In Simulationen von ellipsoidalen Teilchen mit dem Gay-Berne Potential [40, 41, 75, 76] wird jedoch stets ein so schneller Anstieg von  $S_2$  auf einen Wert  $\geq 0.6$  wie in der vorliegenden Arbeit beobachtet. Dieser Befund liegt in der Natur des Gay-Berne-Potentials begründet. Gay-Berne-Partikel sind starre, im Vergleich zu realen Molekülen mit einem sehr geringen Länge-Breite-Verhältnis vorliegende Teilchen, die die Form und Flexibilität von realen Molekülen nur annähernd beschreiben können.

Möchte man realistischere Phasenübergangstemperaturen in Simulationen erhalten, bietet sich die Möglichkeit der atomistischen Simulation an, für die komplette Moleküle modelliert werden, wie im Falle von 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB) in den Arbeiten von Palermo *et al.* [52]. Dies war jedoch nicht Bestand der vorliegenden Arbeit, da Simulationen mit dem Gay-Berne-Potential in deutlich kürzerer Zeit und Aufwand erstellt werden können und für die Beantwortung der Fragestellungen dieser Arbeit ausreichend waren.

Weiterhin ist auffällig, dass Simulationsreihe 2 einen doppelt so hohen Klärpunkt aufweist wie Simulationsreihe 1. Begründet werden kann dieses Verhalten mittels der Größe der Teilchen. In Simulationsreihe 1 haben die Teilchen nur 2/3 der Länge der Teilchen aus Simulationsreihe 2 und damit einen geringeren Wechselwirkungsquerschnitt. Außerdem sind Gay-Berne-Teilchen starre Stäbchen und nicht so flexibel wie es beispielsweise rea-

le Moleküle. Damit wird für längere Teilchen deutlich mehr kinetische Energie benötigt, um einen Phasenübergang einzuleiten, da die langen Teilchen einen höheren sterischen Anspruch haben, der einen verhältnismäßig starken Einfluss auf die Phasenübergangstemperaturen ausübt.

Der gemischte Ordnungsparameter  $\tau$  wurde entsprechend der McMillan-Theorie (vgl. Kapitel 3.2.7) temperaturabhängig berechnet und gemeinsam mit dem Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  (entsprechend der Maier-Saupe-Theorie, Kapitel 1.0.2.2) über der reduzierten Temperatur  $T/T_{NI}$  in Abbildung 4.11 (untere Reihe) aufgetragen. Die obere Reihe in Abbildung 4.11 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf von  $S_2$  gemäß der Maier-Saupe-Theorie und von  $\tau$  gemäß der McMillan-Theorie. Abb. 4.11 a gilt für eine smekti-



**Abbildung 4.11:** Temperaturabhängiger Verlauf des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  und des gemischten Ordnungsparameters  $\tau$  über der reduzierten Temperatur  $T/T_{NI}$ . (a) Auftragung von  $S_2$  gemäß der Maier-Saupe-Theorie und  $\tau$  gemäß der McMillan-Theorie mit Wechselwirkungsstärke  $\alpha = 0.6$ . (b) Wechselwirkungsstärke  $\alpha = 0.85$ . (c) Simulationsergebnisse für Simulationsreihe 2 (lange Partikel, Länge/Breite 6). (d) Simulationsergebnisse für Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge/Breite 4).

sche Wechselwirkungsstärke  $\alpha = 0.6$  (kleines Verhältnis der Seitenketten zum Kern eines

Moleküls) und Abb. 4.11 b für  $\alpha = 0.85$  (hohes Verhältnis der Seitenketten zum Kern). In der unteren Reihe werden die Ergebnisse für  $S_2$  und  $\tau$  für Simulationsreihe 2 (Abb. 4.11 c) und Simulationsreihe 1 (Abb. 4.11 d) gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, dass der temperaturabhängige Verlauf von  $S_2$  und  $\tau$  für kürzere stäbchenförmige Partikel besser mit einer höheren Wechselwirkungsstärke  $\alpha$  korrespondiert, und für längere Partikel mehr mit einer kleineren Wechselwirkungsstärke. Außerdem ist das Verhältnis der Phasenbreite von nematischer Phase zu SmA-Phase im Fall der kleineren Wechselwirkungsstärke (längere Partikel) gegenüber der größeren Wechselwirkungsstärke (kürzere Partikel) erhöht. Ein möglicher Erklärungsversuch, warum die kürzeren Gay-Berne Partikel eine erhöhte Tendenz zur Bildung einer SmA-Phase aufweisen als die längeren Partikel, kann folgendermaßen lauten: Ein Gay-Berne-Partikel besitzt keine tatsächlichen Seitenketten (wie reale Moleküle). Allerdings ist aufgrund der geringeren Form-Anisotropie  $k_1$ , aber gleicher Energie-Anisotropie  $k_2$  des Gay-Berne-Potentials, die Wechselwirkungsenergie bezogen auf das Volumen eines Partikels höher als bei den langen Teilchen. Durch den geringeren sterischen Anspruch der kürzeren Partikel, aber höherer Wechselwirkungsenergie bezogen auf das Volumen, wird die SmA-Phase stärker bevorzugt. Der exakte Grund konnte allerdings im Zuge dieser Arbeit nicht abschließend festgestellt werden und wäre ein interessanter Ansatzpunkt für spätere Arbeiten.

In diesem Kapitel wurde anhand der Landau-Regeln die Art der Phasenübergänge Iso-N und N-SmA beider Simulationsreihen charakterisiert. Es stellte sich heraus, dass der Phasenübergang Iso-N in beiden Simulationsreihen Phasenübergänge 1. Art sind. Der Phasenübergang N-SmA ist in Simulationsreihe 1 (Länge-Breite-Verhältnis 4 der Partikel), ist ein Phasenübergang 1. Ordnung und in Simulationsreihe 2 (Länge-Breite-Verhältnis 6) ein Phasenübergang 2. Ordnung. Weiterhin wurden die Phasenabfolgen beider Simulationsreihen mittels der Temperaturabhängigkeit von Orientierungs- und Translationsordnungsparameter ermittelt und diskutiert. Es ergaben sich folgende Phasenabfolgen:

Sim. 1 (kurze Partikel, Länge/Breite = 4): Iso. 1.02 N 0.91 SmA 0.8 Krist.

Sim. 2 (lange Partikel, Länge/Breite = 6): Iso. 2.18 N 1.7 SmA 1.4 Höher geordnet 1.2 Krist.

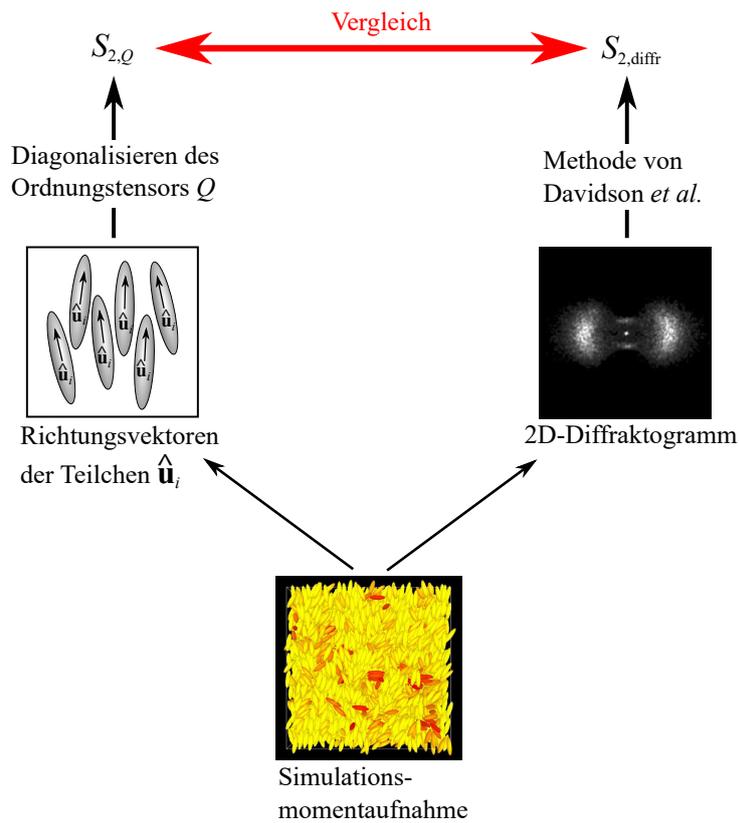
### 4.3 Orientierungsordnungsparameter

Um den Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  temperaturabhängig mittels Röntgenstreuexperimenten zu ermitteln, wird häufig die Methode von Davidson *et al.* verwendet [7, 16, 17, 77]. Die Methode basiert auf der Auswertung der diffusen Weitwinkelstreuung flüssigkristalliner Phasen (vgl. Kapitel 3.2.5). Da Simulationen einen direkten Zugang zu vielen physikalischen Größen, wie den Ordnungsparametern, erlauben, werden im Folgenden die durchgeführten Simulationsreihen 1 und 2 (Kapitel 4.2) und die daraus berechneten zweidimensionalen Diffraktogramme verwendet, um die Methode von Davidson *et al.* auf ihre Verlässlichkeit zu überprüfen.

Abbildung 4.12 zeigt schematisch die Vorgehensweise zur Überprüfung der Verlässlichkeit der Methode von Davidson *et al.*. Der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  wird dazu auf zwei Arten bestimmt:

- a) Direkt aus den Simulationsdaten mittels den Richtungsvektoren der ellipsoidalen Gay-Berne-Partikeln der Simulationsreihen und Diagonalisieren des Ordnungstensors  $Q$  (siehe Kapitel 3.1.10). Der so bestimmte Orientierungsordnungsparameter wird im Folgenden als  $S_{2,Q}$  bezeichnet.
- b) Mittels aus den Simulationsdaten berechneter 2D-Diffraktogramme, die wie bei der experimentellen Vorgehensweise gemäß der Methode von Davidson *et al.* ausgewertet werden. Der resultierende Orientierungsordnungsparameter wird als  $S_{2,\text{diff}}$  bezeichnet.

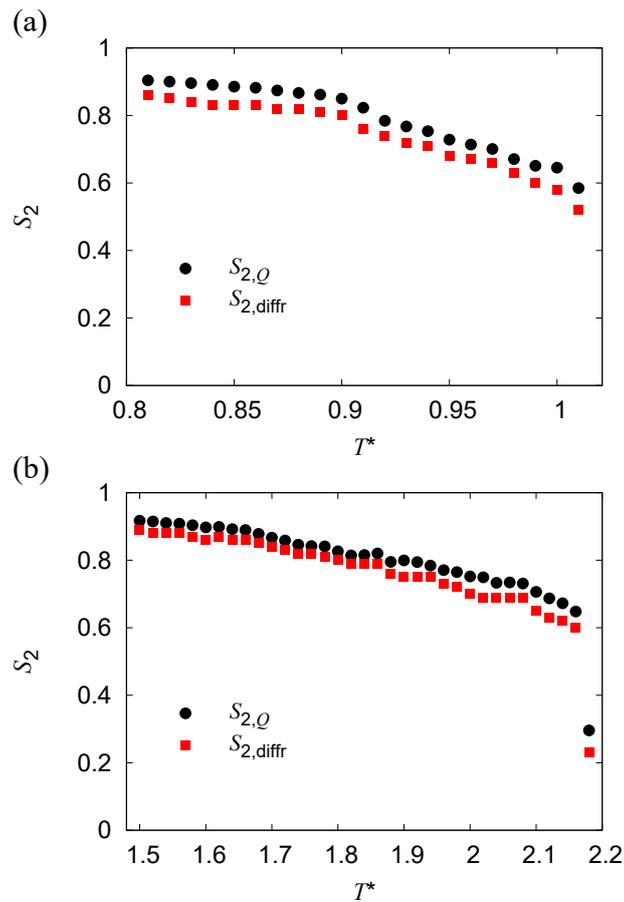
Anschließend werden beide unterschiedlich bestimmten  $S_2$  quantitativ und temperaturabhängig verglichen. Abbildung 4.13 a zeigt die Auftragung von  $S_{2,\text{diff}}$  und  $S_{2,Q}$  über der reduzierten Temperatur  $T^*$  für Simulation 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis  $k_1 = 4$ ). Abbildung 4.13 b rechts zeigt die äquivalente Auftragung für Simulation 2 (lange Partikel, Länge-Breite-Verhältnis  $k_1 = 6$ ). Die Abweichung beider Ordnungsparameter ist in beiden Simulationen sehr gering. Im gesamten Temperaturbereich der SmA- und der nematischen Phase liegt  $S_{2,\text{diff}}$  konstant um den Wert von 0.03 bis 0.06 unter  $S_{2,Q}$ . Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Methode von Davidson *et al.* den Orientierungsordnungsparameter leicht unterschätzt. Allerdings liegt der kleine Fehler im Bereich der Messgenauigkeit von Röntgenstreuexperimenten wie leichten Fehlausrichtungen der Probe, Kalibrierfehlern des Diffraktometers oder sonstigen Detektionsfehlern. Im



**Abbildung 4.12:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Überprüfung der Verlässlichkeit der Methode von Davidson *et al.*, die zur Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  aus Röntgenstreuexperimenten verwendet wird. Zwei unterschiedlich berechnete  $S_2$  werden verglichen:  $S_{2,Q}$  wird direkt aus den Simulationsdaten berechnet.  $S_{2,diffr}$  mittels der Methode von Davidson *et al.* durch die Auswertung der aus den Simulationsdaten berechneten 2D-Diffraktogramme.

Jahr 2004 wurde von Savenko und Dijkstra ein betragsmäßig ähnlich großer Fehler auf Basis von simulierten, nematischen Phasen aus harten Kugelzylindern ermittelt [78]. Mittels der Methode von Leadbetter und Norris [24] wurden die Orientierungsverteilungsfunktionen  $f(\beta)$  temperaturabhängig berechnet und daraus  $S_2$  bestimmt.

Eine Erklärung für die leichte Unterschätzung des Orientierungsordnungsparameters durch die Methode von Davidson *et al.* wurde 1992 in einer theoretischen Betrachtung nematischer Phasen aus stäbchenförmigen Teilchen mit perfekter Orientierungsfernordnung ( $S_2 = 1.0$ ) von Osipov und Ostrovskii ausgeführt [79]. In solchen perfekten nematischen Phasen ist die Orientierungsverteilungsfunktion eine  $\delta$ -Funktion. Osipov *et al.* konnten zeigen, dass aufgrund der endlichen Korrelationslänge in nematischen Phasen der Strukturfaktor und damit das Intensitätsprofil  $I(\chi)$  verbreitert wird, was zu einem scheinbaren  $S_2 = 0.95$  führt, anstelle des erwarteten  $S_2 = 1.0$  für nematische Phasen mit



**Abbildung 4.13:** Auftragung der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  der nematischen und smektischen Phase zweier Simulationsreihen aus Gay-Berne-Partikeln über der reduzierten Temperatur  $T^*$ .  $S_{2,Q}$  wurde direkt aus den Richtungsvektoren der Partikel bestimmt.  $S_{2,diffr}$  wurde durch die Auswertung von berechneten 2D-Diffraktogrammen der Simulationsmomentaufnahmen bei der entsprechenden reduzierten Temperatur  $T^*$  erhalten. (a) Simulationsreihe 1 mit 8192 Teilchen und Länge-Breite-Verhältnis von 4. (b) Simulationsreihe 1 mit 2304 Teilchen und Länge-Breite-Verhältnis von 6.

perfekter Orientierungsordnung. Diese Diskrepanz stimmt mit der in Abbildung 4.13 erhaltenen Abweichung von  $S_{2,Q}$  und  $S_{2,diffr}$  von 0.03 – 0.06 überein.

In diesem Kapitel konnte anhand eines Vergleichs der Orientierungsordnungsparameter  $S_{2,Q}$  (direkt aus den Simulationsdaten berechnet), und  $S_{2,diffr}$  (mittels 2D-Diffraktogrammen und anschließender Auswertung mit der Methode von Davidson *et al.* berechnet), gezeigt werden, dass die Methode von Davidson *et al.* den Orientierungsordnungsparameter leicht um einen Betrag von 0.3 bis 0.6 unterschätzt. Die Abweichung konnte durch die endliche Korrelationslänge in nematischen Phasen erklärt werden. Trotz der geringen Abweichung liefert die Methode von Davidson *et al.* über den gesamten Temperaturbereich verlässliche und akkurate Ergebnisse für den Orientierungsordnungsparameter  $S_2$ .

## 4.4 Translationsordnungsparameter

Bis heute gibt es keine verlässlich bestätigte experimentelle Methode zur Bestimmung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  [25]. Der erste Ansatz zur Bestimmung von  $\Sigma$  wurde 1977 von Leadbetter und Norris [80] vorgestellt und wird im Folgenden als Formfaktormethode bezeichnet. Diese Methode basiert auf der Intensität des Schichtreflexes 1. Ordnung  $I_{001}$  (vgl. Kapitel 3.2) und dem Formfaktor  $f_{001}$  des Mesogens in einer perfekten Schicht, das heißt in der alle Moleküle zueinander parallel stehen und in *all-trans*-Konformation vorliegen:

$$\Sigma = \frac{\sqrt{I_{001}}}{f_{001}}. \quad (4.9)$$

Da sich jedoch die einzelnen Moleküle in ihren Konformation stark unterscheiden, lässt sich  $f_{001}$  nicht eindeutig festlegen, wodurch das Ergebnis für  $\Sigma$  durch die Methode selbst fehlerbehaftet ist.

Eine weitere Möglichkeit,  $\Sigma$  durch Röntgenstreuexperimente zu bestimmen, wurde 2008 von Kapernaum und Gießelmann [23] beschrieben. Sie wird im Folgenden als Extrapolationsmethode bezeichnet. Hier wird im Gegensatz zur Formfaktormethode kein bestimmter Formfaktor angenommen, sondern die Intensität des Schichtreflexes 1. Ordnung  $I(T)$  auf  $T = 0$  K, das heißt zu  $I_0$ , extrapoliert. Bei  $I_0$  wird  $\Sigma$  als 1.0 angenommen, wodurch sich  $\Sigma(T)$  zu

$$\Sigma(T) = \sqrt{\frac{I(T)}{I_0}} \quad (4.10)$$

ergibt.

