



Configurações de Equilíbrio em Shells Líquido Cristalinas Quirais e Aquirais

Equilibrium Configurations in Chiral and Achiral Liquid Crystalline Shells

Yasmin Nascimento Ribas¹, Rafael Soares Zola²

RESUMO

Cristais líquidos estão inseridos no cotidiano das pessoas, passando muitas vezes de forma imperceptível, porém de fundamental importância para o avanço tecnológico de diversas áreas, como em vidros inteligentes, na construção civil, (bio)ssensores, na medicina, assim como displays LCD, presentes em diversos aparelhos eletrônicos. Dessa forma, avanços no entendimento deste material implicam diretamente no avanço da sociedade como um todo. Este trabalho visa apresentar e compreender o comportamento decorrente do confinamento de cristais líquidos em esferas, conhecidas como shells, variando os parâmetros da esfera interna para diferentes tipos de ancoragem, homeotrópica e planar, tanto em nemáticos (aquirais), quanto em colestéricos (quirais). Como parâmetros foram utilizados o raio interno da esfera e o deslocamento central em relação à esfera externa. Sendo assim, foi possível observar uma série de resultados que, de forma geral, apresentaram uma tendência de variação da energia elástica total conforme o tipo de ancoramento e o deslocamento, e desta forma inferir sobre a estrutura de equilíbrio destes materiais.

PALAVRAS-CHAVE: cristais líquidos; energia; shells.

ABSTRACT

Liquid crystals are inserted in people's daily lives, often imperceptibly, but of fundamental importance for technological advancement in several areas, such as smart glasses, civil construction, (bio)sensors, medicine, as well as LCD displays, gifts on various electronic devices. In this way, advances in the understanding of this material directly imply the advancement of society as a whole. This work aims to present and understand the behavior resulting from the confinement of liquid crystals in spheres, known as shells, varying the parameters of the internal sphere for different types of anchoring, homeotropic and planar, both in nematic (achiral) and cholesteric (chiral) systems. . The internal radius of the sphere and the central displacement in relation to the external sphere were used as parameters. Therefore, it was possible to observe a series of results that, in general, showed a tendency for variation in the total elastic energy depending on the type of anchoring and displacement, and thus inferred about the equilibrium structure of these materials.

KEYWORDS: liquid crystals; energy; shells.

INTRODUÇÃO

A principal particularidade dos cristais líquidos (CLs) é observada em sua natureza dual, na qual apresenta características sólido-cristalinas e de líquidos isotrópicos, sendo assim uma forma intermediária da matéria (BECHTOLD, 2005). Suas propriedades sólido-cristalinas garantem a ordem orientacional de longo alcance de suas moléculas, enquanto as de líquido anisotrópico conferem fluidez e diferentes características conforme a direção analisada do arranjo.

Os CLs podem ser classificados em mesofases segundo a configuração de suas moléculas, são elas: nemática, colestérica e esmética; no caso de CLs termotrópicos. Dando enfoque as mesofases nemática e colestérica, em ambas as moléculas se

1 Bolsista FA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: yasminribas@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 3577649174635113.

2 Docente do departamento de Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: rzola@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8567293680002068.



arranjam paralelas umas às outras com ordem orientacional de longo alcance, no entanto, a colestérica apresenta camadas montadas com uma pequena torção entre elas, dando assim um formato helicoidal ao arranjo, o que é consequência da quiralidade (CRUZ, 2023). Recentemente, vários grupos têm se dedicado a estudar LCs nemáticos e colestéricos confinados em geometrias esféricas. As aplicações para esta forma organizacional tem apresentado avanços, se mostrando como um potencial meio para melhorias em dispositivos eletro-ópticos, lasers 3D e principalmente (bio)sensores. Todavia, tais configurações ainda não foram completamente compreendidas. Um arranjo particularmente importante é o das *shells* líquido cristalinas, fabricadas com a técnica de micro-fluídos, onde o cristal líquido forma uma casca esférica, confinado entre dois fluidos imiscíveis. Ainda é muito difícil o estudo de tais arranjos, de forma que um recurso muito utilizado para a compreensão do arranjo molecular é de simulações computacionais, especialmente em *shells* híbridas, um caso particular onde cada esfera é composta por um tipo distinto de ancoragem (orientação molecular nas superfícies). Experimentalmente, observa-se que algumas *shells* possuem a esfera interna centralizada, enquanto outras são vistas deslocadas da parte central.

