



Formação de padrões em gotas colestéricas e as variações produzidas pelos parâmetros governando o sistema

Pattern formation in cholesteric droplets and the variations produced by the system governing parameters

Marllon Wadson Ricardo de Araujo Vicente Recanello (orientado)*, Rafael Soares Zola (orientador)[†]

RESUMO

Neste trabalho, utilizamos simulações computacionais para estudar a formação de padrões em gotas de cristais líquidos quirais quando diversos parâmetros do sistema são alterados. As simulações foram obtidas de uma técnica de relaxamento da energia elástica na notação de Landau-de Gennes no tensor Q com elementos finitos feitas em um computador com alta capacidade de processamento com auxílio do software Comsol. Pôde-se pontuar em considerações especificadas o comportamento de tais gotas de cristais líquido, variando parâmetros que configuram as deformidades e considerações sobre o ancoramento. Obteve-se um número de sessenta gotas pela comutação das diversas considerações estudadas, e neste trabalho apresenta-se alguns casos selecionados obtidos pela aplicação da metodologia indicada.

Palavras-chave: cristais líquidos, defeitos topológicos, ancoramento.

ABSTRACT

In this work, we use computer simulations to study the pattern formation in chiral liquid crystal droplets when several system parameters are changed. The simulations were obtained from an elastic energy relaxation technique in Landau-de Gennes notation on the finite element Q tensor, performed in a computer with high processing capacity with the aid of Comsol software. The behavior of such drops of liquid crystals could be scored in specified considerations, varying parameters that configure the deformities and considerations about the anchorage. A number of sixty drops was obtained by switching the various considerations studied, and in this work we present some selected cases obtained by applying the indicated methodology.

Keywords: liquid crystals, topological defects, anchoring.

1 INTRODUÇÃO

Cristais líquidos são materiais que obtém tal denominação por apresentar propriedades presentes em líquidos em conjunto com algumas características de cristais sólidos. Em exemplo a cada respectiva propriedade, temos o comportamento de escoamento, paralelo com sua birrefringência ótica. Seu emprego é vasto na área de displays para televisores, monitores e aparelhos móveis (ZOLA, 2012).

Entre as classificações de diferentes cristais líquidos, destacam-se os termotrópicos, sensíveis a variações de temperatura e pressão, quais destringem-se em outras diferentes classificações pertinentes a seus arranjos moleculares, a semelhança entre estas é a capacidade de organização orientacional das moléculas, ou seja, em relação a um vetor diretor, o meio ajusta-se vetorialmente em uma direção em comum (ZOLA, 2012). As

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; marllon@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana (Apucarana); rzola1@kent.edu



superfícies limitantes tem influência na decorrência do relaxamento da amostra, em razão de dois tipos de orientações: planar, onde as moléculas orientam-se perpendicularmente em referência ao vetor normal da superfície, ou homeotrópico onde esta mesma orientação é paralela (OLIVEIRA, 2012).

O objetivo deste projeto é estudar a fase colestérica (lamelar), confinada a gotas esféricas, do ponto de vista computacional. Tais fases são hoje as mais importantes tanto do ponto de vista de ciência básica quanto de aplicação (atual estado da arte em cristais líquidos) por possuírem propriedades únicas como estrutura, condução assimétrica, bandgap fotônico, topologia complexa, alta sensibilidade e resposta a agentes externos, piezoelectricidade, estrutura polar, entre várias outras. Por isso mesmo, tais materiais têm sido utilizados em várias aplicações, como em displays e grades de difração (ZOLA et. al, 2019; ZHENG et. al, 2017; SOUZA et. al, 2019); como laboratórios sintéticos para formação de padrões (ZHENG et. al, 2017; OHZONO, 2012; BIAGIO et. al, 2018), como biossensores (WANG et. al, 2020), motores moleculares (WANG; LI, 2012), detectores bactericidas e virais (SIVAKUMAR et. al, 2009), para comunicação (FAN et. al, 2015) e como lasers 3D (HUMAR, MUSEVIC, 2010). Contudo, ainda não se conhece exatamente a estrutura destes materiais quando confinadas em geometrias não-cartesianas (esferas, hemisférios, cilindros) (FAN et. al, 2015; WANG et. al, 2015; WANG et. al; 2017). Neste sentido, o presente projeto tem como objetivo estudar comportamentos estáticos, isto é, encontrar o padrão de equilíbrio do colestérico em uma gota esférica quando vários parâmetros do meio são alterados, como quiralidade, tipo e energia de ancoramento. Para isto, utilizamos o método de Landau de Gennes no formalismo do tensor Q com discretizado em elementos finitos com ajuda do software Comsol.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