Im Jahr 2010 veröffentlichten Alexander *et al.* eine Methode zur Bestimmung von  $\Sigma$  mittels Neutronenstreuung unter der Verwendung des Lorentz-Faktors für Pulverdiffraktometrie und des Molekülformfaktors  $f_{001}$  [25]. Im Nachfolgenden wird die Methode als Neutronenstremethode bezeichnet.

Vergleicht man die Ergebnisse für  $\Sigma$ , erhalten mittels der drei oben vorgestellten Methoden, für das Molekül 8CB (4-Cyano-4'-Octylbiphenyl, Kapitel 3.3), ergeben sich große Diskrepanzen von bis zu 20% zwischen den einzelnen Methoden. Tabelle 4.2 zeigt die Werte für  $\Sigma$  nahe des Phasenübergangs N-SmA.

**Tabelle 4.2:** Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  nahe des N-SmA-Phasenübergangs für 8CB bestimmt mittels drei unterschiedlichen Methoden.

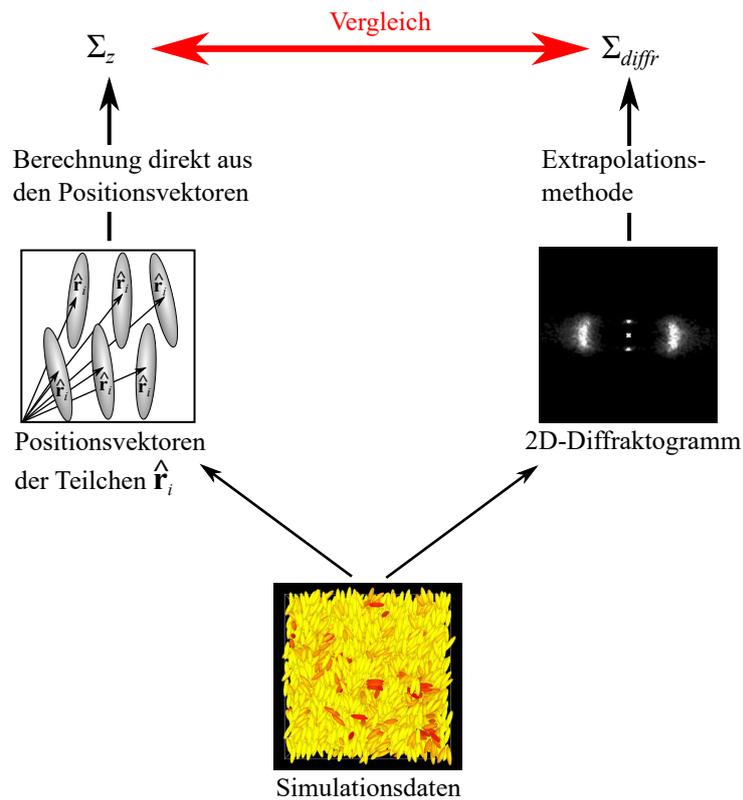
Methoden	$\Sigma$ 8CB
Formfaktormethode 1979	$\approx 0.44$
Extrapolationsmethode 2008	$\approx 0.64$
Neutronenstreumethode 2010	$\approx 0.46$

In diesem Kapitel soll nun die Extrapolationsmethode mittels eines simulationsbasierten Ansatzes untersucht werden. Da Simulationen einen direkten Zugang zu  $\Sigma$  ermöglichen, werden die Simulationsreihen 1 und 2 (siehe Kapitel 4.2) und die eigens entwickelte Methode zur Berechnung von 2D Röntgendiffraktogrammen (Kapitel 4.1.2.3) angewendet, um die Genauigkeit der Extrapolationsmethode zu überprüfen. Der Translationsordnungsparameter wird dazu, wie in Abbildung 4.14 dargestellt, temperaturabhängig aus den Simulationsdaten auf zwei Arten bestimmt und die Ergebnisse verglichen:

- a) Direkt aus den Positionsvektoren ellipsoidaler Teilchen nach der in Kapitel 3.1.11 vorgestellten Prozedur. Der resultierende Translationsordnungsparameter wird im Folgenden als  $\Sigma_z$  bezeichnet.
- b) Durch temperaturabhängige Auswertung der Kleinwinkelreflexe der aus den Simulationsdaten, mittels der eigenen Methode (Kapitel 4.1.2.3) berechneten Röntgendiffraktogramme und Anwendung der Extrapolationsmethode (Kapitel 3.2.8). Nachfolgend wird der so erhaltene Translationsordnungsparameter als  $\Sigma_{\text{diff}}$  bezeichnet.

Weiterhin wird mittels eines neuen Diffraktometers (*SAXSess*, Kapitel 3.2.3) der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{8\text{CB}}$  temperaturabhängig für 8CB mittels der Extrapolationsmethode bestimmt und das Ergebnis mit den Werten von Kapernaum und Gießelmann [23] aus dem Jahr 2008 verglichen. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Diffraktometer hat dabei eine höhere Temperatur- und Detektorauflösung als das in [23] benutzte Diffraktometer, wodurch ein möglicher Einfluss der Gerätebauweise auf den Translationsordnungsparameter von 8CB ermittelt werden soll.

Der temperaturabhängige Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{\text{diff}}$ , der mittels der Extrapolationsmethode aus den Simulationen erhalten wurde, wird mit dem temperaturabhängigen Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{8\text{CB}}$  von 8CB verglichen und das Ergebnis diskutiert.



**Abbildung 4.14:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung der Verlässlichkeit der Methode von Kapernaum und Gießelmann (Extrapolationsmethode) [23], die zur Bestimmung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  aus Röntgenstreuexperimenten verwendet wird. Zwei unterschiedlich berechnete  $\Sigma$  werden verglichen:  $\Sigma_z$  wird direkt aus den Simulationsdaten, das heißt den Positionsvektoren der Teilchen, berechnet.  $\Sigma_{diff}$  wird nach der Extrapolationsmethode durch die Auswertung der aus den Simulationsdaten berechneten 2D-Diffraktogramme bestimmt.

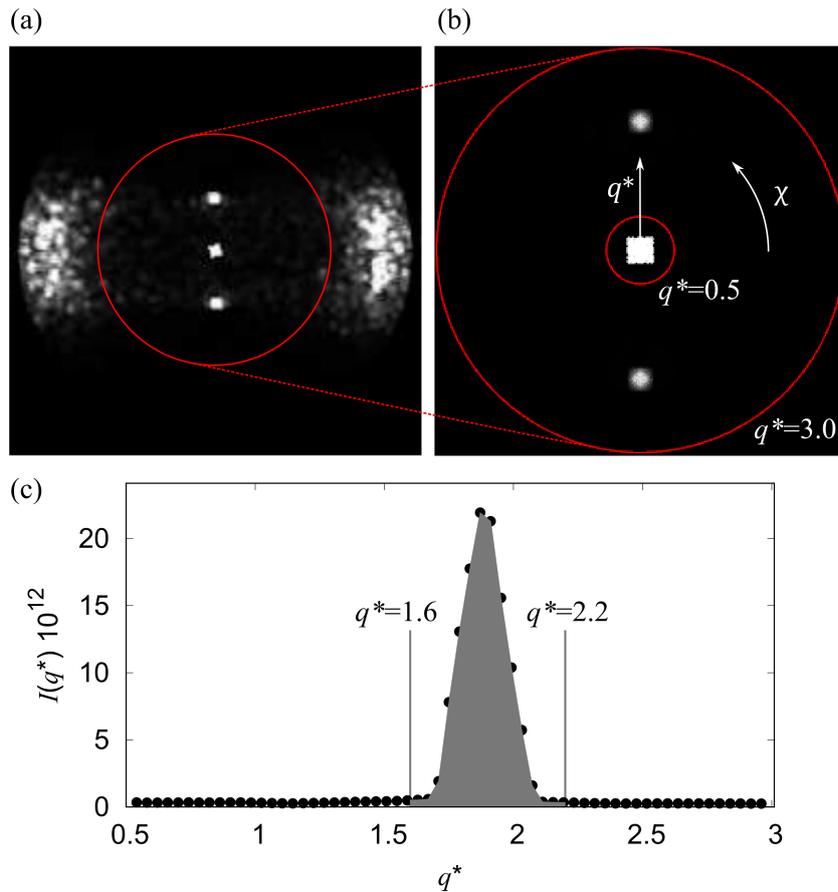
#### 4.4.1 Translationsordnungsparameter aus Simulationsdaten

Für die in Kapitel 4.2 erstellten Simulationsreihen 1 und 2 wurden die berechneten Diffraktogramme bei jeder Temperatur  $T^*$  über  $\chi$  und das erhaltene  $I(q^*)$ -Profil anschließend über  $q^*$  integriert, um die für die Extrapolationsmethode benötigte Intensität  $I(T^*)$  zu erhalten (vgl. Kapitel 3.2.8). Abbildung 4.15 zeigt beispielhaft die Vorgehensweise anhand eines Diffraktogramms der SmA-Phase bei  $T^* = 0.81$  der Simulationsreihe 1 (Kurzpartikel, Länge-Breite-Verhältnis 4.0). Zu erkennen sind die Schichtreflexe als weiße Punkte. Der zentrale, quadratische Punkt entspricht dem Primärstrahl in Röntgenstreuexperimenten. Die quadratische Form ist ein Relikt, welches beim Schnitt der Ewald-Kugel mit dem 3D Strukturfaktor und der damit verbundenen trilinearen Interpolation auftritt (siehe Kapitel 4.1.2.6). Die Intensitäten  $I(\chi, q^*)$  der Diffraktogramme wurden im

Bereich  $0.5 < q^* < 3.0$  gemäß folgender Gleichung über  $\chi$  integriert, um das Intensitätsprofil  $I(q^*)$  zu erhalten:

$$I(q^*) = \int_0^{2\pi} I(\chi, q^*) d\chi \quad (4.11)$$

In Abbildung 4.15 c ist die nach Gleichung 4.11 erhaltene Intensität  $I(q^*)$ , der in a und b dargestellten Diffraktogramme, über  $q^*$  als schwarze Punkte aufgetragen.



**Abbildung 4.15:** (a) Berechnetes Diffraktogramm einer SmA-Phase aus Gay-Berne-Partikeln bei  $T^* = 0.81$  der Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4). (b) Vergrößerte Darstellung der Schichtreflexe der in a gezeigten Schichtreflexe. Zur Bestimmung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  wurde die Intensität  $I(q^*)$  durch Integration des Diffraktogramms in Richtung  $\chi$  berechnet. Die roten Kreise zeigen den Bereich für  $q^*$ , der für die Integration gewählt wurde ( $0.5 \leq q^* \leq 3.0$ ). (c) Auftragung der Intensität  $I(q^*)$  über  $q^*$  des Schichtreflexes des in a und b gezeigten Diffraktogramms. Die graue Fläche markiert den über  $T^*$  konstanten Bereich  $1.6 \leq q^* \leq 2.2$ , der für die Berechnung der integrierten Intensitäten  $I(T^*)$  in Simulationsreihe 1 verwendet wurde.

Anschließend wurde für jede Temperatur  $T^*$  der SmA-Phase beider Simulationsreihen die  $I(q^*)$ -Profile in einem konstant gehaltenen Bereich, dargestellt in Abbildung 4.15 c als

grau gefärbte Fläche, abermals integriert, um die integrierte Intensität  $I(T^*)$  der Schichtreflexe bei  $T^*$  zu erhalten:

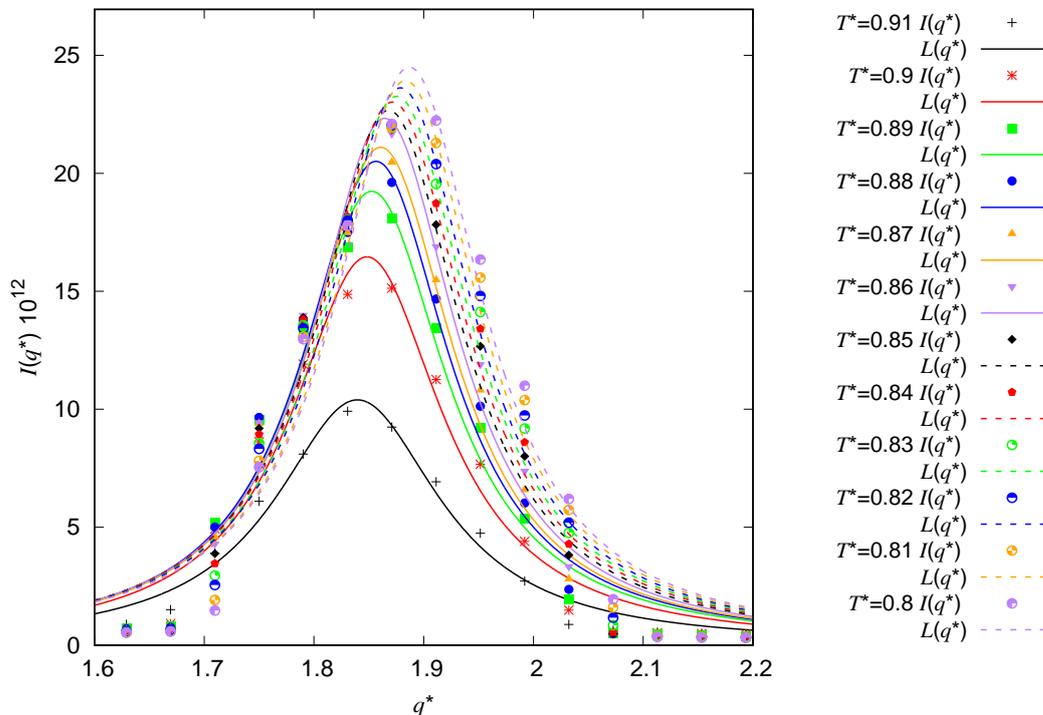
$$I(T^*) = \int_{1.6}^{2.2} I(q^*) dq^*. \quad (4.12)$$

Für Simulationsreihe 1 wurde der Bereich auf  $1.6 \leq q^* \leq 2.2$  und für Simulationsreihe 2 auf  $1.6 \leq q^* \leq 2.2$  festgelegt, da in diesen Bereichen jeweils der Schichtreflex vollständig enthalten war.

Abbildung 4.16 zeigt eine Schar von  $I(q^*)$ -Profilen der SmA-Phase von Simulationsreihe 1. Die eingezeichneten Kurven wurden mittels einer Lorentzfunktion  $L(q^*)$  an die jeweiligen Datenpunkte angepasst:

$$L(q^*) = I_{\max} \frac{I_h^2}{(q^* - q_0^*)^2 + I_h^2}, \quad (4.13)$$

wobei  $I_{\max}$  das Maximum der Intensität,  $q_0^*$  die Lage des Maximums und  $I_h$  die Halbwertsbreite des  $I(q^*)$ -Profils beschreibt.



**Abbildung 4.16:** Ausgewählte Intensitätsprofile  $I(q^*)$  der Schichtreflexe der SmA-Phase von Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4.0). Die Kurven wurden mittels Anpassung der jeweiligen Datenpunkte an eine Lorentzfunktion  $L(q^*)$  erhalten.

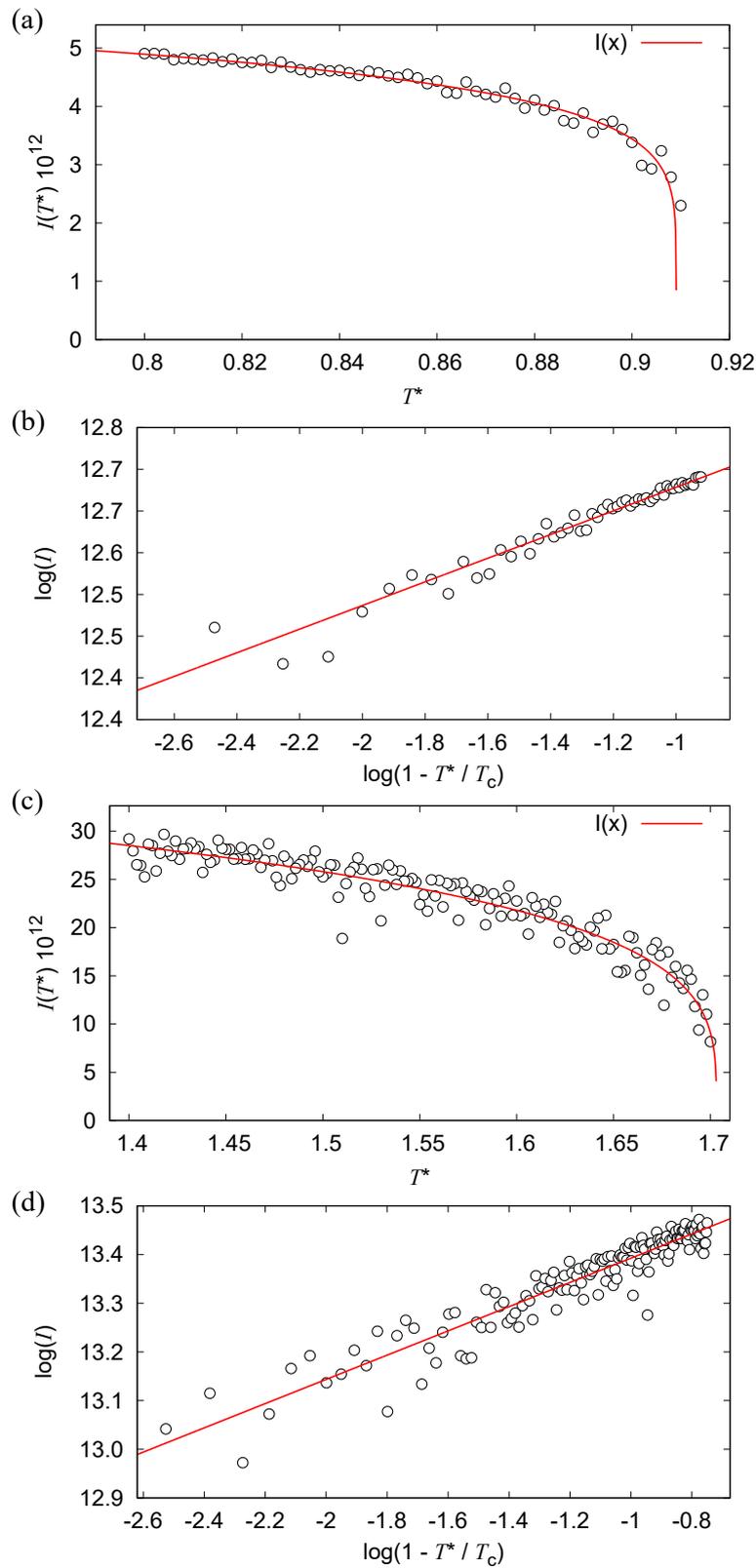
Eine Verschiebung des Maximums  $I_{\max}$  zu höheren  $q^*$ -Werten bei sinkender Temperatur ist zu beobachten. Da für die Schichtdicke  $d^* = 2\pi/q_0^*$  gilt, nimmt in den durchgeführten Simulationsreihen die Schichtdicke mit abnehmender Temperatur ab. Dieser Befund deckt sich mit anderen Simulationen smektischer Phasen mittels des Gay-Berne-Potentials wie bei Jozefowicz *et al.* [81], jedoch nicht mit experimentellen Ergebnissen wie beispielsweise bei Schubert *et al.* oder Nonnenmacher *et al.* [16, 17]. Hier nimmt die Schichtdicke in der Regel mit sinkender Temperatur innerhalb der SmA-Phase zu. Reale Moleküle sind sehr flexibel und ändern ihre Konformation mit der Temperatur. Die Seitenketten straffen sich beim Abkühlen und die effektive Moleküllänge nimmt zu, was zu einer Zunahme der Schichtdicke führt. Des Weiteren kann die Zunahme der Schichtdicke mit sinkender Temperatur bei realen Molekülen mit der Zunahme des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  erklärt werden. Starre, stäbchenförmige Teilchen, wie die verwendeten Gay-Berne-Partikel, haben diese Möglichkeit nicht. Hier findet keine Konformationsänderung statt. Damit ist nur die Dichte für die Änderung der Schichtdicke verantwortlich. Da die Dichte mit abnehmender Temperatur sinkt, muss die Schichtdicke mit sinkender Temperatur ebenfalls abnehmen, was bedeutet, dass die Abnahme der Dichte bei Gay-Berne-Partikeln mit sinkender Temperatur schneller verläuft, als die Zunahme des Orientierungsordnungsparameters.