Assim, este trabalho visa abordar o comportamento das diversas configurações, tanto para cristais líquidos nemáticos, quanto para colestéricos, de *shells* simples e híbridas, com variação da posição e do raio da esfera interna via simulações computacionais. Com essa análise, podemos obter novas perspectivas sobre a orientação interna e posição da esfera interna para cada tipo de *shell*.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS

Para realizar as simulações foi utilizado o programa *Marlics* (**Maringá Liquid Crystal Simulator**), que permite a customização de qualquer geometria pelo usuário (SOUZA, 2022). O *Marlics* visa encontrar um estado de mínima energia seguindo a dinâmica dos CLs, se baseando no formalismo de Landau-de Gennes em diferenças finitas, e fazendo as simulações utilizando o integrador temporal FIRE (*Fast Inertial Relaxation Engine*). As simulações obtidas pelo *Marlics* foram comparadas em outro programa baseado no método de Monte Carlo, apontando o sucesso da mesma devido aos resultados semelhantes.

Para o cálculo das energias foi utilizado uma rotina numérica que calcula as distorções baseadas na energia de Frank e, posteriormente, tais resultados foram passados para um *script* feito no Mathematica, onde foram plotados os gráficos a serem analisados. Como as *shells* possuem volumes diferentes, a energia total foi normalizada pelo volume de cada respectiva *shell*.

MÉTODOS

Para nossas simulações, foi fixado um raio de 100 pontos para a esfera externa, já para a esfera interna foram utilizados os raios de 7, 17, 50 e 67; além disso, foi realizado também o deslocamento desta esfera em 0 (centralizada), 12, 25, 37, 50 e 62 pontos. Vale ressaltar que cada ponto corresponde a 10 nanômetros. As simulações foram iniciadas a partir de um estado aleatório e “relaxadas” até o mínimo de energia. Tais parâmetros geométricos foram aplicados em quatro tipos de *shells* com diferentes ancoragens, homeotrópica (moléculas perpendiculares à superfície esférica) em ambas as superfícies (HH), planar (moléculas tangentes à superfície esférica em ambas as superfícies (PP), homeotrópica na superfície externa e planar na interna (HP) e planar na



superfície externa e homeotrópica na interna (PH), tanto para o CL nemático (N0) quanto para o colestérico (N1, onde o número “1” representa o número de planos colestéricos). Como constantes elásticas foram utilizadas as razões $K_{11}/K_{22}=1.48$ e $K_{33}/K_{22}=2.28$ (semelhantes ao material E7) em ambos os tipos de CLs. No caso, as constantes K_{11} , K_{22} e K_{33} representam as deformações *Splay*, *Twist* e *Blend* respectivamente, esclarecidas melhor na seção **material suplementar** deste trabalho.

RESULTADOS

Alguns exemplos de estados de equilíbrio encontrados neste trabalho são encontrados na seção **material suplementar**. Observa-se que o deslocamento da esfera interna causa uma mudança na energia elástica total (*Splay* + *Twist* + *Blend*), sendo então um fator importante no posicionamento da esfera interna dependendo do tipo de ancoramento estudado.

Para nemáticos (N0), nota-se que a energia total aumenta para o caso HH, que forma uma estrutura radial, e diminui para o caso PP, que forma uma estrutura tetraédrica, independente do diâmetro da shell interna, como mostra a figura 1. No caso HH, isso ocorre porque a energia de *Splay* aumenta substancialmente com o deslocamento interno. Por outro lado, a shell PP forma 4 defeitos de superfície ou 4 linhas de defeito dependendo do raio interno. Ao deslocar-se o centro, o tamanho dos defeitos é reduzido, diminuindo a energia total elástica. Para as *shells* híbridas (HP e PH), observa-se que a energia aumenta ou diminui com o deslocamento, dependendo da espessura da *shell*. De forma geral, para a ancoragem HP, para raios internos pequenos, a energia aumenta com o deslocamento, porém ao aumentar o raio interno, a energia tende a diminuir com o deslocamento. Por fim, na ancoragem do tipo PH, nota-se que a energia aumenta se o raio interno é pequeno, mas tende a cair para raios internos grandes. Tanto para os casos PH quanto HP, a energia diminui para os casos de shells finas devido à redução da quantidade de defeitos presentes no meio nesses casos. Para a *shell* PH, existe uma grande redução na energia de *Splay* quando se desloca a parte interna, enquanto para o caso HP, há uma redução na energia de *Bend*.

