



On the Effect of Confinement of Liquid Crystals

Sobre el Efecto del Confinamiento de Cristales Líquidos

José A. Martínez-González^{*1}, César G. Galván¹, and Stiven Villada-Gil²

¹Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias.
Av. Parque Chapultepec 1570, 78210 San Luis Potosí, S.L.P. México.

jose.adrian.martinez@uaslp.mx

²Facultad de Ciencias Básicas, Sociales y Humanas Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid.
Carrera 48 Avenida Las Vegas No. 7-151, 4932 Medellín, Colombia.

Abstract

Liquid crystals, LCs, are state of matter with liquid and crystal properties. They appear between the liquid isotropic and the solid crystal phases in substances with highly anisotropic molecules. According to the positional and orientational molecular correlations, it is possible to identify different LC states, better known as mesophases. LCs exhibit a sub-millisecond response time and the optical appearance of a LC depends on the morphology of the phase, which in turn can be modified by different external stimuli. Nowadays, LCs are employed in different technologies, such that, LCD screens, biosensors, metamaterials, directed self-assembly of nanoparticles, to name a few. The practical use of LCs is related to their confinement, which in turn, modifies the phase behavior and the optical response. In this work, we present results on the different structures that LCs adopt when confined in channel, cylinder and droplet geometries. To this end we used mean field Landau-de Gennes continuum simulations. We also show how the LC morphology can significantly change due to confinement and the interfacial anchoring conditions.

Keywords— Confinement, Liquid Crystals, Landau-de Gennes

Resumen

Los cristales líquidos, CLs, son estados termodinámicos con propiedades tanto de líquidos como de cristales. Estas fases aparecen entre los estados de fluido isotrópico y sólido cristalino

en sustancias con moléculas altamente anisotrópicas. En función de las correlaciones moleculares orientacionales y posicionales presentes, es posible identificar diferentes estados de CL, mejor conocidos como mesofases. Los CLs exhiben tiempos de respuesta de sub-milisegundos, y su apariencia óptica depende de la morfología de la fase, la cual puede cambiarse mediante diferentes tipos de estímulos externos. Actualmente, se emplean en diversas tecnologías, tales como, pantallas LCD, biosensores, metamateriales, auto-ensamblaje dirigido de nanopartículas, por mencionar algunas. El uso práctico de los CLs implica su confinamiento, el cual modifica su comportamiento de fase y la respuesta óptica del mismo. En este trabajo, se presentan resultados sobre las estructuras que adoptan las fases de los CLs en el bulto al ser confinadas en diferentes geometrías, tales como canales, cilindros y esferas. Lo anterior se obtuvo mediante simulaciones continuas, basadas en el formalismo de Landau de Gennes. Se muestra cómo la morfología del CL puede cambiar significativamente debido al confinamiento y a las condiciones de anclaje interfacial.

Palabras clave— Confinamiento, Cristales Líquidos, Landau-de Gennes

I. Introducción

Los cristales líquidos (CLs) son estados en los cuales las moléculas pueden fluir pero, a su vez, exhiben un orden que puede ser orientacional y/o posicional. Los CLs se forman entre la fase líquida y la fase cristalina de sustancias cuyas moléculas son suficientemente rígidas y anisótropas [1]. Una de las fases líquido-cristalinas más conocida, es la llamada nemática

* Autor de correspondencia

(Fig. 1a), la cual ocurre en sustancias formadas por moléculas con una geometría tipo barra. En la fase nemática las moléculas pueden moverse con relativa facilidad y, al mismo tiempo, muestran en promedio una orientación preferencial que se representa mediante un vector unitario llamado director \mathbf{n} —un nemático perfecto sería uno donde las moléculas fluyen, pero manteniéndose paralelas entre sí, lo que implica que todas ellas apuntan en la misma dirección. En la práctica, en los CLs nemáticos encontramos las llamadas distorsiones de curvatura, las cuales incrementan la energía libre del sistema y, por sus siglas en inglés, se conocen como *splay*, *bend* y *twist* [1, 2] (Fig. 1b). Además, los CLs pueden presentar defectos topológicos, que pueden ser puntuales o lineales, los cuales corresponden a regiones donde no es posible definir un orden orientacional preferencial (ver Fig. 1c). Los defectos topológicos se caracterizan por el efecto que producen en el alineamiento molecular del CL, lo cual permite definir la carga topológica m [1–3]. Si consideramos un giro completo en el sentido de las manecillas del reloj alrededor del núcleo del defecto, una carga topológica $m = +1$ indica que la orientación molecular va girando en el mismo sentido hasta completar 2π radianes, mientras que para $m = +1/2$ y $m = -1/2$ la orientación molecular gira π radianes, pero en el primer caso el giro va en el sentido de las manecillas del reloj, y en el segundo caso va en sentido opuesto (ver Fig. 1c).