No formalismo de Landau-de Gennes, a densidade de energia $f(S)$ associada ao parâmetro de ordem escalar S é dada por:

$$f_L(S) = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 - \frac{b}{3}S^3 + \frac{1}{4}cS^4 + \frac{1}{2}L(\nabla S)^2 \quad (1)$$

onde a , b , c e L são constantes termodinâmicas, T é a temperatura do sistema e T^* é a temperatura de transição de fase nemática-isotrópica virtual. Os parâmetros de ordem escalar $\{S, P\}$ e o diretor e co-diretor $\{n, l\}$ podem ser combinados em um único parâmetro de ordem Q , que é um tensor de segunda ordem cujos elementos são dados por:

$$Q_{ij} = \frac{S}{2}(3n_i n_j - 1) + \frac{P}{2}(l_i l_j - m_i m_j), \quad (2)$$

onde $i = 1, 2, 3$ e $j = 1, 2, 3$ e m é o terceiro diretor biaxial. Esse parâmetro de ordem é simétrico e sem traço, portanto, apenas 5 elementos independentes são necessários para determinar completamente a simetria do cristal líquido. Quando não é possível supor que o parâmetro de ordem S é constante, temos que adicionar termos de acoplamento entre variações espaciais de \hat{n} e de S . A forma de proceder é escrever a densidade de energia elástica e térmica em função de elementos e de variações de Q_{ij} , mais precisamente, a formulação de Landau-de Gennes (BHATTACHARJEE et. al, 2008)



$$\begin{aligned}
 f_{LDG}(\mathbf{Q}) = & \frac{a}{2}(T - T^*)\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) + \frac{B}{3}\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{C}{4}\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)^2 \\
 & + \frac{1}{2}L_1(\partial_i Q_{jk})(\partial_i Q_{jk}) + \frac{1}{2}L_2(\partial_i Q_{ji})(\partial_k Q_{jk}) \\
 & + \frac{1}{2}L_3 Q_{ij}(\partial_i Q_{kl})(\partial_j Q_{kl}) + \frac{1}{2}L_s(\partial_k Q_{ij})(\partial_j Q_{ik}) \\
 & + \frac{4\pi}{P_0}L_q \epsilon_{ijk} Q_{ij}(\partial_j Q_{ik})
 \end{aligned} \tag{3}$$

onde os subíndices se referem as derivadas espaciais e os parâmetros L_s são as constantes elásticas do formalismo. Neste trabalho, como as constantes elásticas no formalismo de Frank é mais utilizada, escrevemos as equações em termos das de três constantes elásticas que se associam com as deformações na direção do vetor diretor da molécula, configurando as deformidades *splay*, *twist* e *bend*, representadas como K_{11} , K_{22} , e K_{33} (OLIVEIRA, 2012). Três cenários foram estudados: onde, $K_{11} = K_{22}$, $K_{11} = 2K_{22}$ e $K_{33} < K_{22}$, com parâmetros estipulados. A interação com a superfície pode ser dada pelo método de Rapini-Papoular (também chamado Nobili-Durant). Assim, fazendo menção à interação das moléculas com as paredes que as confinam, utilizou-se valores de energia de ancoramento de 10^{-2} e 10^{-5} Jm^{-2} , para cada gota estudada, além dos ancoramentos planar (moléculas tangentes às superfícies) e homeotrópico (moléculas perpendiculares à superfície). Por fim, utilizamos os seguintes valores para as constantes elásticas:

Tabela 1 – Variação dos parâmetros associados com as deformidades.