Agora, analisando as simulações realizadas para os cristais líquidos colestéricos, como mostrado na figura 2. Para o caso HH, pode-se notar que a energia total aumenta em todos os casos. Isso está relacionado ao aumento significativo da energia de *Bend* conforme o deslocamento acontece. Na ancoragem do tipo PP, assim como na HP, o comportamento global é de a energia total elástica diminuir, ao ponto que não há redução significativa na energia total após um certo ponto. Isso se deve aos defeitos que diminuem conforme o deslocamento acontece, porém, se ambas esferas começam a se aproximar, a energia devido aos defeitos irá diminuir ao passo que a quantidade de deformação aumenta para as moléculas poderem se organizar com orientação de longo alcance.

A ancoragem PH por sua vez apresentou um aumento da energia conforme o deslocamento para os raios 7 e 17 enquanto os casos 37 e 50 tem pouca mudança. O que observamos é que nos casos menores, um defeito tipo anel de saturno se forma ao redor da esfera interna, que acaba repelindo defeitos de superfície quando a esfera é deslocada. Nos casos maiores esse defeito não ocorre, portanto, há pouca mudança no deslocamento da esfera interna.

Um adendo a ser feito com relação às simulações está refletido na descontinuidade dos gráficos das figuras 1 e 2. Para as esferas internas com raios maiores, o deslocamento total não é possível tendo em vista que a esfera externa apresenta um raio



XIII Seminário de Extensão e Inovação XXVIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR

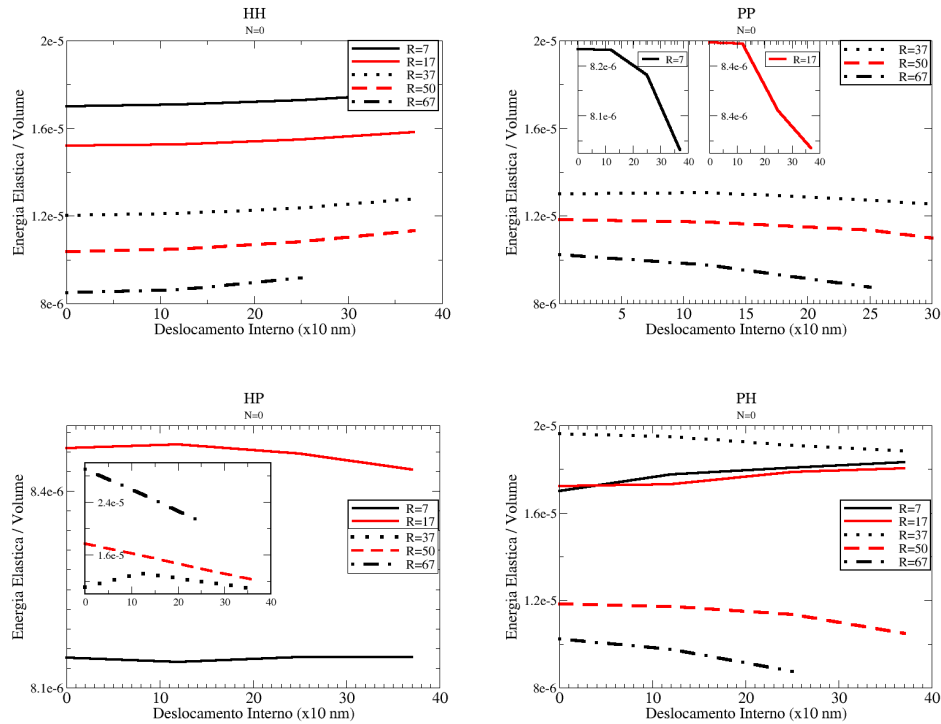
Ciência e Tecnologia na era da Inteligência Artificial: Desdobramentos no Ensino Pesquisa e Extensão
20 a 23 de novembro de 2023 - Campus Ponta Grossa, PR