Gemäß der Extrapolationsmethode wurde mittels Gleichung 3.56 eine Funktionsanpassung an die temperaturabhängigen integrierten Intensitäten  $I(T^*)$  durchgeführt. Die erhaltenen Koeffizienten  $I_0$ ,  $\gamma$  und  $T_c$  sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die integrierten Intensitäten  $I(T^*)$  und die erhaltenen angepassten Kurven sind in Abbildung 4.17 aufgetragen.

**Tabelle 4.3:** Zur Berechnung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  mittels einer Funktionsanpassung der integrierten Intensitäten  $I(T^*)$  nach Gleichung 3.56 erhaltenen Parameter.

Parameter		Simulationsreihe 1	Simulationsreihe 2
Extrapolierte Intensität ( $T^* = 0$ )	$I_0$	$6.610 \cdot 10^{12}$	$4.382 \cdot 10^{13}$
Exponent	$\gamma$	0.071	0.125
Obere Stabilitätsgrenze	$T_c$	0.909	1.703

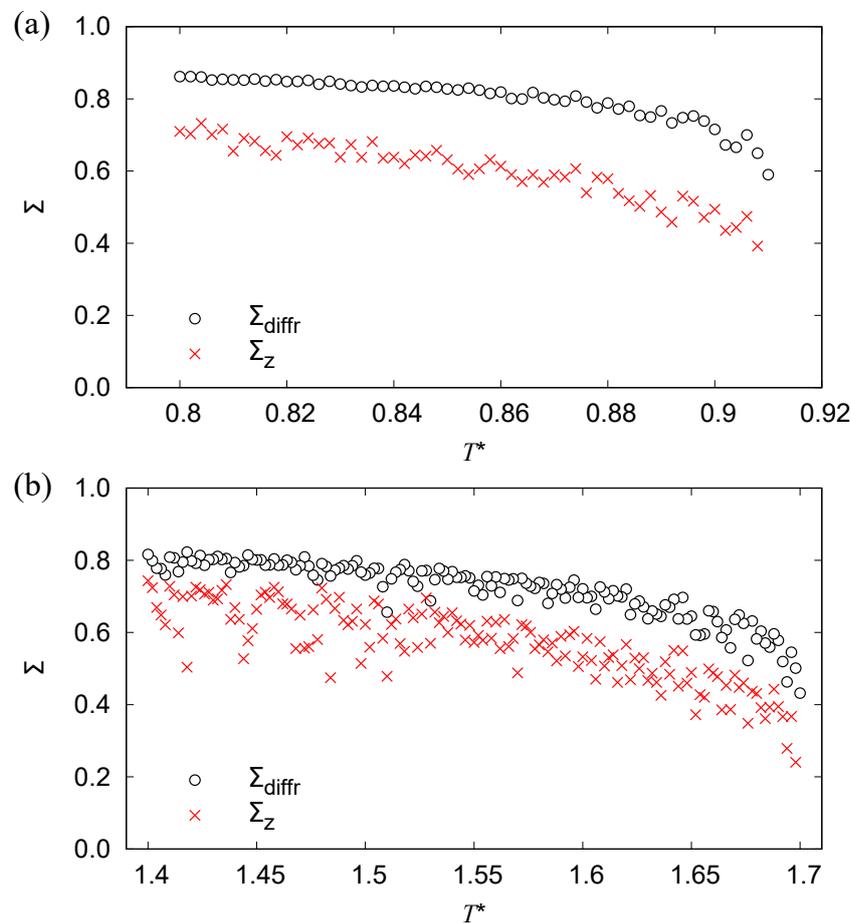
Die durch die Funktionsanpassung nach Gleichung 3.56 erhaltene, auf  $T^* = 0$  extrapolierte Intensität  $I_0$  wurde anschließend in Gleichung 3.53 eingesetzt und damit die temperaturabhängigen Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{\text{diff}}$  berechnet.



**Abbildung 4.17:** Temperaturabhängige integrierte Intensitäten  $I(T^*)$  (schwarze Kreise) der Schichtreflexe der SmA-Phase von Simulationsreihe 1 und 2. Die mittels Gleichung 3.56 angepassten Funktionen sind als rote Linien dargestellt. Die entsprechenden logarithmischen Auftragungen von  $I(T^*)$  sind jeweils darunter abgebildet. (a)-(b) Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4). (c)-(d) Simulationsreihe 2 (lange Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 6).

Zuletzt wurden die Translationsordnungsparameter  $\Sigma_z$  direkt aus den Positionsvektoren der Partikel, wie in Kapitel 3.1.11 beschrieben, berechnet. Abbildung 4.18 a zeigt den Vergleich der direkt aus der Simulation erhaltenen  $\Sigma_z$  und den aus den Diffraktogrammen bestimmten  $\Sigma_{\text{diff}}$  für Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4) über der reduzierten Temperatur  $T^*$ . In Abbildung 4.18 b ist die gleiche Auftragung für Simulationsreihe 2 (lange Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 6) dargestellt.

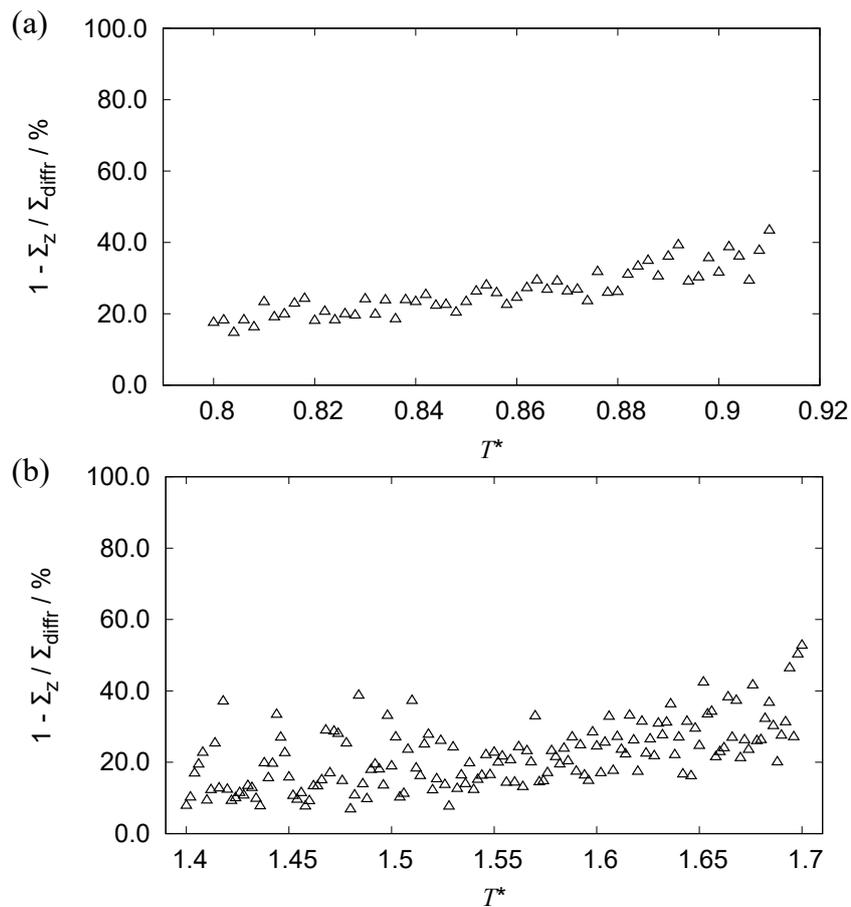
Der Vergleich von  $\Sigma_z$  und  $\Sigma_{\text{diff}}$  zeigt, dass die Extrapolationsmethode den temperaturabhängigen Verlauf des Translationsordnungsparameter qualitativ sehr genau reproduziert, jedoch mit systematischen Abweichungen. Abbildung 4.19 zeigt den relativen



**Abbildung 4.18:** Vergleich der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_z$ , die temperaturabhängig direkt mittels den Positionsvektoren der Gay-Berne-Partikel der Simulationen berechnet wurden, und der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{\text{diff}}$ , die aus berechneten 2D Diffraktogrammen mittels der Methode von Kapernaum *et al.* bestimmt wurden. (a) Für Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4). (b) Für Simulationsreihe 2 (lange Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 6).

Fehler  $1 - \frac{\Sigma_z}{\Sigma_{\text{diff}}}$  über der reduzierten Temperatur  $T^*$ . Im Fall der kurzen Partikel (Abb. 4.19 a) liegt der rel. Fehler bei ca. 20% – 35% und bei den langen Partikel beläuft sich

der relative Fehler auf ca. 10% – 25%. Damit ist der Fehler der Extrapolationsmethode umso geringer, je größer das Länge-Breite-Verhältnis der Teilchen ist. Da reale Mesogene meistens ein Länge-Breite-Verhältnis von  $\approx 5 - 8$  aufweisen, deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass die Extrapolationsmethode für reale Moleküle einen noch geringeren Fehler von ca. 10% aufweist. Jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden, ob bei Simulationen mit Teilchen anderer Länge sich dieser Trend fortsetzt.



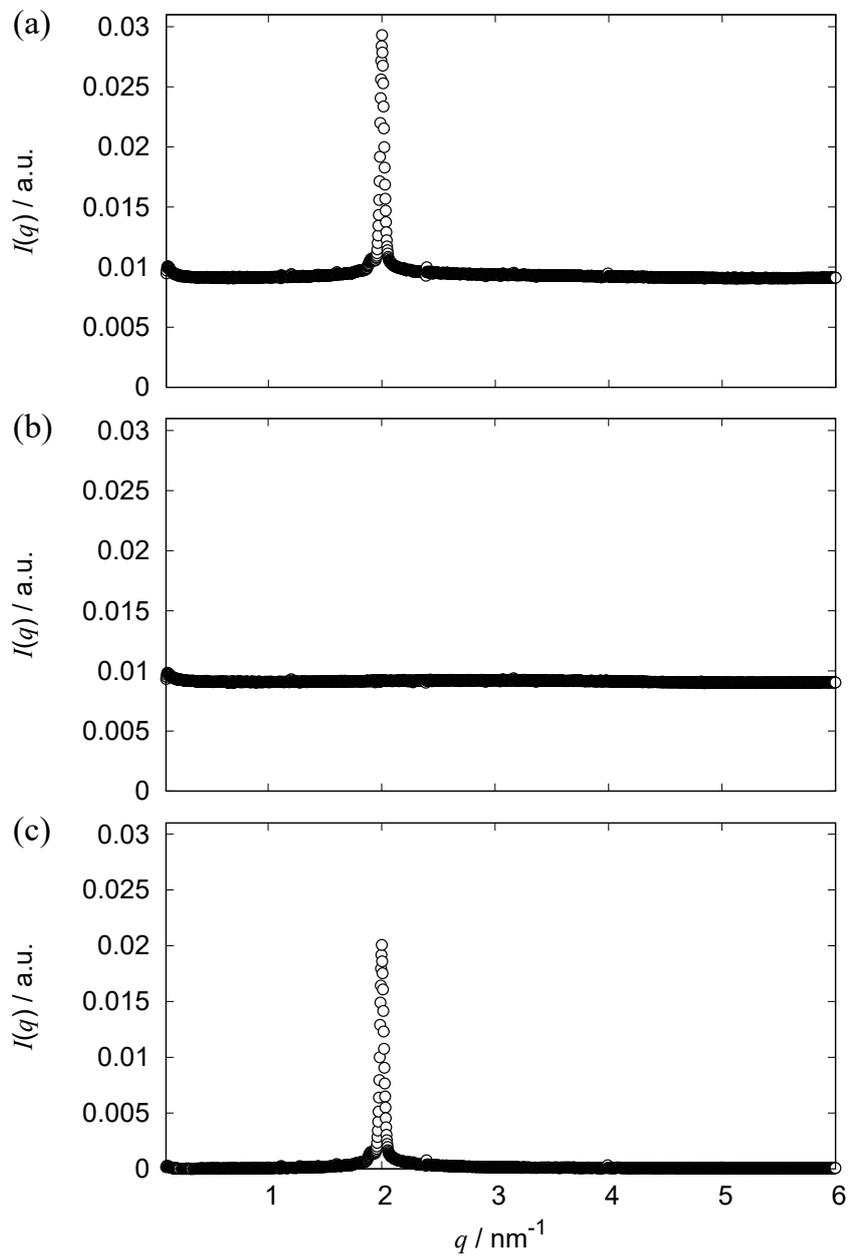
**Abbildung 4.19:** Relativer Fehler der temperaturabhängigen Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{\text{diff}}$ , die mittels der Methode von Kapernaum *et al.* bestimmt wurden, gegenüber den Translationsordnungsparametern  $\Sigma_z$ , den tatsächlich vorliegenden, aus den Positionsvektoren der Teilchen berechneten Translationsordnungsparametern. (a) Für Simulationsreihe 1 (Kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4). (b) Für Simulationsreihe 2 (Lange Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 6).

#### 4.4.2 Translationsordnungsparameter 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB)

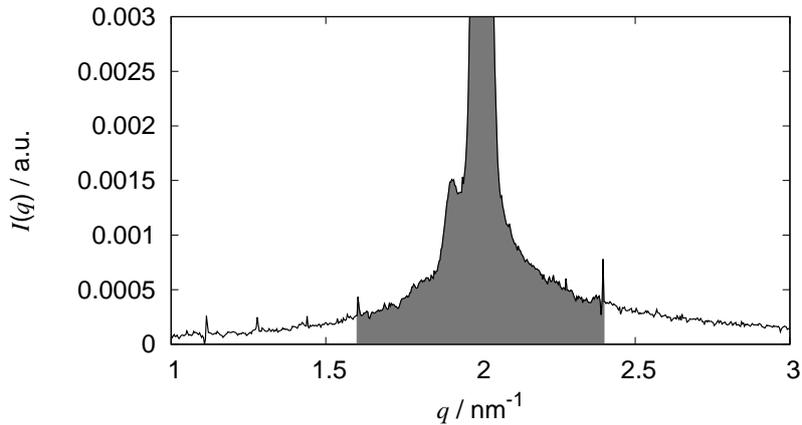
Ein möglicher Einfluss der Gerätebauweise auf das Ergebnis des Translationsordnungsparameters von 8CB soll an dieser Stelle untersucht werden. Dazu wurde mittels eines neuen Diffraktometers (*SAXSess*, Kapitel 3.2.3) der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{8CB}$  temperaturabhängig für 8CB mittels der Extrapolationsmethode bestimmt und das Ergebnis mit den Werten von Kapernaum und Gießelmann [23] aus dem Jahr 2008 verglichen. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Diffraktometer hat dabei eine höhere Temperatur- und Detektorauflösung als das in [23] benutzte Diffraktometer.

Die SmA-Phase von 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl (8CB) wurden mittels des Röntgendiffraktometers *SAXsess* (vgl. Kapitel 3.2.3) eindimensionale Röntgendiffraktogramme im Temperaturbereich  $T = 298$  K bis  $T = 311$  K aufgenommen. Der Temperaturbereich wurde so gewählt, um die gesamte SmA-Phase von 8CB aufzunehmen. Die Temperatur wurde in Schritten zu 0.2 K sowohl im Aufheizen als auch im Abkühlen verändert. Jedes Diffraktogramm wurde aus 60 Messungen zu je 6 s Belichtungszeit gemittelt. Ein Beispieldiffraktogramm ist in Abbildung 4.20 a dargestellt. Um diffuse Hintergrundstreuung und andere Einflüsse auf die Messungen zu eliminieren, wurde ein Hintergrunddiffraktogramm (Abb. 4.20 b) aufgenommen und vom Diffraktogramm mit Substanz abgezogen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.20 c abgebildet. Zur Bestimmung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  wurden die Röntgendiffraktogramme mit abgezogenem Hintergrund integriert, um die integrierten Intensitäten  $I(T)$  zu erhalten.