Varição	K_{11} (pN)	K_{22} (pN)	K_{33} (pN)
$K_{22} = K_{33}$	16,7	18,1	18,1
$K_{22} = 2K_{33}$	16,7	9,05	18,1
$K_{33} < K_{22}$	6	6	0,4

Fonte: Autoria própria (2021).

A evolução temporal do parâmetro ordem é dada pelo conjunto de equações de Beris-Edwards, dada por:

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -\frac{\Lambda_{ijkl}}{\mu} \left(\frac{\partial f_V(\mathbf{Q})}{\partial Q_{kl}} - \frac{\partial}{\partial x_m} \frac{\partial f_V(\mathbf{Q})}{\partial Q_{kl,m}} \right) = F_{ij}(\mathbf{Q}) \tag{4}$$

onde μ é a viscosidade de superfície. Para introduzir o conceito do valor N estipulado para as gotas, é necessário escrever sobre o passo: moléculas colestéricas são organizadas localmente em planos, cada plano organizando-se como um meio nemático, mas rotacionando de um em relação ao outro ao longo da direção perpendicular, configurando uma hélice. A repetição de 360° desta conformidade pontua o tamanho do passo, P , da organização das moléculas (ZOLA, 2012). P relaciona-se com o raio da gota e com N , na forma $P = 4R/N$, este segundo corresponde ao número de π rotações que o vetor diretor faria ao longo da distância equivalente ao diâmetro da gota, portanto, na metodologia, definiu-se N e o diâmetro da gota de forma que P fosse calculado a partir destes, aplicou-se N nos valores de $\{0, 1, 2, 3, 4\}$.

Dado o alto número de gotas as serem simuladas, uma rotina operacional foi estipulada para estipular os inputs que geraram as sessenta gotas obtidas, quais cobrem todas as variações descritas na metodologia, em relação a gota ser homeotrópica ou planar, as variações de N , a intensidade da energia de ancoramento, e às estipulações dos parâmetros que configuram as deformidades. Partiu-se de considerações iniciais aleatórias geradas, dando a simulação como terminada quando a gota se configura como relaxada, isto é, em tempos elevados.