SEI-SICITE
2023



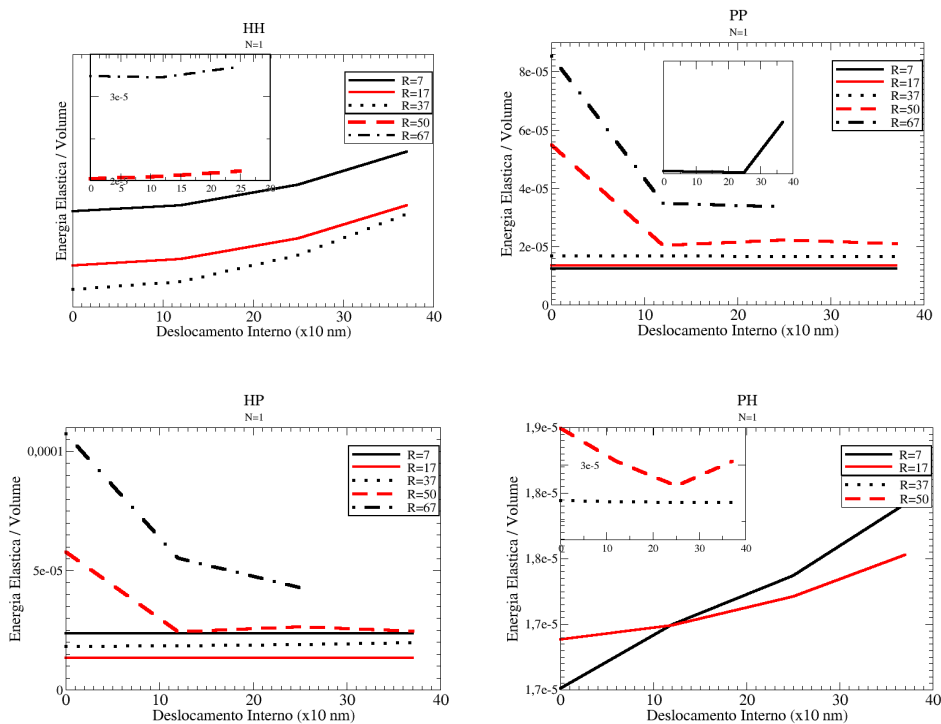
fixo de 100 pontos, de tal forma que a esfera interna ultrapassa os limites da externa, não sendo mais classificada como um objeto de estudo para este trabalho.

Figura 1 – Gráficos da energia total por volume em função do deslocamento interno



Fonte: Autoria própria.

Figura 2 – Gráficos da energia total por volume em função do deslocamento interno

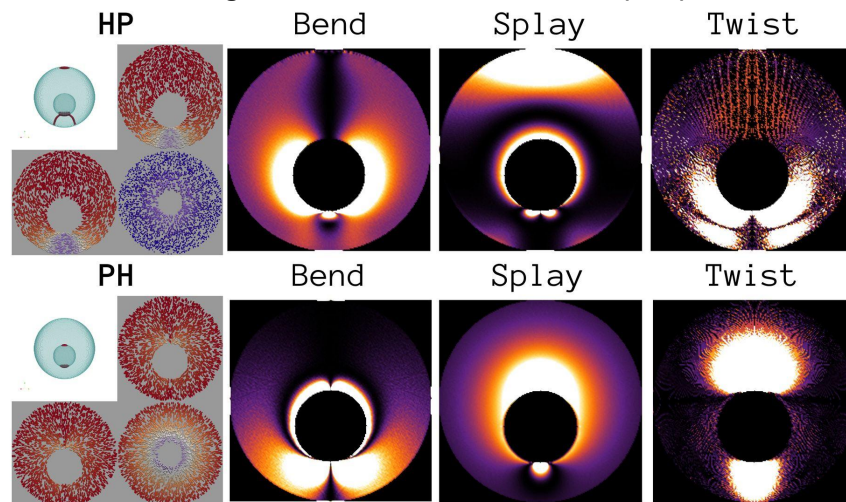




Fonte: Autoria própria.