Abbildung 4.21 zeigt einen Ausschnitt eines Diffraktogramms von 8CB. Der für die Integration verwendete  $q$ -Bereich von  $q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$  bis  $2.4 \text{ nm}^{-1}$  ist grau markiert. Die hohen Intensitäten wurden im abgebildeten Diffraktogramm nicht eingezeichnet, um den verwendeten Integrationsbereich deutlicher darstellen zu können. Der  $q$ -Bereich wurde so gewählt, dass der vollständige Schichtreflex integriert wurde, jedoch nicht mehr von der Basislinie als nötig. Der  $q$ -Bereich wurde über alle aufgenommenen Temperaturen konstant gehalten. Anschließend wurde, wie in Abbildung 4.22 a dargestellt,  $I(T)$  über  $T$  aufgetragen und mittels Gleichung 3.56 eine Funktionsanpassung durchgeführt. Die logarithmische Auftragung (Abb. 4.22 b) gemäß Gleichung 3.57 zeigt eine sehr geringe Standardabweichung. Tabelle 4.4 listet die in dieser Arbeit durch die Funktionsanpassung



**Abbildung 4.20:** (a) Eindimensionales Röntgendiffraktogramm des Schichtreflexes einer unorientierten Probe von 8CB bei  $T = 300$  K. (b) Hintergrundstreuung des Röntgendiffraktometers aufgenommen mit leerer Kapillare. (c) Das in a dargestellte Röntgendiffraktogramm mit abgezogenem Hintergrund.



**Abbildung 4.21:** Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms von 8CB bei  $T = 300$  K nach Abzug des Hintergrunds. Abgebildet ist der Schichtreflex. Die grau markierte Fläche zeigt den verwendeten Integrationsbereich zur Berechnung der integrierten Intensitäten  $I(T)$  und damit des Translationsordnungsparameters ( $1.6 \text{ nm}^{-1} < q < 2.4 \text{ nm}^{-1}$ ).

erhaltenen Parameter  $\gamma$  und  $T_c$ , zusammen mit den von Kapernaum *et al.* [23] erhaltenen Parameter, für 8CB auf. Sowohl der Exponent  $\gamma$  als auch der oberen Stabilitätsgrenze  $T_c$

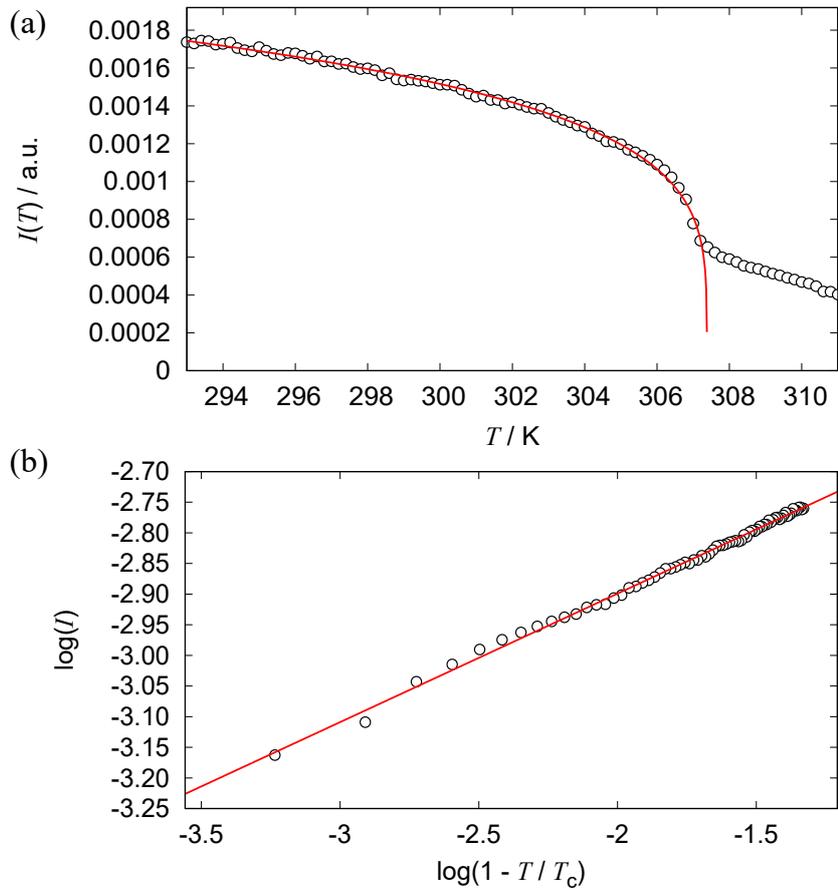
**Tabelle 4.4:** Zur Berechnung des Translationsordnungsparameters  $\Sigma$  mittels einer Funktionsanpassung der integrierten Intensitäten  $I(T^*)$  nach Gleichung 3.56 erhaltenen Parameter für 8CB.

Parameter		Diese Arbeit	Ref. [23]
Extrapolierte Intensität ( $T = 0$ K)	$I_0$	0.00331	Nicht angegeben
Exponent	$\gamma$	0.105	0.083
Obere Stabilitätsgrenze	$T_c / \text{K}$	307.4	309.6

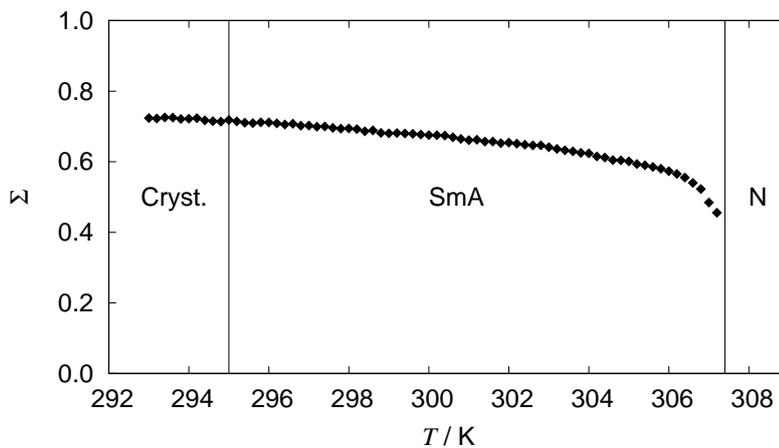
unterscheiden sich geringfügig.

Aus dem durch die Funktionsanpassung erhaltenen  $I_0$ , wurden nach Gleichung 3.53 die Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  berechnet. Die erhaltenen Werte für  $\Sigma$  sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Der Translationsordnungsparameter von 8CB zeigt Werte von 0.5 kurz nach dem Phasenübergang N-SmA bis Werte von 0.7 kurz vor dem Übergang in die kristalline Phase.

An dieser Stelle sollen die Werte für den Translationsordnungsparameter  $\Sigma$ , die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, mit den Werten für  $\Sigma$ , die von Kapernaum und Gießelmann [23] für 8CB gemessen wurden, verglichen werden. In Abbildung 4.24 sind die in dieser Arbeit berechneten temperaturabhängigen Translationsordnungsparameter von 8CB und die von Kapernaum und Gießelmann erhaltenen Werte für  $\Sigma$  über  $1 - T/T_c$

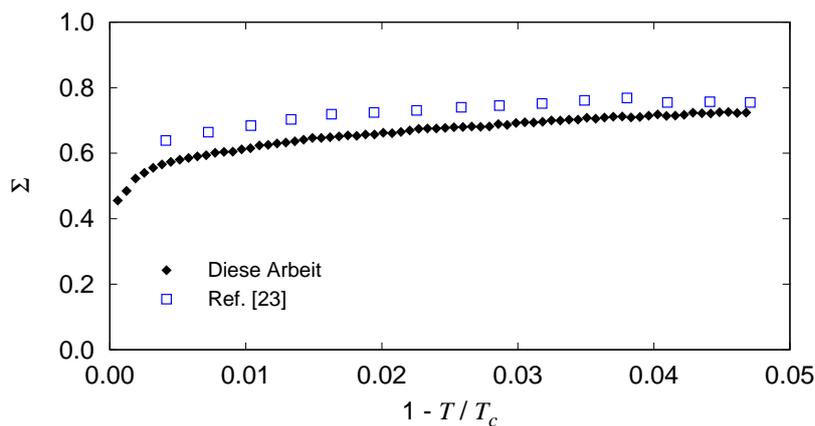


**Abbildung 4.22:** (a) Temperaturabhängige Auftragung der integrierten Intensitäten  $I(T)$  (schwarze Kreise) der Schichtreflexe von 8CB und Funktionsanpassung gemäß Gleichung 3.55 (rote Linie). (b) Logarithmische Auftragung der Intensitäten  $I(T)$ .



**Abbildung 4.23:** Auftragung der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  von 8CB über der Temperatur. Die Translationsordnungsparameter wurden mittels der Methode von Kapernaum *et al.* aus eindimensionalen Röntgendiffraktogrammen bestimmt. Die Phasengrenzlinien sind als senkrechte Linien eingezeichnet.

aufgetragen. Es ist eine kleine absolute Abweichung von 0.05 zu erkennen. Der temperaturabhängige Verlauf von  $\Sigma$  stimmt hingegen gut überein. Das in dieser Arbeit verwendete Röntgendiffraktometer *SAXSess* erlaubt eine genauere Temperaturentauflösung, womit deutlich mehr Messpunkte erhalten wurden, als im Fall von Kapernaum *et al.* und damit einen besseren statistischen Mittelwert der Ergebnisse für  $\Sigma$ . Dadurch lässt sich die Diskrepanz erklären, sowie die Unterschiede in den Parametern  $\gamma$  und  $T_c$  der durchgeführten Funktionsanpassung gemäß der Extrapolationsmethode (siehe Tabelle 4.4). Allerdings ist die Diskrepanz sehr gering, besonders im Hinblick auf den im vorangegangenen Kapitel ermittelten relativen Fehler der Methode von ca. 20%. Damit kann ein bedeutender Einfluss der Gerätebauweise auf das Ergebnis des Translationsordnungsparameters von Kapernaum und Gießelmann in [23] ausgeschlossen werden.

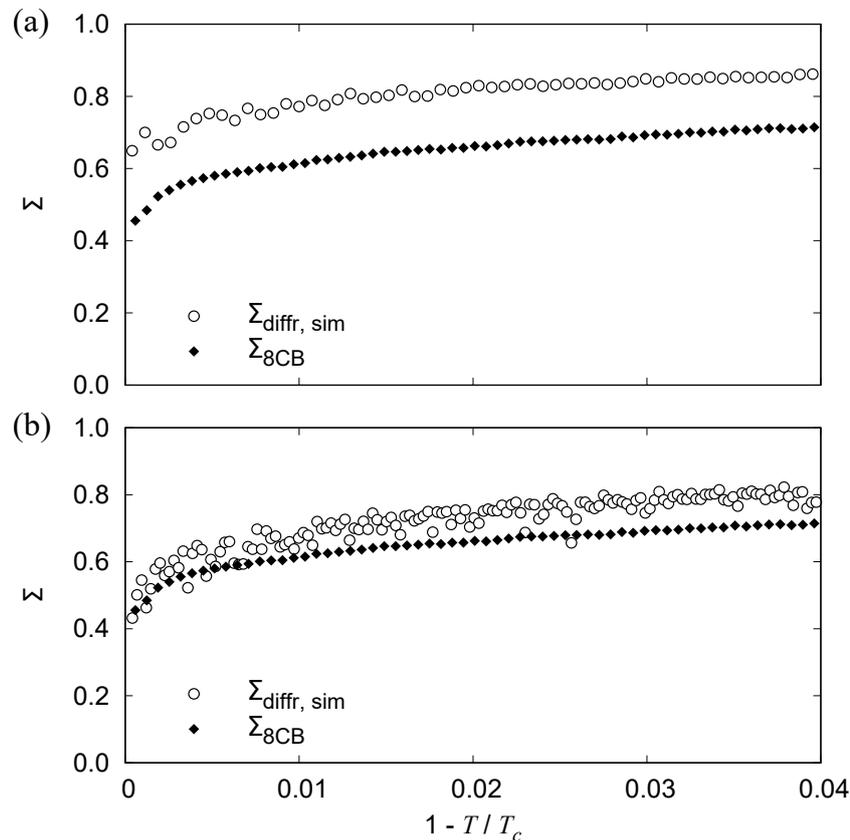


**Abbildung 4.24:** Vergleich der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  von 8CB, berechnet mittels der Extrapolationsmethode, aus der vorliegenden Arbeit (schwarze Rauten), mit den Ergebnissen für  $\Sigma$  aus Literaturstelle [23] (blaue Quadrate). Aufgetragen wurde  $\Sigma$  über der reduzierten Temperatur  $1 - T/T_c$ , relativ zur oberen Stabilitätsgrenze  $T_c$ .

#### 4.4.2.1 Vergleich mit Simulationsergebnissen

Abbildung 4.25 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{8CB}$  von 8CB, zusammen mit den Werten des Translationsordnungsparameters  $\Sigma_{diff, sim}$ , die mittels der Methode von Kapernaum *et al.*, aus berechneten 2D Diffraktogrammen, der in dieser Arbeit durchgeführten Simulationsreihen 1 und 2 (vgl. Kapitel 4.2), erhalten wurden. Es fällt auf, dass trotz der unterschiedlichen Form der Partikel (einfaches Stäbchen im Simulationsfall, reales Molekül mit gänzlich anderer Form im Fall von 8CB) der Ver-

lauf von  $\Sigma$  sehr gut übereinstimmt. Da die Moleküle in Simulationsreihe 2 länger sind, und damit eher der Länge realer Moleküle entsprechen, als die in Simulationsreihe 1, ist es außerdem nicht unerwartet, dass die temperaturabhängigen absoluten Werte für  $\Sigma_{8CB}$  besser mit den Werten für  $\Sigma$  aus Simulationsreihe 2 übereinstimmen.



**Abbildung 4.25:** Vergleich der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{8CB}$  der SmA-Phase von 8CB, mit dem Verlauf der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{diffr,sim}$  der durch molekulardynamische Simulation erhaltenen SmA-Phase aus Gay-Berne-Partikeln. In beidem Fällen wurden temperaturabhängig Röntgendiffraktogramme mittels der Methode von Kapernaum *et al.* ausgewertet, um die Translationsordnungsparameter zu erhalten. (a) Vergleich mit Simulationsreihe 1 (kurze Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 4). (b) Vergleich mit Simulationsreihe 2 (lange Partikel, Länge-Breite-Verhältnis 6).

### 4.4.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurde mittels 2D Diffraktogrammen simulierter SmA-Phasen aus ellipsoidalen Gay-Berne-Partikeln mit Länge-Breite-Verhältnis von 4 bzw. 6 temperaturabhängig der Translationsordnungsparameter  $\Sigma_{diffr}$  mittels der Extrapolationsmethode von Kapernaum *et al.* bestimmt. Ein temperaturabhängiger Vergleich mit den tatsächlich vorliegenden, direkt aus den Positionsvektoren der Teilchen berechneten, Translations-

ordnungsparametern  $\Sigma_z$  ergab, dass der temperaturabhängige Verlauf von  $\Sigma$  qualitativ sehr genau mittels der Extrapolationsmethode reproduzierbar ist, jedoch einem systematischen Fehler unterliegt: Die Extrapolationsmethode überschätzt den tatsächlichen vorliegenden Werte für  $\Sigma$  um ca. 20%.

Eine mögliche Erklärung für den Fehler der Extrapolationsmethode kann durch Gleichung 3.53 gegeben werden:

$$\Sigma = \sqrt{\frac{I(T)}{I_0}}.$$

Wird nämlich die auf  $T = 0$  K extrapolierte Intensität  $I_0$  zu gering bestimmt, so wird der durch die Schichtreflexe 1. Ordnung ermittelte Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  überschätzt. Damit lässt sich die Diskrepanz der Ergebnisse für  $\Sigma$  aus Tabelle 4.2 erklären. Tabelle 4.5 zeigt jedoch, dass ein Vergleich mit Simulationen einer SmA-Phase von stäbchenförmigen Teilchen aus der vorliegenden Arbeit (vgl. Abb. 4.25), dass die simulierten Werte für  $\Sigma$  besser zu den Werten der Extrapolationsmethode für 8CB passen als die Werte der Formfaktormethode oder der Neutronenstreumethode. Eine weitere mögliche

**Tabelle 4.5:** Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  nahe des N-SmA-Phasenübergangs (ca.  $T - T_{N,SmA} \approx -1$  K) für 8CB bestimmt mittels unterschiedlichen Methoden und Simulationen. Die Zeile „Extrapolationsmethode 2017“ bezeichnet das Ergebnis von 8CB aus der vorliegenden Arbeit.

Methoden	$\Sigma$ 8CB
Formfaktormethode 1979	$\approx 0.44$
Extrapolationsmethode 2008	$\approx 0.64$
Neutronenstreumethode 2010	$\approx 0.46$
Extrapolationsmethode 2017	$\approx 0.6$
Simulationsreihe 1	$\approx 0.7$
Simulationsreihe 2	$\approx 0.62$

Erklärung für den Fehler von ca. 20% der Extrapolationsmethode wurde im Jahr 2013 von Palermo *et al.* aufgestellt [52]: In einer atomistischen Simulation von 8CB wurde der Translationsordnungsparameter mittels der in Kapitel 3.1.11 beschriebenen Methode, also direkt aus den Positionsvektoren der Teilchen, berechnet. Jedoch wurden sehr niedrige Translationsordnungsparameter von 0.1 bis 0.25 erhalten, die nicht mit den experimentell bestimmten Werten für  $\Sigma$  aus der Literatur vergleichbar waren. Begründet wurde dieser Befund mit der Vernachlässigung des gemischten Ordnungsparameters  $\tau = \langle P_2(\cos \beta) \cos(2\pi z/d) \rangle$ . Der gemischte Ordnungsparameter wurde in der ursprüng-

lichen Theorie der SmA-Phasen von McMillan 1971 aufgestellt (vgl. Kapitel 3.2.7), bevor Orientierungs- und Translationsordnungsparameter getrennt betrachtet wurden [66]. Beiträge des gemischten Ordnungsparameters können sich in bisher noch ungeklärter Weise auf das Diffraktogramm, speziell den Schichtreflex 1. Ordnung, auswirken. Dadurch kann das Ergebnis für den Translationsordnungsparameter  $\Sigma$ , der mittels einer Streumethode (wie Extrapolations- Formfaktor- oder Neutronenstreumethode) bestimmt wurde, überschätzt werden.