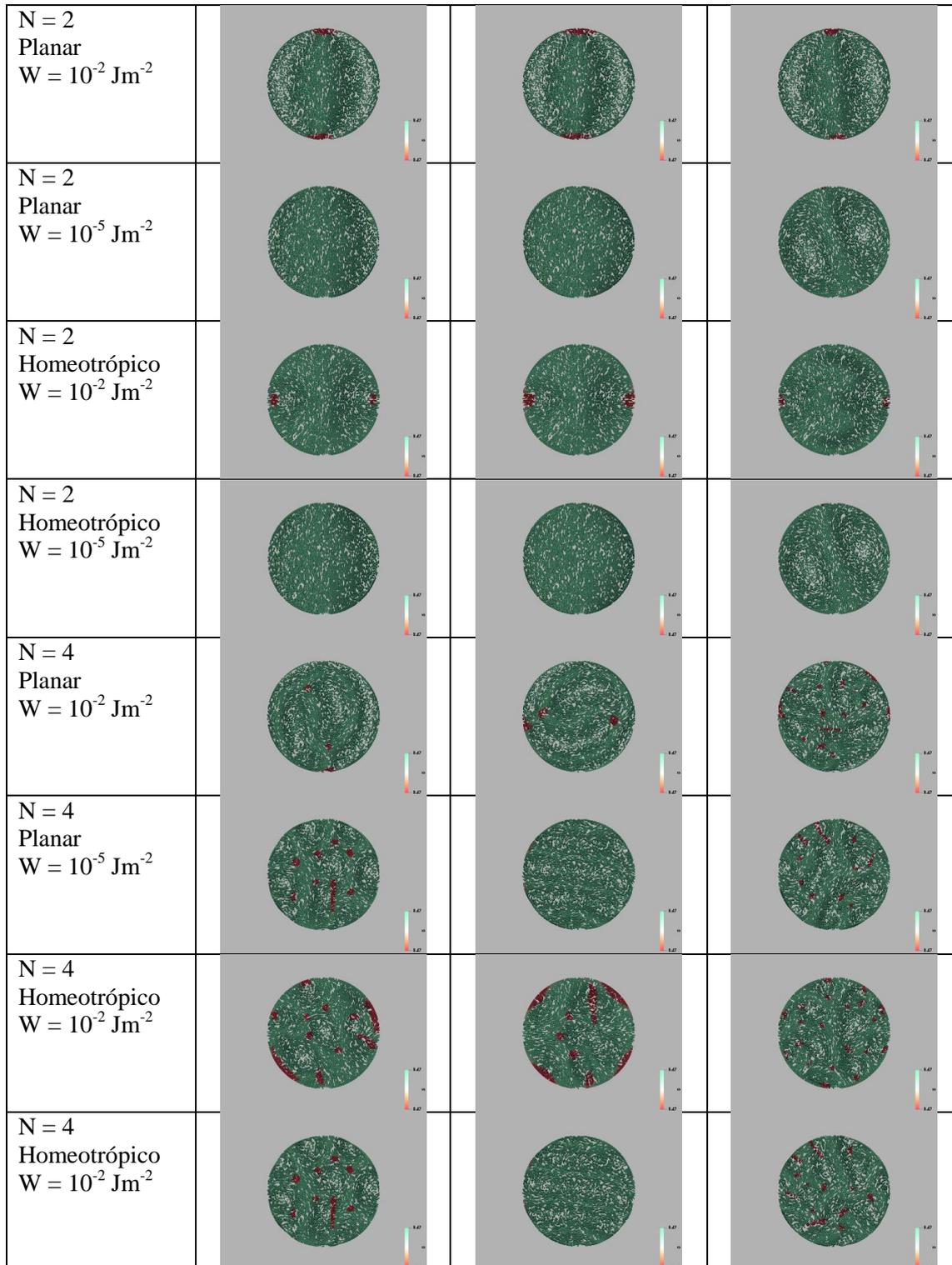
3 RESULTADOS



Optando por um corte em X, as simulações feitas pelo código COMSOL com texturas produzidas por um código Paraview do grupo, as gotas a serem escolhidas para demonstração podem ser visualizadas no Quadro 1. Pelos resultados, podemos notar que as constantes elásticas têm papel importante no padrão final das gotas. Para $N=0$ nos dois tipos de ancoramento, podemos perceber que o caso com ancoramento fraco (10^{-5} Jm^{-2}) não resultou em mudanças nos padrões. Por outro lado, para ancoramento forte (10^{-2} Jm^{-2}), no caso planar, temos uma configuração bipolar com dois boojums opostos, porém, a posição destes é diferentes, evidenciando que o papel das constantes elásticas é importante. No caso homeotrópico, a configuração headhog com um defeito tipo anel ocorre, mas o tamanho do anel muda consideravelmente, de um anel centrado para $K22=K33$ para um anel ao redor da gota para $K33 < K22$. No caso $N=2$, observa-se novamente diferenças significativas nos padrões. As gotas planares com ancoramento forte tem pouca variação entre elas, porém, para ancoramento fraco, o caso $K33 < K22$ apresenta uma estrutura torcida próximo ao centro, possivelmente devido à facilidade em produzir bend em detrimento de twist. Por outro lado, no caso $N=4$, observa-se que a maior parte das gotas resultou em um estado metaestável, o que é de se esperar em um caso com alta quiralidade (são precisos métodos mais robustos para relaxar a gota neste caso). Contudo, observa-se que para ancoramento fraco a estrutura bipolar (que é observada experimentalmente) só ocorre para $K22=2*K33$. Este é um resultado importante visto que maior parte das simulações na literatura não leva em conta a anisotropia elástica do material, mas nossas simulações mostram que o bend maior do que twist é importante para se recriar os resultados experimentais.

Quadro 1 – Algumas gotas obtidas pelas simulações referentes às condições especificadas.