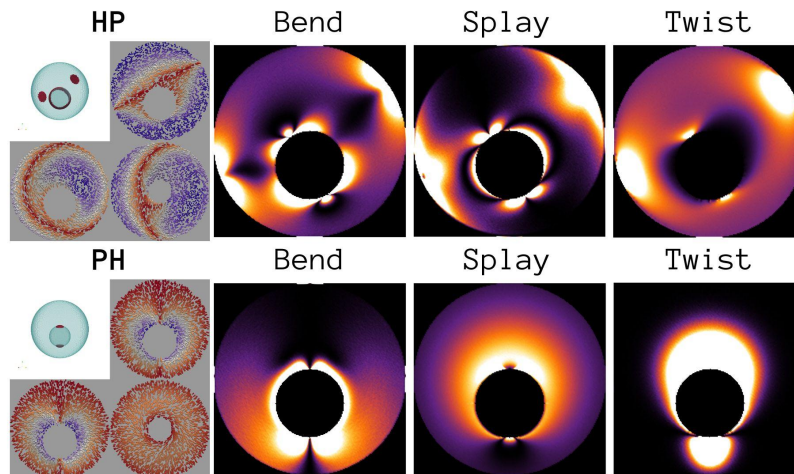
Ao observar as imagens 1 e 2, ilustradas abaixo, podemos observar um caso ilustrativo onde se detalha os defeitos (linhas vermelhas no primeiro quadrante), os diretores mostrando a orientação molecular, e as energias de deformação tipo *Bend*, *Splay* e *Twist*; para *shells* híbridas com $N=0$ e $N=1$, e cujo deslocamento interno é de 25 e o raio da esfera interna corresponde a 37. A imagem representa as energias, onde as regiões mais claras mostram maior deformação, enquanto as mais escuras representam menor deformação.

Imagem 1 – *Shell* híbrida nemática ($N=0$)



Fonte: Autoria própria.

Imagem 2 – *Shell* híbrida colestérica ($N=1$)



Fonte: Autoria própria.

Os demais resultados das simulações computacionais estarão disponíveis na seção **material suplementar**.

CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos um grande conjunto de *shells* nemáticas e colestéricas utilizando simulações computacionais via método de Landau-de Gennes. Trabalhamos com um raio externo fixo e variamos tanto o raio interno quanto a posição da esfera



interna. Além disso, analisamos quatro conjuntos diferentes de orientação molecular nas superfícies. As simulações indicam que as *shells* HH sempre relaxam para o estado radial, enquanto as PP formam a estrutura bipolar. *Shells* HP e PH formam estruturas complexas, como mostram as imagens 1 e 2. Uma análise da energia elástica total indica que *shells* HH devem manter a esfera interna centralizada, visto que deslocamentos resultam em um aumento na energia devido à abundância de *Splay*. *Shells* PP, por outro lado, reduzem a energia elástica com o deslocamento, o que de fato é observado experimentalmente. Isso está relacionado a uma diminuição no tamanho dos defeitos que se formam nessas estruturas. Infelizmente não existem relatos experimentais para *shells* PH e HP, mas nossas análises indicam que o deslocamento, tanto para os casos HP quanto PH, depende da espessura da *shell*; onde *shells* mais finas tendem a diminuir sua energia com o deslocamento, enquanto as *shells* mais grossas devem manter a esfera menor centralizada. Como trabalho futuro, planejamos implementar no código as forças viscosas e de tensão superficial necessárias para o cálculo completo da posição da esfera central.

Material suplementar

https://docs.google.com/document/d/1hzHWSrNdkTA-qDmO9V_TryMLVeokelU8mPT6LHNLdG/edit?usp=sharing

Agradecimentos

Agradecemos ao órgão de fomento, FA, pelo apoio financeiro.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BECHTOLD, I. H. Cristais Líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira De Ensino De Física**. v. 27, n. 3, p. 333 - 342. Jul. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1806-11172005000300006>>. Acesso em: 13 set. 2023.

CRUZ, F. C. **Simulações de monte-carlo sobre a formação de padrões em shells nemáticas e colestéricas**. 2023. 89 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2023.

LEON, T. L.; NIEVES, A. F. **Drops and shells of liquid crystal**. *Colloid and Polymer Science*. 2011. 16 p. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/225146936_Drops_and_shells_of_liquid_crystal>. Acesso em: 13 ago. 2022.

SOUZA, R. F. de; OMORI, E. K.; ZOLA, R. S. **Marlics: A finite difference liquid crystal simulation package**. ScienceDirect. Maringá, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010465522000984>>. Acesso em: 15 set. 2023.