## 4.5 SmA-Phasen vom „De Vries“-Typ

SmA-Phasen vom „de Vries“-Typ stellen, wie in Kapitel 1.0.4 beschrieben, eine Besonderheit dar, da beim Phasenübergang von der SmA- in die SmC-Phase nahezu keine Abnahme der smektischen Schichtdicke zu beobachten ist. Bis heute ist der zugrundeliegende Mechanismus nicht eindeutig geklärt und verschiedene Ansichten nehmen verschiedene Orientierungsverteilungsfunktionen (ODF) der SmA-Phase an. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Generierung von equilibrierten SmA-Phasen aus ellipsoidalen Gay-Berne-Partikeln mit vordefinierter Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) wie sie für SmA-Phasen vom „de Vries“-Typ diskutiert werden [29]. Auf die generierten SmA-Phasen mit definierten ODFs, wird anschließend die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Berechnung zweidimensionaler Diffraktogramme aus Simulationsdaten (vgl. Kapitel 4.1.2.3) angewendet. Die Gestalt der erhaltenen 2D Diffraktogramme werden mit der Gestalt von experimentell bestimmten Röntgendiffraktogrammen von SmA-Phasen vom „de Vries“-Typ verglichen, um die den „de Vries“-Phasen zugrunde liegende Orientierungsverteilungsfunktion zu analysieren und deren Auswirkungen auf das Diffraktogramm zu untersuchen. Weiterhin wird der Ordnungsparameter  $S_4$  aus den Richtungsvektoren sowie aus den erhaltenen Diffraktogrammen bestimmt und, in Analogie zum Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  in Kapitel 4.3, hinsichtlich seiner Verlässlichkeit überprüft.

### 4.5.1 Generierung von SmA-Phasen mit definierter Orientierungsverteilung

Abbildung 1.9 in Kapitel 1.0.4 zeigt die Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $f(\beta) \sin \beta$  einer Hollow-Cone, Diffuse-Cone und einer Maier-Saupe Verteilung. Um die zu diesen Orientierungsverteilungsfunktionen zugehörigen 2D-Diffraktogramme zu untersuchen und zu vergleichen, wurden SmA-Phasen mit vordefinierter ODF erstellt. Dazu wurde das Gay-Berne-Potential für Partikel mit einem Länge-Breite-Verhältnis von 4 verwendet. Alle SmA-Phasen zur Untersuchung der 2D-Diffraktogramme wurden mit perfekter Translationsordnung entlang der Schichtnormalen ( $\Sigma = 1.0$ ) generiert. Die molekularen Direktor-neigungswinkel  $\beta$  der Partikel wurden entsprechend der vordefinierten Orientierungs-

verteilungsfunktionen auf feste Werte gesetzt. Die Azimutwinkel der Partikel wurden innerhalb der Schichten per Zufall zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  gesetzt. Die  $x, y$ -Koordinaten aller Partikel, also deren Position innerhalb der Schichten, wurden per Zufall gesetzt.

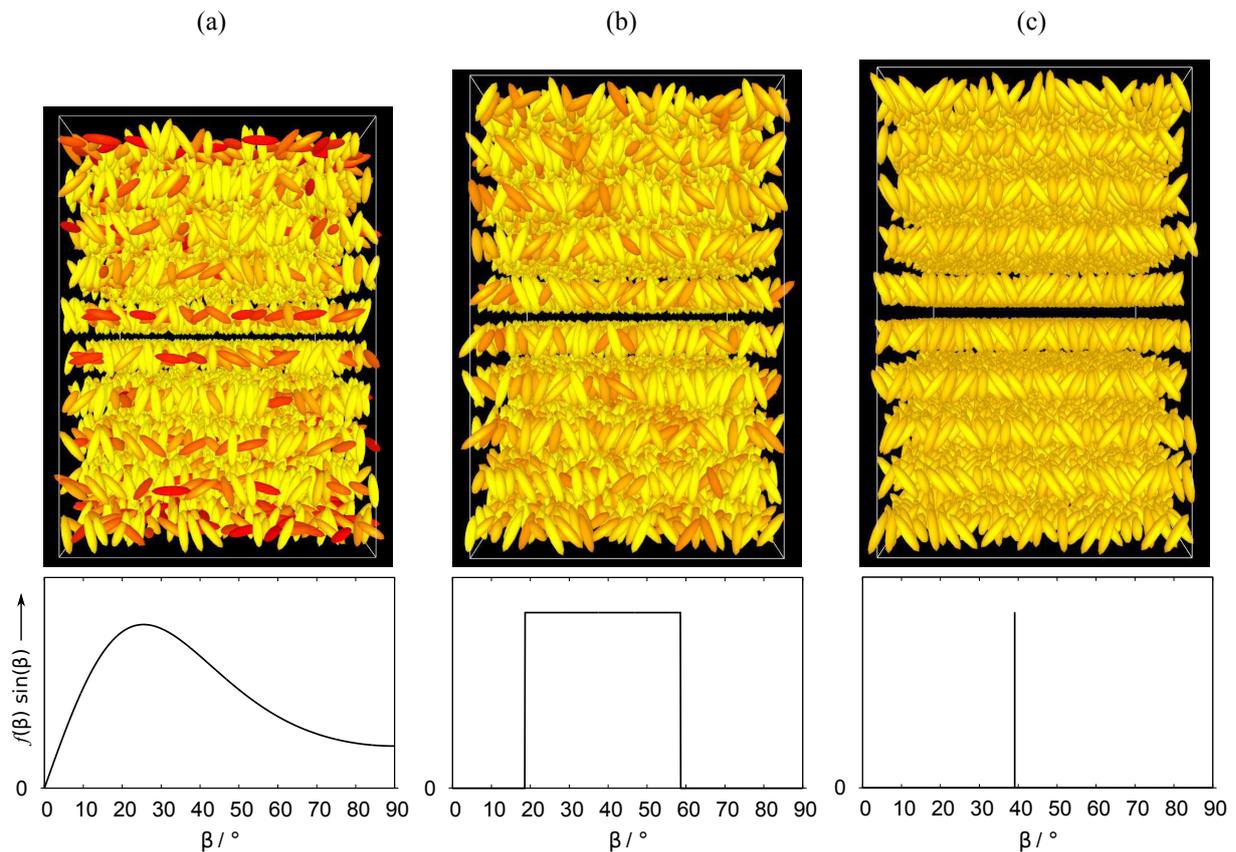
Zur Energieminimierung wurde das Teilchensystem mittels Molekulardynamik (vgl. Kapitel 4.1) für  $n_{\text{iter}} = 200000$  Iterationsschritte integriert. Während der Simulation wurden die zu Beginn der Simulation gesetzten molekularen Direktorneigungs- und Azimutwinkel sowie die  $z$ -Koordinaten der Teilchen entlang der Schichtnormalen nicht verändert. Durch diesen Prozedur wurde sichergestellt, dass innerhalb der Schichten eine flüssigkeitsähnliche Struktur vorlag, jedoch die vordefinierte Orientierungsverteilungsfunktion, und die perfekte Translationsfernordnung entlang der Schichtnormalen, konstant gehalten wurde. Die einzigen verbliebenen Freiheitsgrade der Teilchen während der Simulation waren dadurch deren Positionen innerhalb der Schichten, also die  $x, y$ -Koordinaten der Teilchen. Tabelle 4.6 zeigt die für die Simulation verwendeten Parameter.

**Tabelle 4.6:** Liste der verwendeten Simulationsparameter zur Generierung von SmA-Phasen mit vordefinierter Orientierungsverteilung.

Parameter		Wert
Mindestabstand	$\sigma$	1.0
Potentialtiefe	$\epsilon$	1.0
Form-Anisotropie	$k_1$	4.0
Energie-Anisotropie	$k_2$	2.0
Potential-Cutoff	$r_{\text{cut}}^*$	5.0
Druck	$p_{\text{ext}}^*$	1.0
Teilchenanzahl	$N$	4000
Zeitschritt	$\Delta t^*$	0.001
Iterationsschritte	$n_{\text{iter}}$	200000
Temperatur	$T^*$	2.0

Abbildung 4.26 a zeigt die equilibrierte SmA-Phase einer Maier-Saupe, Abb. 4.26 b einer Diffuse-Cone und Abb. 4.26 c einer Hollow-Cone Orientierungsverteilung mit jeweils gleichem Orientierungsordnungsparameter  $S_2 = 0.4$ . Die jeweils zugehörigen Orientierungsverteilungsfunktionen  $f(\beta) \sin(\beta)$  sind darunter abgebildet. Man erkennt, dass die Partikel entlang der Schichtnormalen perfekt angeordnet sind, was zu  $\Sigma = 1.0$  führt. Rot gefärbte Partikel haben einen großen Winkel zum Direktor der Phase, gelbe Partikel einen

kleinen Winkel. In der Maier-Saupe Verteilung sind viele dunkelrote Partikel zu erkennen, wohingegen in der Diffuse- und der Hollow-Cone Verteilung keine dunkelroten Partikel zu sehen sind, da hier, wie in der Orientierungsverteilungsfunktion zu erkennen ist, keine Partikel senkrecht zum Direktor liegen.



**Abbildung 4.26:** Oben: Momentaufnahme von Simulationen mit vordefinierter Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\beta)$  und  $S_2 = 0.4$ . Der Translationsordnungsparameter beträgt bei allen 3 dargestellten Momentaufnahmen 1.0. Unten: Die zur Generierung der SmA verwendeten Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $f(\beta) \sin(\beta)$ . (a) Maier-Saupe ODF. (b) Diffuse-Cone ODF. (c) Hollow-Cone ODF.

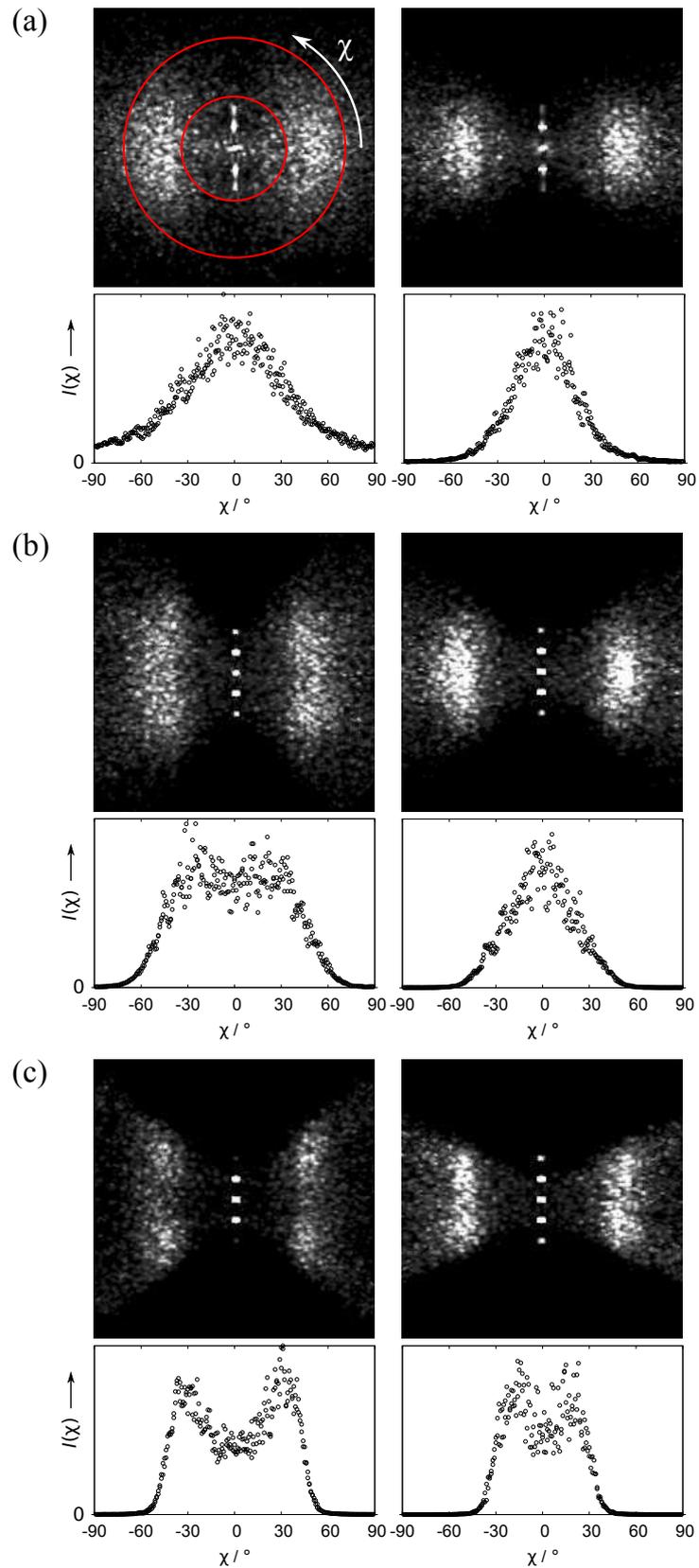
## 4.5.2 Berechnete 2D Diffraktogramme

Aus den generierten SmA-Phasen mit vordefinierter ODF, bestehend aus Gay-Berne Partikeln mit Länge-Breite-Verhältnis von 4, wurden, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, die zugehörigen 2D Diffraktogramme, berechnet. Momentaufnahmen der Simulationen für Maier-Saupe, Diffuse-Cone und Hollow-Cone Orientierungsverteilungen wurden in Abbildung 4.26 für  $S_2 = 0.4$  beispielhaft dargestellt. Abbildung 4.27 zeigt die berechneten Diffraktogramme für zwei unterschiedliche Serien an Simulationen. Für Serie 1 (linke

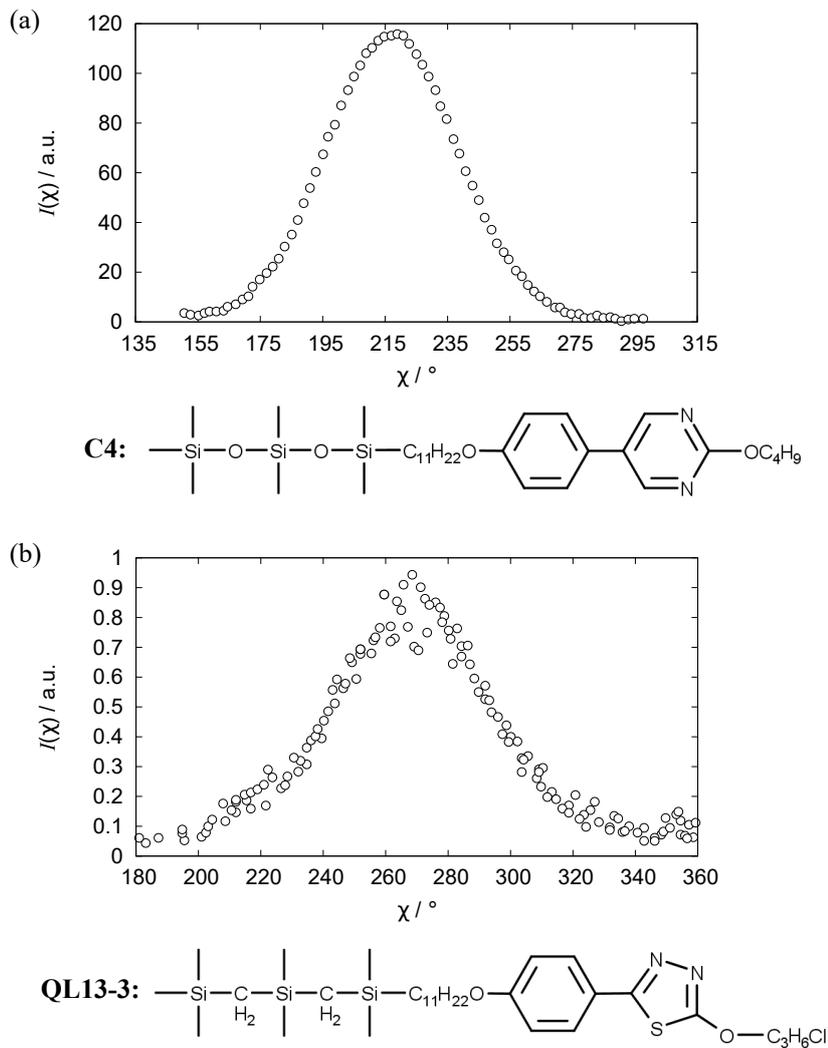
Spalte) wurde  $S_2 = 0.4$  und für Serie 2 (rechte Spalte)  $S_2 = 0.7$  gesetzt. Es ist deutlich ersichtlich, dass die zu verschiedenen Orientierungsverteilungen gehörenden Diffraktogramme qualitative Unterschiede aufweisen. Abb. 4.27 a zeigt Diffraktogramme und Intensitätsprofile der Maier-Saupe ODF, die nur ein Maximum im diffusen Weitwinkelbereich aufweist, sowohl für kleine als auch für große  $S_2$  mit einer Gauß-artigen Verteilung. Die Halbwertsbreite von  $I(\chi)$  nimmt dabei mit steigendem  $S_2$  ab. Im Fall einer Diffuse-Cone ODF (Abb. 4.27 b) ergibt sich ein Plateau-ähnliche Form des Intensitätsprofils, das mit steigendem  $S_2$  schmaler wird. Die Diffraktogramme, denen eine Hollow-Cone Orientierungsverteilungsfunktion einbeschrieben wurden (Abb. 4.27 c), weisen sowohl für kleine als auch große  $S_2$  getrennte Maxima auf.