Condições	$K22 = K33$	$K22 = 2*K33$	$K33 < K22$
$N = 0$ Planar $W = 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$			
$N = 0$ Planar $W = 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$			
$N = 0$ Homeotrópico $W = 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$			
$N = 0$ Homeotrópico $W = 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$			



Fonte: Autoria própria (2021).

4 CONCLUSÃO



As simulações utilizando o formalismo de Landau-de Gennes com elementos finitos se mostram poderosas em descrever a dinâmica da formação de padrões para gotas colestéricas com diversos níveis de quiralidade e condições de contorno. Em particular, observamos que a anisotropia elástica, que é um ingrediente importante experimentalmente e que geralmente é ignorado nas simulações, tem papel importante tanto na formação dos padrões estáveis quanto na formação de estado metaestáveis. Em particular, observamos que o papel das constantes elásticas é mais importante dependendo da intensidade da energia de ancoramento. Esperamos no futuro aprimorarmos nosso código e estudarmos mais a fundo o papel dos parâmetros do sistema na formação de padrões e também na dinâmica de relaxação do estado aleatório até o estado final, relaxado do sistema.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos profundos ao CNPq pelo incentivo à pesquisa e ciência; ao meu orientador, Rafael Zola pelo conhecimento disponibilizado ao longo destes anos; à minha família e minha namorada, Heloisa, pelo apoio emocional constante.

REFERÊNCIAS

- ZOLA, Rafael Soares. **Effects of Electric Field, Surface Alignment and Guest Materials in Cholesteric Liquid Crystals**. 2012. Dissertação (PhD em Física) - Kent State University, Ohio, 2012.
- R. S. Zola, H. K. Bisoyi, H. Wang, A. M. Urbas, T. J. Bunning, Q. Li, **Advanced Materials**, 2019, 31, 1806172.
- Z.-g. Zheng, R. S. Zola, H. K. Bisoyi, L. Wang, Y. Li, T. J. Bunning, Q. Li, **Advanced Materials**, 2017, 29, 1701903.
- R. de Souza, E. Lenzi, L. Evangelista, A. Martins, R. Zola, **Optics & Laser Technology**, 2019, 120, 105745.
- T. Ohzono and J.-i. Fukuda, **Nature Communications**, 2012, 3, 701.
- R. Biagio, R. de Souza, L. Evangelista, R. R. de Almeida, R. Zola, **Journal of Molecular Liquids**, 2018, 269, 703 – 711.
- T.-H. Wang, M.-F. Liu, S.-J. Hwang, **Liquid Crystals**, 2020, 0, 1–8.
- Y. Wang, Q. Li, **Advanced Materials**, 2012, 24, 1926–1945.
- S. Sivakumar, K. L. Wark, J. K. Gupta, N. L. Abbott, F. Caruso, **Adv. Funct. Mater.**, 2009, 19, 2260–2265.
- J. Fan, Y. Li, H. K. Bisoyi, R. S. Zola, D.-K. Yang, T. J. Bunning, D. A. Weitz, Q. Li, **Angew. Chem.**, 2015, 54, 2160–2164.
- M. Humar and I. Musevic, **Opt. Express**, 2010, 18, 26995–27003.
- L. Wang, K. G. Gutierrez-Cuevas, H. K. Bisoyi, J. Xiang, G. Singh, R. S. Zola, S. Kumar, O. D. Lavrentovich, A. Urbas and Q. Li, **Chem. Commun.**, 2015, 51, 15039–15042.
- L. Wang, D. Chen, K. G. Gutierrez-Cuevas, H. Krishna Bisoyi, J. Fan, R. S. Zola, G. Li, A. M. Urbas, T. J. Bunning, D. A. Weitz and Q. Li, **Mater. Horiz.**, 2017, 4, 1190–1195.
- A. K. Bhattacharjee, G. I. Menon and R. Adhikari, **Phys. Rev. E**, 2008, 78, 026707.
- OLIVEIRA, Bruno Ferraz. **Estudos Numéricos da Formação e Dinâmica de Defeitos Topológicos em Cristais Líquidos Nemáticos**. 2012. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PA, 2012.