Vergleicht man experimentell gemessene Diffraktogramme einer SmA-Phase und deren Intensitätsprofil der Weitwinkelmaxima mit den hier vorgestellten drei Fällen vorgegebener ODF, so findet sich die beste Übereinstimmung im Fall der Maier-Saupe Orientierungsverteilung. Abbildung 4.28 zeigt zwei Beispiele für Intensitätsprofile der Weitwinkelmaxima von SmA-Phasen vom „de Vries“-Typ. Beide Beispiele zeigen nur ein Maximum und kein Plateau, sondern eine Verteilung wie im Falle der Maier-Saupe-ODF (vgl. Abb. 4.27 a) sowohl für  $S_2 = 0.67$  (Abb. 4.28 a) als auch für  $S_2 = 0.45$  (Abb. 4.28 b). Tatsächlich wurde bisher bei „de Vries“-Materialien immer ein Intensitätsprofil entsprechend der Maier-Saupe ODF gefunden (siehe [16, 17, 77, 82, 83]).

Durch die Gestalt von 2D Diffraktogrammen von SmA-Phasen und den daraus berechneten Intensitätsprofilen des Weitwinkelmaximums kann also vor allem für kleine Orientierungsordnungsparameter eine Hollow-Cone Verteilung in SmA-Phasen von Flüssigkristallen vom „de Vries“-Typ ausgeschlossen werden. Dieser Befund legt nahe, dass der SmA-SmC-Übergang mit ausbleibender Schichtschumpfung ohne Zuhilfenahme des Hollow-Cone-Modells beschrieben werden kann und bestätigt die Erklärung mittels eines klassischen SmA-SmC-Übergangs, bei dem die Neigung der Moleküle und die damit einhergehende Schichtschumpfung beim Übergang von der SmA- in die SmC-Phase, durch Zunahme des Orientierungsordnungsparameters bzw. der effektiven Moleküllänge, kompensiert wird (vgl. Kapitel 1.0.4) [29, 32].



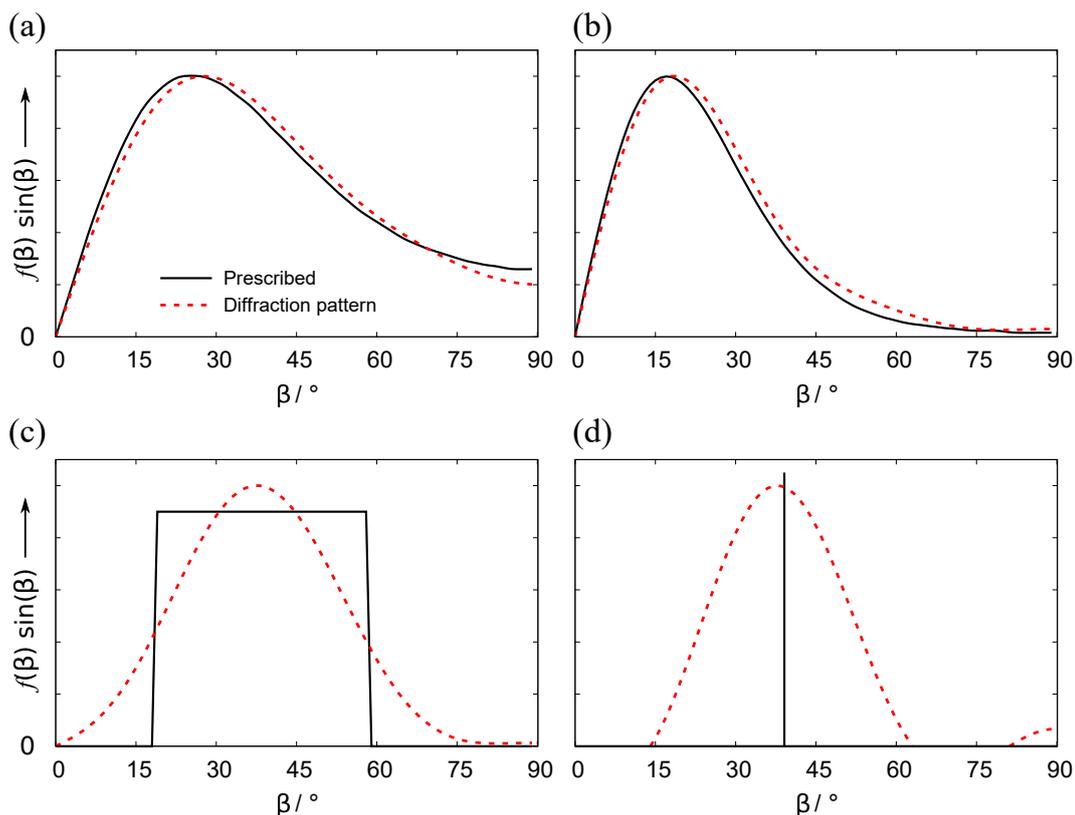
**Abbildung 4.27:** Berechnete Diffraktogramme aus der simulierten SmA-Phasen mit perfekter Translationsordnung aber mit vordefinierter Orientierungsverteilungsfunktion. Links: Niedriger Orientierungsordnungsparameter  $S_2 = 0.4$ . Rechts: Hoher Orientierungsordnungsparameter  $S_2 = 0.7$ . (a) Maier-Saupe ODF. (b) Diffuse-Cone ODF. (c) Hollow-Cone ODF.



**Abbildung 4.28:** Beispiele zweier Intensitätsprofile der diffusen Weitwinkelmaxima der SmA-Phase von Flüssigkristallen vom „de Vries“-Typ. (a) Flüssigkristall C4 bei  $T - T_{AC} = +2.8$  K. Orientierungsordnungsparamet  $S_2 = 0.67$ . Daten entnommen aus [77]. (b) Flüssigkristall QL13-3 bei  $T - T_{AC} = +4$  K. Orientierungsordnungsparamet  $S_2 = 0.45$ . Daten entnommen aus [82].

### 4.5.3 Orientierungsverteilungsfunktion aus 2D Diffraktogrammen

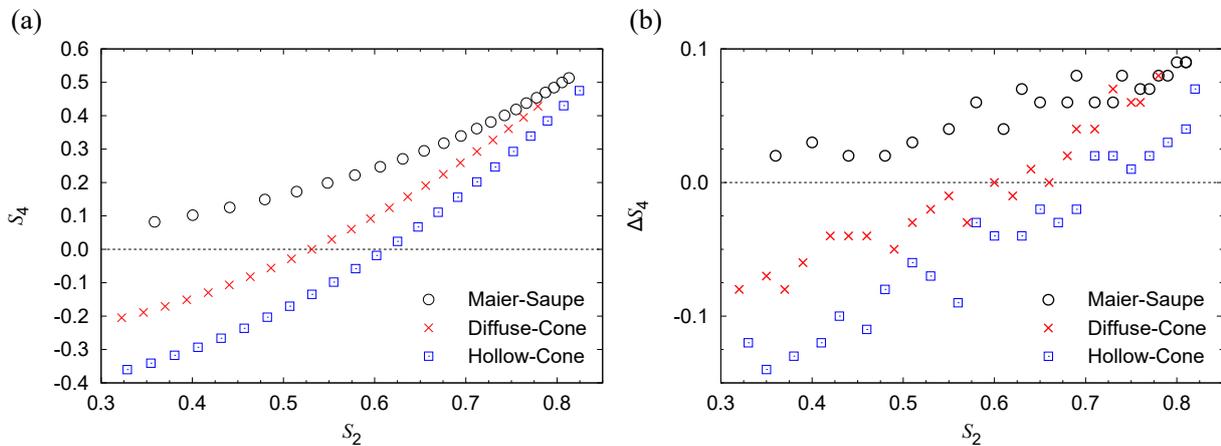
Eine interessante Frage ist, wie exakt die vordefinierte Orientierungsverteilungsfunktionen der simulierten Phasen aus den 2D Diffraktogrammen mittels der Methode von Davidson *et al.* extrahiert werden kann. Abbildung 4.29 zeigt beispielhaft die vordefinierten und extrahierten Orientierungsverteilungsfunktionen  $f(\beta) \sin \beta$ . Für die Maier-Saupe Verteilung für  $S_2 = 0.4$  (Abb. 4.29a) und ebenso für  $S_2 = 0.7$  (Abb. 4.29b) ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen vordefinierter und nach der Simulation extrahierter Orientierungsverteilungsfunktion feststellbar. Im Falle der Diffuse-Cone (Abb. 4.29c) oder der Hollow-Cone (Abb. 4.29d) Verteilungsfunktionen lässt sich die jeweils vordefinierte ODF nicht mehr exakt reproduzieren. Dies liegt an der Reihenentwicklung der ODF in Cosinusterme (siehe Gleichung 3.41), da  $\delta$ - oder Rechteckfunktionen nur durch eine unendliche bzw. sehr hohe Anzahl an Cosinustermen darstellbar sind.



**Abbildung 4.29:** Abgebildet sind die vordefinierten Orientierungsverteilungsfunktionen  $f(\beta) \sin(\beta)$  (schwarze Punkte) und die mittels der Methode von Davidson *et al.* aus den berechneten Diffraktogrammen extrahierte Orientierungsverteilungsfunktionen (rote Rauten). Eine sehr gute Übereinstimmung im Fall der Maier-Saupe ODF sowohl große und als auch für kleine  $S_2$  ist zu erkennen. Diffuse-Cone und Hollow-Cone ODF zeigen keine gute Übereinstimmung. (a) Maier-Saupe ODF mit  $S_2 = 0.4$ . (b) Maier-Saupe ODF mit  $S_2 = 0.7$ . (c) Diffuse-Cone ODF mit  $S_2 = 0.4$ . (d) Hollow-Cone ODF mit  $S_2 = 0.4$ .

#### 4.5.4 Genauigkeit Ordnungsparameter $S_4$ nach Davidson *et al.*

Aus den Momentaufnahmen der Simulationen der SmA-Phasen mit vordefinierter Maier-Saupe, Diffuse- und Hollow-Cone Orientierungsverteilung wurden die Ordnungsparameter  $S_4$  bestimmt. Anschließend wurden aus der jeweils gleichen Momentaufnahme der Simulationen mittels der Methode von Davidson *et al.* ebenfalls die Ordnungsparameter  $S_{4,\text{diff}}$  berechnet (siehe Kapitel 3.2.5). Die Differenz  $\Delta S_4 = S_4 - S_{4,\text{diff}}$  ist in Abbildung 4.30b dargestellt, wobei  $\Delta S_4$  über dem Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  aufgetragen ist. Man erkennt, dass im Fall einer Maier-Saupe Orientierungsverteilung der Fehler in  $S_4$  am geringsten ist. Für Diffuse-Cone ist  $\Delta S_4$  größer und für den Hollow-Cone am größten, vor allem für kleine  $S_2$ , die häufig bei für „de Vries“-Verhalten auftreten. Das bedeutet, dass die Methode von Davidson *et al.* für eine Maier-Saupe Verteilung verlässliche Resultate für  $S_4$  liefert. Für Orientierungsverteilungsfunktionen vom „Cone“-Typ hingegen ist die Methode nicht sehr verlässlich, da hier der Abbruch der Reihenentwicklung des Weitwinkelmaximums, die in der Methode von Davidson *et al.* verwendet wird (Gleichung 3.41), die Ungenauigkeit in  $S_4$  hervorruft.



**Abbildung 4.30:** (a) Absolute Werte der Ordnungsparameter  $S_4$  berechnet aus Simulationen von SmA-Phasen aus Gay-Berne Partikel ( $L/B = 4$ ) mit perfekter Translationsfernordnung ( $\Sigma = 1$ ) und vordefinierter Orientierungsverteilungsfunktion (ODF). Im Fall einer Maier-Saupe artigen ODF bleibt  $S_4$  über den gesamten Temperatur- und  $S_2$ -Bereich positiv. Für den Diffuse-Cone Fall wird  $S_4$  negativ ab  $S_4 < 0.52$ . Für eine Hollow-Cone ODF wird  $S_4$  bereits ab einem Wert kleiner 0.7 negativ. (b) Abweichung  $\Delta S_4$  des Ordnungsparameters höherer Ordnung  $S_4$  berechnet direkt aus den Simulationen und bestimmt mittels der Methode von Davidson *et al.* aus berechneten Diffraktogrammen der Simulationen mit vordefinierter ODF. Im Falle einer Maier-Saupe ODF ist die Abweichung von  $S_4$  am Geringsten.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Der Orientierungsordnungsparameter  $S_2$ , der die Güte der Parallelorientierung von Molekülen beschreibt, und der Translationsordnungsparameter  $\Sigma$ , der ein Maß für die Anordnung der Moleküle in smektischen Schichten darstellt, sind beide für die Charakterisierung von Flüssigkristallen von zentraler Bedeutung. In der vorliegenden Dissertation wurden deshalb zwei Methoden, die häufig für ihre Bestimmung aus Röntgenstreubildern Verwendung finden, durch einen simulationsbasierten Ansatz auf ihre Verlässlichkeit hin analysiert. Mittels Molekulardynamik und dem Gay-Berne Potential wurden nematische und smektische A-Phasen aus stäbchenförmigen Teilchen temperaturabhängig simuliert.

Ein Computerprogramm zur Berechnung möglichst realistischer 2D-Diffraktogramme aus Simulationsdaten wurde erfolgreich erstellt. Durch Fourier-Transformation, unter Verwendung eines kubischen Gitters zur Abbildung der Elektronendichte des gesamten Teilchenensembles, berechnet das Programm den dreidimensionalen Strukturfaktor der simulierten Struktur. Ein Schnitt des 3D-Strukturfaktors mit der Ewald-Kugel liefert das 2D-Diffraktogramm. Zur Erhöhung der Auflösung und zur Mittelung thermischer Fluktuationen werden mehrere, bei gleicher Temperatur erhaltenen, 2D-Diffraktogramme gemittelt. Diese Vorgehensweise zur Berechnung zweidimensionaler Streubilder erlaubt die Verwendung beliebiger Elektronendichteverteilungen ohne aufwendige Bestimmung der Formfaktoren der einzelnen Partikel. Das Schneiden des 3D-Strukturfaktors mit der Ewald-Kugel erlaubt außerdem die Verwendung realistischer Wellenlängen, die mit experimentellen Bedingungen vergleichbar sind, sowie die Wahl

einer beliebigen Richtung für den einfallenden Strahl, was insgesamt zu realistischen 2D-Diffraktogrammen führt.

Anschließend wurde das entwickelte Verfahren auf die simulierten flüssigkristallinen Phasen angewendet. Aus den so erhaltenen, simulierten Diffraktogrammen wurde entsprechend der Methode von Davidson, Petermann und Levelut [7] analog zur experimentellen Vorgehensweise der Orientierungsordnungsparameter  $S_{2,\text{diff}}$  extrahiert. Gleichzeitig wurde  $S_{2,Q}$  direkt aus den Simulationsdaten, unter Verwendung der Richtungsvektoren der stäbchenförmigen Partikel, berechnet. Ein Vergleich von  $S_{2,\text{diff}}$  und  $S_{2,Q}$  ergab eine sehr gute Übereinstimmung beider, auf unterschiedliche Weise, bestimmten  $S_2$  mit einer systematischen Abweichung von ca. 0.05 über den gesamten Temperaturbereich. Da der Fehler sehr gering ist, kann die Methode von Davidson *et al.* deshalb als eine hinreichend genaue Methode zur temperaturabhängigen Bestimmung des Orientierungsordnungsparameters  $S_2$  aus zweidimensionalen Röntgendiffraktogrammen betrachtet werden.

Da bis heute keine verlässlich bestätigte experimentelle Methode vorliegt, um den Translationsordnungsparameter  $\Sigma$  zu bestimmen, wurde mittels den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen die Ergebnisse für den Translationsordnungsparameter untersucht und mit Literaturwerten verglichen. Aus den simulierten 2D-Diffraktogrammen wurden entsprechend der Methode von Kapernaum und Gießelmann (Extrapolationsmethode) die Translationsordnungsparameter temperaturabhängig extrahiert und mit den, direkt aus den Positionsvektoren der stäbchenförmigen Partikel erhaltenen, Translationsordnungsparameter verglichen. Es stellte sich heraus, dass die Werte aus der Extrapolationsmethode gegenüber anderen Methoden die beste Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen liefern. Allerdings überschätzt die Methode den tatsächlich vorliegenden Translationsordnungsparameter der Simulationsdaten um ca. 10% bis 20%. Um auszuschließen, dass die Bauweise des in der Arbeit von Kapernaum [23] verwendeten Diffraktometers einen Einfluss auf das Ergebnis hatte, wurde eine erneute Messung von  $\Sigma$  für 8CB, mittels eines mit höherer Temperatur- und Detektorauflösung ausgestatteten Diffraktometers, durchgeführt. Die neuen Werte stimmten über den gesamten Temperaturbereich der SmA-Phase von 8CB bis auf eine geringe Abweichung von 0.05 mit den früher erhaltenen Werten aus [23] überein, wodurch ein bedeutsamer Einfluss der Geräte-

bauweise ausgeschlossen werden konnte und die Ergebnisse der Extrapolationsmethode bestätigt wurden. Die Abweichung der Ergebnisse aus einer atomistischen Simulation von 8CB von Palermo *et al.* [52] konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden. Die systematische Analyse des Einflusses des gemischten Ordnungsparameters  $\tau$  auf die Intensität des Schichtreflexes wäre ein möglicher Ansatzpunkt zukünftiger Arbeiten, diese Diskrepanz aufzuklären.

SmA-Phasen aus stäbchenförmigen Partikeln mit Maier-Saupe, Diffuse-Cone und Hollow-Cone Orientierungsverteilungsfunktion, perfekter Translationsordnung und gleichem Orientierungsordnungsparameter  $S_2$  wurden simuliert und die zugehörigen zweidimensionalen Diffraktogramme, mittels der im Zuge dieser Arbeit entwickelten Methode, berechnet. Der qualitative Vergleich der Diffraktogramme der drei unterschiedlich aufgebauten SmA-Phasen ergab, dass eine SmA-Phase mit Maier-Saupe Orientierungsverteilungsfunktion eindeutig mittels 2D-Diffraktogramm von einer SmA-Phase mit Hollow- bzw. Diffuse-Cone ODF unterschieden werden kann. Der Unterschied wird umso deutlicher, je kleiner der Orientierungsordnungsparameter ist. In der Tat wurde in Röntgenstreuexperimenten von achiralen Verbindungen noch nie die hier erhaltene Form der Diffraktogramme, die einer Hollow- bzw. Diffuse-Cone Verteilung entsprechen, gefunden. Das Ergebnis ist daher ein starkes Indiz dafür, dass in SmA-Phasen vom „de Vries“-Typ stets eine breite Maier-Saupe und nicht eine Hollow- bzw. Diffuse-Cone Orientierungsverteilungsfunktion vorliegt.



# Kapitel 6

## Summary

The orientational order parameter  $S_2$ , which describes the quality of the parallel orientation of molecules, and the translational order parameter  $\Sigma$ , which is a measure of the arrangement of molecules in smectic layers, are both of central importance for the characterization of liquid crystals. In the present dissertation, two methods, which are frequently used for the determination of  $S_2$  or  $\Sigma$  from X-ray diffraction patterns, were analyzed for their reliability via a simulation-based approach. Using molecular dynamics and the Gay-Berne potential, nematic (N) and smectic A phases (SmA) of rod-like particles were simulated in dependence of temperature.

A computer program for the calculation of 2D-diffraction from simulation data was successfully created. By Fourier transform, using a cubic grid to represent the electron density of the entire particle ensemble, the program calculates the three-dimensional structure factor of the simulated structure. A section of the 3D structure factor with the Ewald sphere provides the 2D diffraction pattern. In order to increase the resolution and averaging thermal fluctuations, several 2D diffraction patterns obtained at the same temperature are averaged. This procedure for the calculation of 2D diffraction patterns allows the use of arbitrary electron density distributions without time-consuming determination of the form factors of the individual particles. Cutting the 3D structure factor with the Ewald sphere also allows the use of realistic wavelengths comparable to experimental conditions, as well as the choice of any direction for the incident beam, resulting in realistic 2D diffraction patterns.

The developed process was then applied to the simulated liquid crystalline phases. From the simulated diffraction patterns the orientational order parameter  $S_{2,\text{diffr}}$  was extracted in accordance to the method of Davidson, Petermann and Levelut [7] and analogous to the experimental procedure. In addition,  $S_{2,Q}$  was calculated directly from the simulation data using the direction vectors of the rod-like particles. A comparison of  $S_{2,\text{diffr}}$  and  $S_{2,Q}$  showed very good agreement between the two differently calculated  $S_2$  with a systematic deviation of about 0.05 over the entire temperature range. Since the error is very small, the method of Davidson *et al.* can be considered as a sufficiently accurate method for determining the orientational order parameter  $S_2$  from 2D X-ray diffraction patterns.

Since there is no reliable confirmed experimental method to determine the translational order parameter  $\Sigma$ , the result for the translation order parameter was investigated by means of the simulations carried out in this dissertation and compared with literature values. From the simulated 2D diffraction patterns, the translational order parameter was extracted temperature-dependently according to the method of Kapernaum and Gießelmann (extrapolation method) and compared with the translational order parameter obtained directly from the position vectors of the rod-like particles at each temperature. It turned out that the values from the extrapolation method provide the best match with the simulation results compared to other methods. However, the method overestimates the actual translational order parameter of the simulation data by about 10% to 20%. In order to confirm that the type of the diffractometer used in the work of Kapernaum [23] had no influence on the result, a new measurement of  $\Sigma$  for 8CB was carried out by means of a diffractometer equipped with higher temperature and detector resolution. The new values were consistent over the entire temperature range of the SmA phase of 8CB showing a slight deviation of 0.05 with the previously obtained values in [23], which excluded a significant influence of the diffractometer type and confirmed the results of the extrapolation method. The deviation of the results from an atomistic simulation of 8CB by Palermo *et al.* [52] could not be conclusively clarified. The systematic analysis of the influence of the mixed order parameter  $\tau$  on the intensity of the layer reflex would be a possible starting point for future work to clarify this discrepancy.

SmA phases of rod-like particles with Maier-Saupe, Diffuse-Cone and Hollow-Cone orientational distribution function (ODF), perfect translational order and the same orientational order parameter  $S_2$  were simulated and the corresponding 2D diffraction patterns were calculated using the method developed in the course of this work. The qualitative comparison of the diffraction patterns of the three differently structured SmA phases showed that SmA phases with Maier-Saupe orientational distribution function can be clearly distinguished from a SmA phase with Hollow or Diffuse cone ODF by 2D diffraction patterns. The difference becomes clearer the smaller the orientational parameter is. In fact, in X-ray diffraction experiments of achiral compounds, the form of the diffraction patterns obtained in this work corresponding to hollow or diffuse cone distributions has never been found. The result is therefore a strong indication that SmA phases of liquid crystals of the „de Vries“-type always have a broad Maier-Saupe ODF and not a hollow or diffuse cone orientational distribution function.



# Kapitel 7

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9** (1888), 421.
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4** (1889), 462.
- [3] S. Ermakov, A. Beletskii, O. Eismont und V. Nikolaev, „Liquid Crystals in Biotribology“, Springer, (2016), 37-56.
- [4] W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforschg* **14** (1959), 882.
- [5] W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforschg* **15** (1960), 287-292.
- [6] N. Kapernaum, „Stabilität und Phasenumwandlungen von fluiden smektischen Flüssigkristallen mit ungewöhnlich niedrigen Ordnungsparametern“, *Doktorarbeit*, (2010).
- [7] P. Davidson, D. Petermann und A. M. Levelut, *J. Phys. II* **5** (1995), 113-131.
- [8] N. Kirov und M. Fontana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **56** (1980), 195-202.
- [9] S. Kaur, K. K. Raina, S. Kumar und R. Pratibha, *AIP Conference Proceedings* **1591** (2014), 180-182.
- [10] W. Guo und B. M. Fung, *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 3917.
- [11] T. Narasimhaswamy, M. Monette, D. K. Lee und A. Ramamoorthy, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 19696-19703.
- [12] A. Sanchez-Castillo, M. A. Osipov und F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **81** (2010), 021707.

- [13] W. Kuczynski, B. Zywucki und J. Malecki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2002), 1-19.
- [14] A. Buka und W. H. Dejeu, *J. Physique* **43** (1982), 361-367.
- [15] D. Nonnenmacher, M. A. Osipov, J. C. Roberts, R. P. Lemieux und F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **82** (2010), 031703.
- [16] D. Nonnenmacher, S. Jagiella, Q. Song, R. P. Lemieux und F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **14** (2013), 2990.
- [17] C. P. J. Schubert, A. Bogner, J. H. Porada, K. Ayub, T. Andrea, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014), 4581-4589.
- [18] A. Lorenz, N. Zimmermann, S. Kumar, D. R. Evans, G. Cook, M. F. Martínez und H.-S. Kitzerow, *Appl. Opt.* **52** (2013), E1-E5.
- [19] T. T. Mills, G. E. Toombes, S. Tristram-Nagle, D.-M. Smilgies und G. W. Feigenson, *Biophys. J.* **95** (2008), 669-681.
- [20] J. P. F. Lagerwall und F. Gießelmann, *ChemPhysChem* **7** (2006), 20-45.
- [21] G. Vertogen und W. H. Jeude , „Thermotropic Liquid Crystals“, Springer, Berlin, (1988).
- [22] P. G. Gennesde und J. Prost, „The Physics of Liquid Crystals“, Clarendon, Oxford, (1993).
- [23] N. Kapernaum und F. Gießelmann, *Phys. Rev. E* **78** (2008), 062701.
- [24] A. J. Leadbetter und E. K. Norris, *Mol. Phys.* **38** (1979), 669-686.
- [25] G. Alexander, S. King, R. Richardson und H. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **37** (2010), 961-968.
- [26] A. deVries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **41** (1977), 27-31.
- [27] A. deVries, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 25-31.
- [28] A. deVries, A. Ekachai und N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **49** (1979), 143-152.

- [29] S. T. Lagerwall, P. Rudquist und F. Giesselmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **510** (2009), 148.
- [30] A. Sanchez-Castillo, M. A. Osipov, S. Jagiella, Z. H. Nguyen, M. Kaspar, V. Hamplova, J. Maclennan und F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **85** (2012), 061703.
- [31] Y. Yamada, A. Fukuda, J. Vij, N. Hayashi und T. Ando, *Liq. Cryst.* **42** (2015), 864.
- [32] A. Bogner, „Maßgeschneiderte smektische Flüssigkristalle vom de Vries-Typ: Struktur-Eigenschaftsvariationen in nanosegregierenden Organosiloxanen und Organocarbosilanen“, *Doktorarbeit*, (2015).
- [33] J. P. F. Lagerwall, F. Gießelmann und M. Radcliffe, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **66** (2002), 031703.
- [34] N. Metropolis, A. Rosenbluth, A. Teller und E. Teller, *Journal of Chemical Physics* **21** (1953), 1087-1092.
- [35] B. J. Alder und T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31** (1959), 459.
- [36] M. P. Allen und D. J. Tildesley, „Computer Simulations of Liquids“, Oxford University Press Inc., New York, (1987).
- [37] L. Verlet, *Phys. Rev. Z* **159** (1967), 98.
- [38] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76** (1982), 637.
- [39] D. Rapaport, „The Art of Molecular Dynamics Simulation“, Cambridge University Press, (1995).
- [40] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam, K. E. Gubbins und F. V. Swol, *Mol. Phys.* **72** (1991), 593-605.
- [41] R. Berardi, A. P. J. Emerson und C. Zannoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993), 4069-4078.
- [42] E. de Miguel, E. M. Riedel und F. J. Blas, *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 11183.
- [43] J. G. Gay und B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* (1981), .

- [44] S. A. Adelman und J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **64** (1976), 2375.
- [45] T. Schlick, „Molecular Modeling and Simulation“, Springer, (2002).
- [46] G. S. Grest und K. Kremer, *Phys. Rev. A* **33** (1986), 3628.
- [47] A. Beutelspacher, „Lineare Algebra“, Vieweg Verlag, (2003).
- [48] A. J. Hanson, „Visualizing Quaternions“, Elsevier, San Francisco, (2006).
- [49] G. R. Luckhurst und G. W. Gray (Hrsg.), C. Zannoni, „Computer Simulations in The Molecular Physics of Liquid Crystals“, Academic Press, (1979).
- [50] J. Zhang, J. Su und H. Guo, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011), 2214-2227.
- [51] L. D. Gaetani und G. Prampolini, *Soft Matter* **5** (2009), 3517-3526.
- [52] M. F. Palermo, A. Pizzirusso, L. Muccioli und C. Zannoni, *J. Chem. Phys.* **138** (2013), 204901.
- [53] B. B. He, „Two-dimensional X-ray Diffraction“, Wiley, New Jersey, (2009).
- [54] C. Giacovazzo (Hrsg.), „Fundamentals of Crystallography“, Oxford University Press Inc., Oxford, (1992).
- [55] J. Bruckner, „A first example of a lyotropic smectic C\* analog phase: design, properties and chirality effects“, *Doktorarbeit*, (2015).
- [56] „Instruction Manual - SAXSess: Small-angle X-ray Scattering System“, Anton Paar, Graz, Austria, (2008).
- [57] D. Nonnenmacher, „Nanosegregierte, ferroelektrische Flüssigkristalle mit terminalen Trisiloxangruppen: Struktur, Phasenumwandlungen und Eigenschaften.“, *Diplomarbeit*, (2008).
- [58] „SAXSess training: Alignment principles“, [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com), (2008).
- [59] D. L. Dorset, *J. Lipid Res.* **28** (1987), 993-1005.
- [60] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **11** (1937), 26.

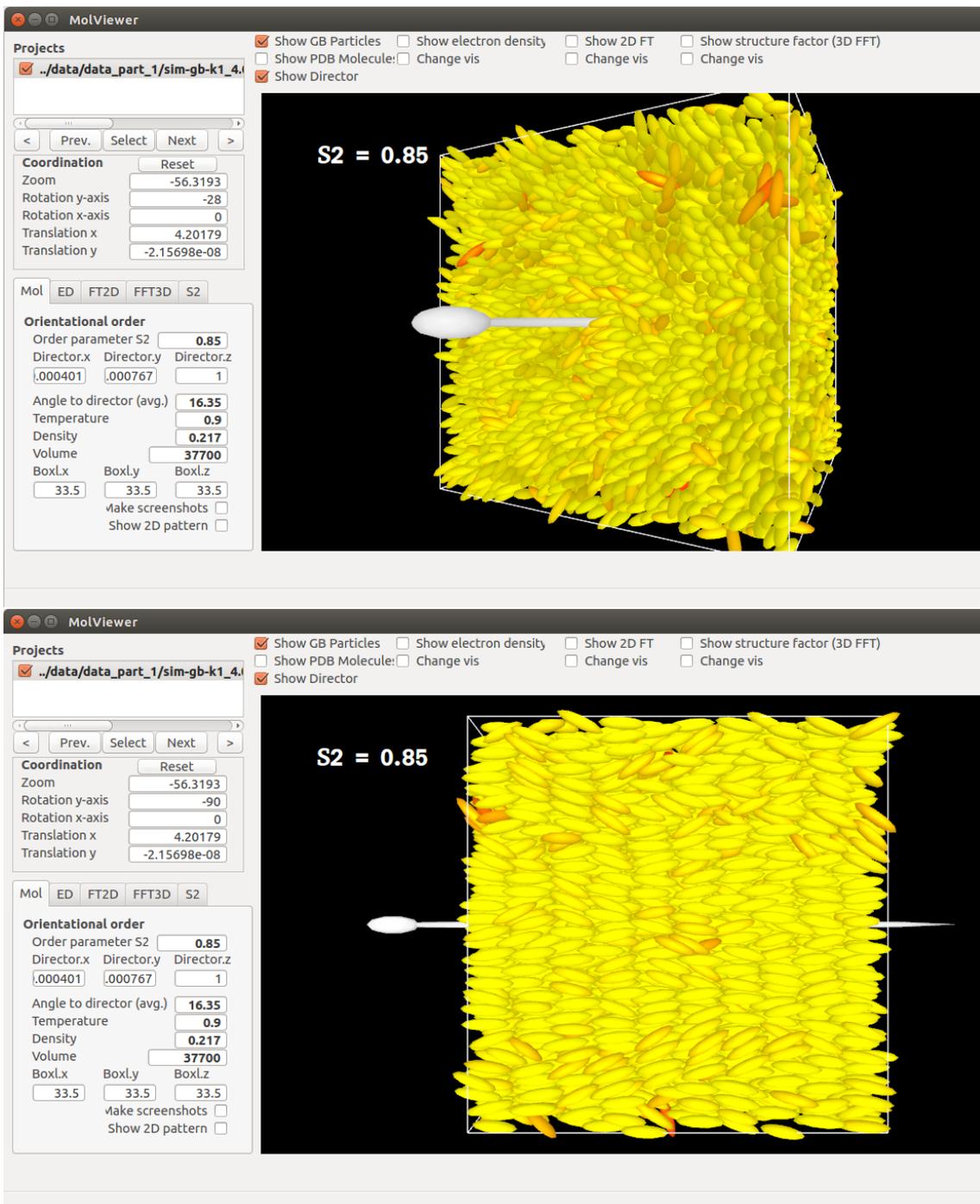
- [61] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **11** (1937), 545.
- [62] D. ter Haar (Hrsg.), „Collected Papers of L. D. Landau“, Pergmon, Oxford, p. 193 ff, (1965).
- [63] F. Giesselmann, „Smectic A-C Phase Transitions in Liquid Crystals“, Shaker Verlag, Aachen, Clausthal, (1997).
- [64] P. G. de Gennes, „The Physics of Liquid Crystals“, Oxford University Press, (1974).
- [65] W. L. McMillan, *Phys. Rev A* **4** (1971), 1238-1246.
- [66] W. L. McMillan, *Phys. Rev A* **6** (1972), 936.
- [67] I. Haller, *Progress in Solid State Chemistry* **10** (1975), 103 - 118.
- [68] A. J. Leadbetter, „The Molecular Physics of Liquid Crystals“, G. Luckhurst und G. Gray (Hrsg.), Academic, (1979).
- [69] H. J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann und C. Holm, *Comp. Phys. Comm.* **174** (2006), 704.
- [70] M. Griebel und M. A. Schweitzer (Hrsg.), A. Arnold, O. Lenz, S. Kesselheim, R. Weeber, F. Fahrenberger, D. Roehm, P. Košovian und C. Holm, „ESPResSo 3.1 — Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models“, Springer, (2013).
- [71] M. A. Bates und G. R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 6605.
- [72] A. Guinier und G. Fournet, „Small Angle Scattering of X-Rays“, Wiley, New York, (1955).
- [73] M. Frigo und S. G. Johnson, **3** (1998), 1381–1384.
- [74] S. Urban, B. Gestblom, W. Kuczynski, S. Pawlus und A. Würflinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), 924.
- [75] E. de Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam und K. E. Gubbins, *Molecular Physics* **74** (1991), 405-424.

- [76] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, W. E. Palke und D. J. Tildesley, *Liquid Crystals* **11** (1992), 519-530.
- [77] H. Yoon, D. M. Agra-Kooijman, K. Ayub, R. P. Lemieux und S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011), 087801.
- [78] S. V. Savenko und M. Dijkstra, *Phys. Rev. E* **70** (2004), 011705.
- [79] M. A. Osipov und B. I. Ostrovskii, *Crystallogr. Rev.* **3** (1992), 113-156.
- [80] A. J. Leadbetter, J. L. A. Durrant und M. Rugman, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **34** (1976), 231-235.
- [81] W. Jozefowicz, G. Cholewiak und L. Longa, *Phys. Rev. E* **71** (2005), 032701.
- [82] K. M. Mulligan, A. Bogner, Q. Song, C. P. J. Schubert, F. Giesselmann und R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014), 8270-8276.
- [83] D. M. Agra-Kooijman, H. Yoon, S. Dey und S. Kumar, *Phys. Rev. E* **89** (2014), 032506.

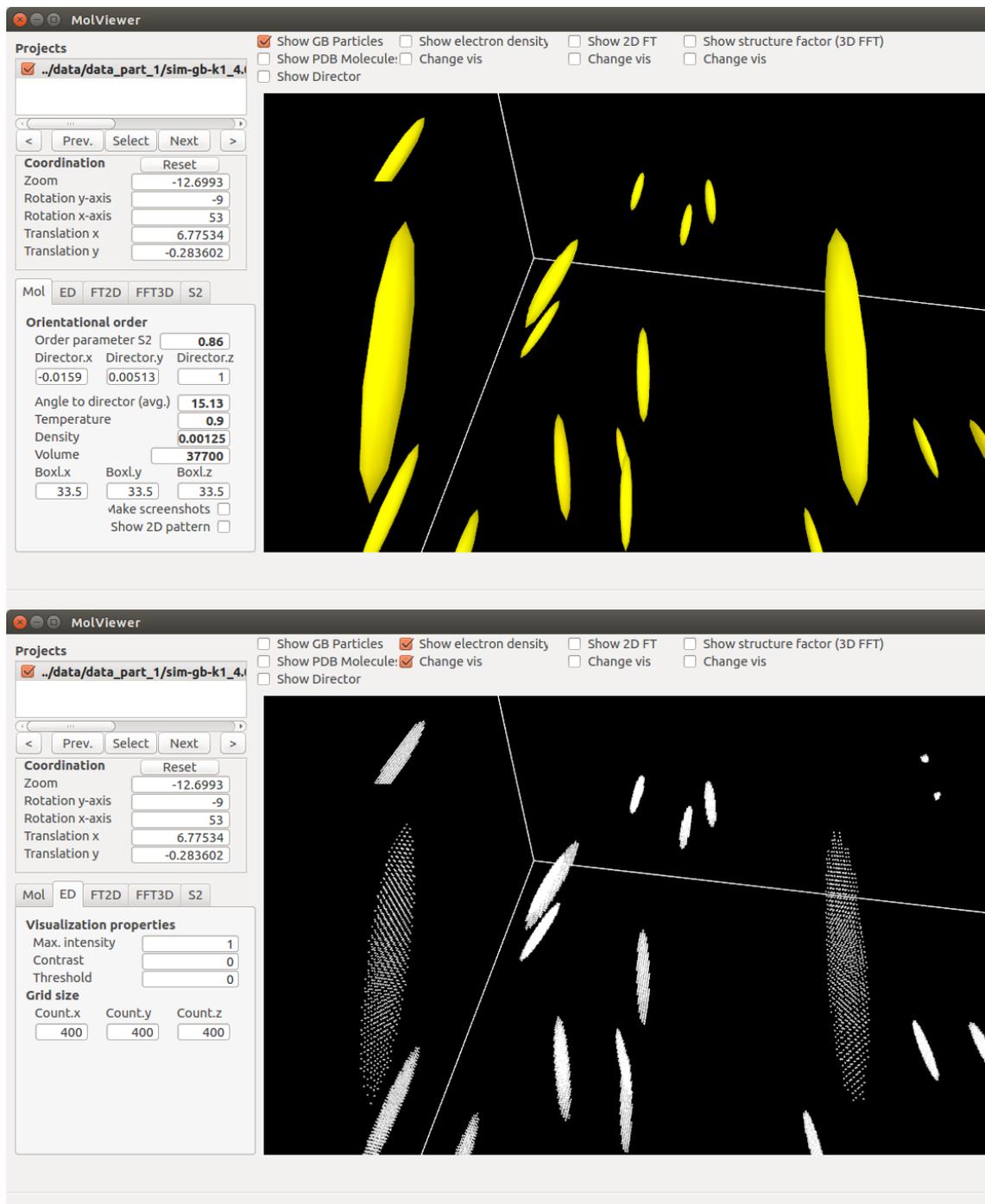
# Anhang A

## Computerprogramm *FTMol*

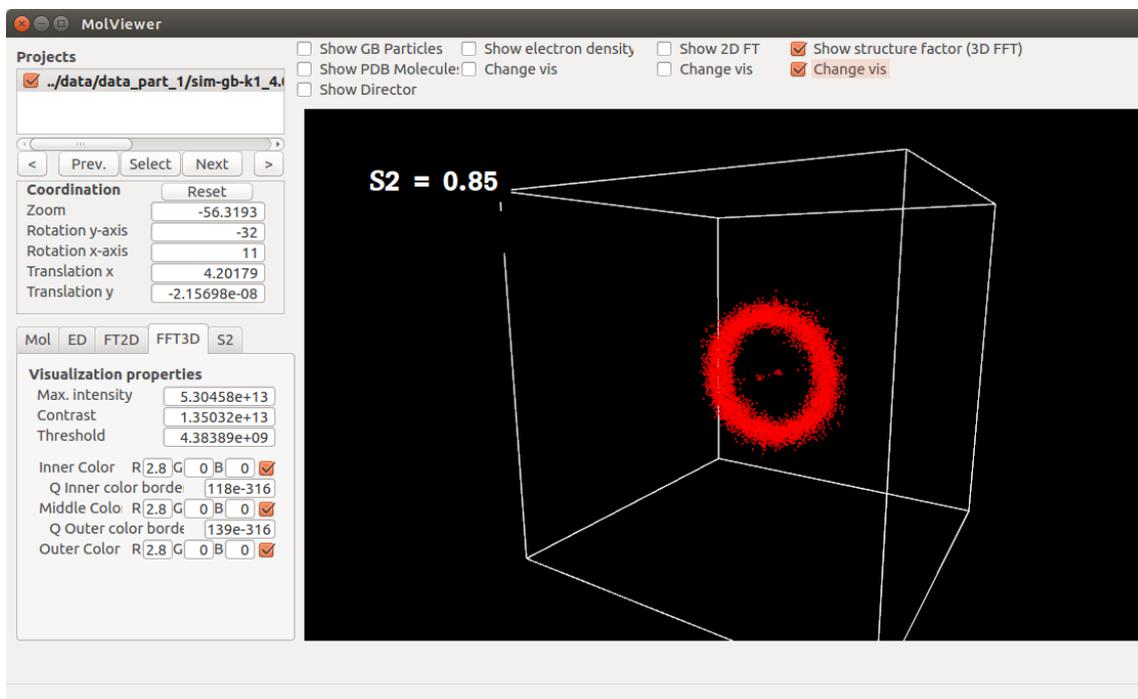
Für die Berechnung möglichst realistischer, zweidimensionaler Diffraktogramme aus Simulationsdaten, nach dem in Kapitel 4.1.2 entwickelten Verfahren, wurde das Programm *FTMol* geschrieben. Die Programmiersprache C++ wurde verwendet, um den Kern des Programmes zu schreiben. Außerdem kann *FTMol* Steuerskripte in der Skriptsprache Lua einlesen und ausführen. Ein Beispiel-Steuerskript ist in Anhang B aufgeführt. Auf den nachfolgenden Seiten sind einige Bildschirmaufnahmen des Programmes dargestellt.



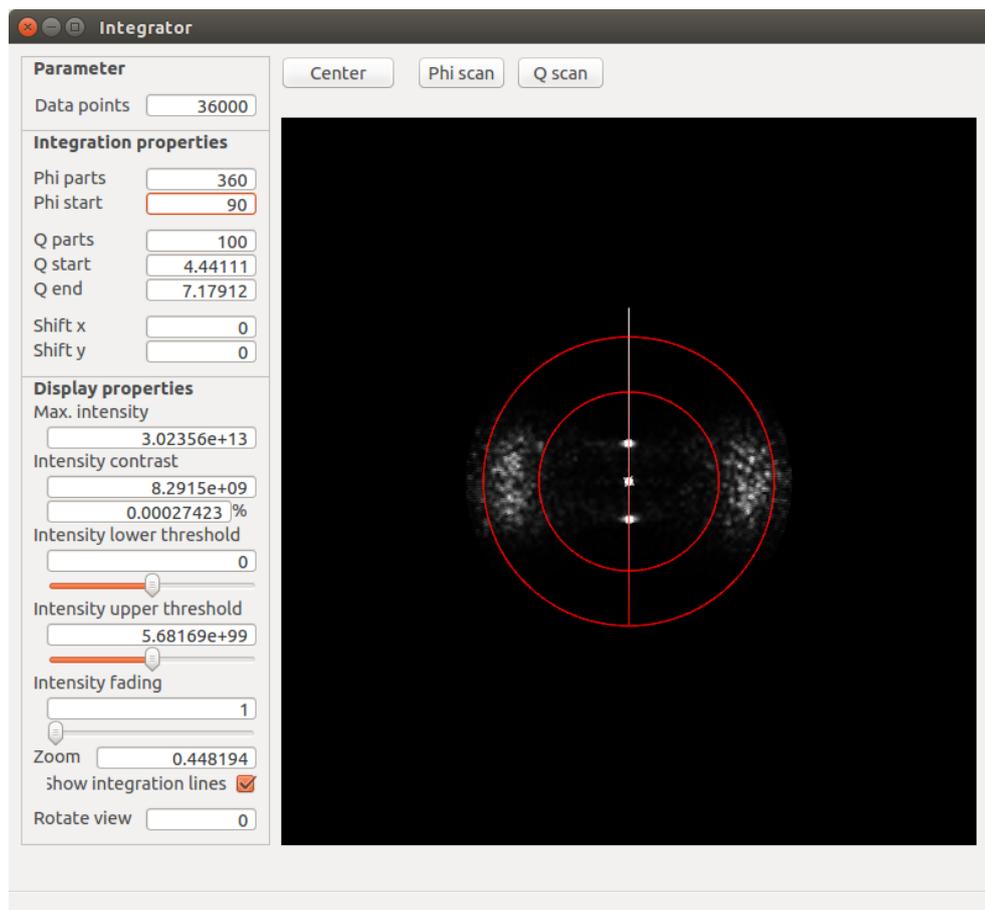
**Abbildung A.1:** Bildschirmaufnahme des Programms *FTMol*. Dargestellt ist eine mittels Molekulardynamik simulierte SmA-Phase von 8192 Gay-Berne Partikeln mit dem Länge-Breite Verhältnis von 4. Oben: Ansicht entlang des als weiße Nadel dargestellten Direktors. Unten: Ansicht senkrecht zum Direktor. Die smektischen Schichten sind klar zu erkennen.



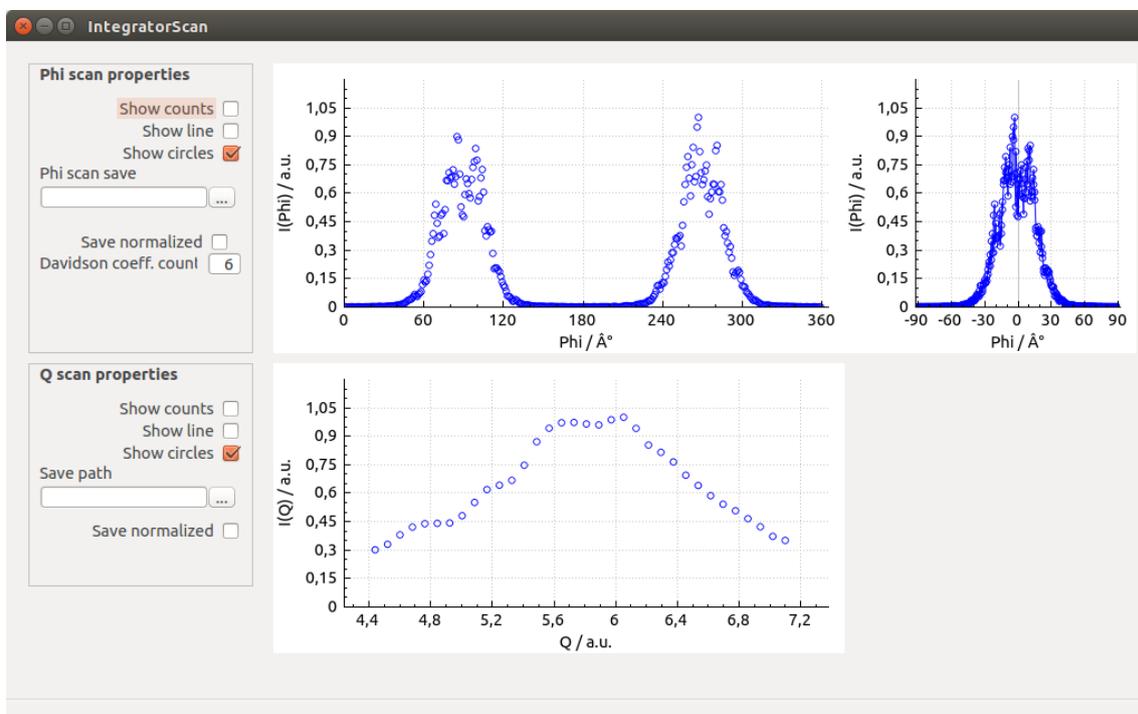
**Abbildung A.2:** Bildschirmaufnahme des Programms *FTMol*. Dargestellt sind zur leichteren Erkennbarkeit nur einige Gay-Berne Partikel mit dem Länge-Breite Verhältnis von 4. Oben: Ansicht der Gay-Berne Partikel, die als ellipsoide Partikel dargestellt werden. Unten: Ansicht der Elektronendichte die zu den in der oberen Bildschirmaufnahme dargestellten Gay-Berne Partikeln gehört. Die einzelnen Punkte des kubischen Gitters, das zur Darstellung einer diskreten Elektronendichte verwendet wurde, sind als weiße Punkte zu erkennen.



**Abbildung A.3:** Bildschirmaufnahme des Programms *FTMol*. Dargestellt ist der zu Abb. A.1 gehörende 3D Strukturfaktor.



**Abbildung A.4:** Bildschirmaufnahme des Programms *FTMol*. Dargestellt ist das zu Abb. A.1 gehörende 2D Diffktratogramm, das als Schnitt der Ewald-Kugel mit dem 3D Strukturfaktor berechnet wurde.



**Abbildung A.5:** Bildschirmaufnahme des Programms *FTMol*. Dargestellt sind die zu Abb. A.4 gehörenden Integrationsprofile. Oben:  $I(\chi)$ -Profile. Unten:  $I(q)$ -Profil.

## Anhang B

### Beispiel-Steuerskript für *FTMol*

Nachfolgend ist ein Beispiel eines Lua-Skript zur Steuerung des für die vorliegende Arbeit erstellten Programms *FTMol* dargestellt. Das Lua-Skript liest eine Simulationsdatei mit dem beispielhaft gewählten Namen „simfile\_cycle\_200\_temp\_1.0.out“ ein und berechnet am Ende das zweidimensionale Diffraktogramm der in der Datei enthaltenen flüssigkristallinen Phase. Außerdem startet es nach Beendigung der Berechnungen automatisch die graphische Oberfläche von *FTMol*, in welcher die Integration der 2D-Diffraktogramme, wie in Abb. A.5 dargestellt, durchgeführt werden können.

Kommentarzeilen werden in Lua mit einem doppelten Bindestrich eingeleitet. Über jedem Befehl erläutert ein kurzer Kommentar die nachfolgende Lua-Codezeile. Außerdem sind die zugehörigen Bildschirmaufnahmen aus Anhang A für den jeweiligen Befehl, falls möglich, angegeben.

```

-- Speichern des Dateinamens der einzulesenden Simulationsdatei
sim_file = "simfile_cycle_200_temp_1.0.out";

-- Neues FTMol Projekt mit Namen "Beispielprojekt" erstellen
add_project("Beispielprojekt");

-- Importiert die Simulationsdatei und interpretiert die Zeilen der
  Datei als Positionsvektoren und Quaternions
import_gb(sim_file);          -- Ergebnis in Abb. A.1

-----

-- Berechnung der Elektronendichteverteilung

-- Setzen von 400x400x400 Gitterpunkte für die Elektronendichte
prepare_ed_calc("gridcount_xyz", 400, 400, 400);

-- Führt die Berechnung der Elektronendichteverteilung der importierten
  Teilchen unter Verwendung einer konstanten Elektronendichte -
  verteilung der Partikel durch
do_ed_calc(true);          -- Ergebnis in Abb. A.2

-----

-- Berechnung des 3D-Strukturfaktors

-- Führt die Berechnung des 3D Strukturfaktors aus der
  Elektronendichteverteilung durch
do_fft3d_calc();            -- Ergebnis in Abb. A.3

```

```

-----
-- Berechnung des 2D-Diffraktogramms

-- Setzen der Wellenlänge
lambda = 0.308;
prepare_ft2d_calc("k_length", 2.0*math.pi/lambda);

-- Berechnen und setzen des maximalen 2Theta-Werts auf dem 2D-
  Diffraktogramm aus Wellenlänge und maximalem q-Wert
q_max = 8.0;
theta_max = math.asin(q_max*lambda/(4*math.pi))*2;
prepare_ft2d_calc("ewald_theta_max", theta_max);

-- Setzen des Start-Werts für den Wellenvektor k des "einfallenden"
  Strahls
prepare_ft2d_calc("k_start", 1, 0, 0);

-- Das 2D-Diffraktogramm soll senkrecht zum Direktor berechnet werden
prepare_ft2d_calc("k_start_ortho_to_director");

-- Führt die Berechnung des 2D-Diffraktogramms durch Schnitt des 3D-
  Strukturfaktors mit der Ewald-Kugel durch
do_ft2d_calc_from_fft3d();      -- Ergebnis in Abb. A.4

-- Starten der graphischen Oberfläche von FTMol
show_viewer();

```