Además de los CL nemáticos (Figura 2a), existen otros tipos de fases líquido-cristalinas, las cuales se distinguen por el tipo de orden preferencial, orientacional y posicional, de sus moléculas. En presencia de quiralidad, en vez de la fase nemática, lo que se observa es la llamada fase nemática quiral, o colestérica, en la cual existe un orden nemático local, pero el vector director va girando a lo largo de una dirección dada, que da lugar a una estructura helicoidal que caracteriza esta fase —la distancia en la cual el vector director \mathbf{n} completa un giro de 2π se conoce como *pitch*, p , y este parámetro se usa para medir la magnitud de la quiralidad del CL, q , mediante $q = 2\pi/p$ (ver Fig. 2b) [1, 3]. Típicamente, en las fases colestéricas $p \sim 1\mu\text{m}$, cuando quiralidad aumenta —lo cual puede lograrse añadiendo un dopante quiral miscible en la sustancia líquido-cristalina— en un intervalo de temperatura del orden de unos cuantos grados Celsius, entre la fase colestérica y la isotrópica, se forman las llamadas fases azules (BP, por sus siglas en inglés). Las BPs son las fases de CL más complejas, en ellas las moléculas se agrupan formando regiones cilíndricas donde el director local exhibe una doble torsión, estos cilindros de doble torsión se ensamblan, a su vez, formando arreglos cúbicos tipo centrado en el cuerpo (bcc), simple-cúbico (sc), o bien, en un arreglo desordenado, que se identifican como las fases azules BPI, BPII y BPIII respectivamente (ver Fig. 2c y d). Es decir, las fases azules BPI y BPII son fluidos

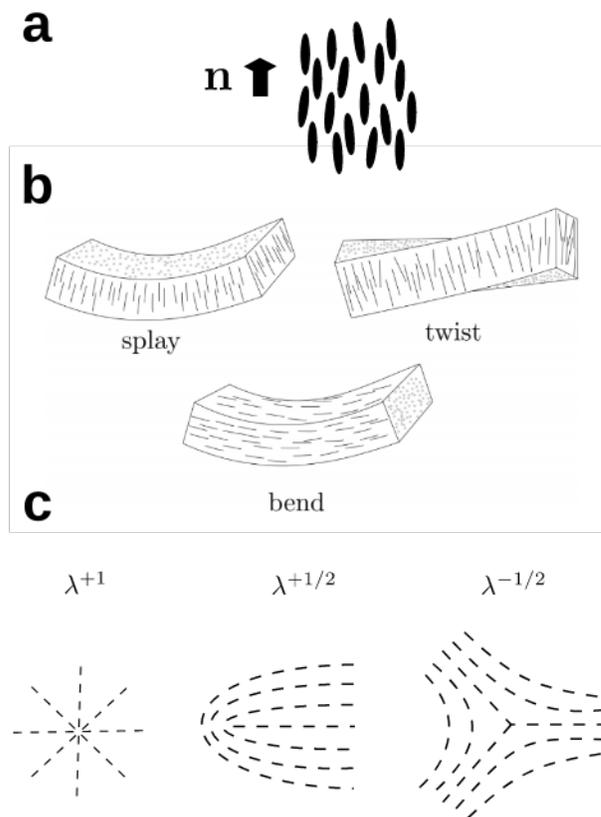


Figura 1: Ilustración de: a) orden molecular de una fase nemática; b) distorsiones de curvatura *splay*, *bend* y *twist*; c) algunos defectos topológicos comunes del tipo λ con diferentes cargas topológicas.

que exhiben una estructura cristalina cúbica formada por cilindros de doble torsión. Los tamaños de red de estas fases rondan los cientos de nanómetros y, por lo tanto, poseen reflexión selectiva de luz visible [3]. Las BPs tienen propiedades ópticas atractivas, y su naturaleza líquida permite la sintonización de la respuesta óptica mediante diferentes estímulos externos; tales como, campos eléctricos, magnéticos, acústicos, variaciones de la temperatura y/o en las condiciones del confinamiento [4–9].

La aplicación más conocida de los cristales líquidos la encontramos en la tecnología de pantallas LCD (*Liquid Crystal Display*). En la actualidad, los CLs se usan en diferentes tecnologías que abarcan diseño de nuevos materiales, fotónica, biosensores y nanomateriales, por mencionar algunos. El uso práctico de los CL implica conocer su comportamiento de fase bajo diferentes condiciones termodinámicas, donde el confinamiento juega un papel determinante. En este sentido, las simulaciones de CL se han convertido en una herramienta de gran utilidad para explicar y predecir la respuesta óptica de las fases LCs bajo diferentes constricciones. En este artículo, se muestran las diferentes morfologías líquido cristalinas que se producen al confinar cristales líquidos nemáticos, colesté-

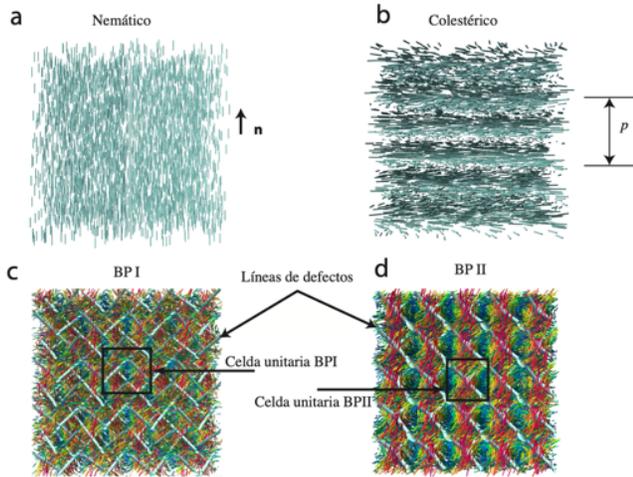


Figura 2: Simulaciones de mesofases de cristales líquidos en bulo. a) Nemática, b) Colestérica, c) Fase Azul I (BPI) y d) Fase Azul II (BPII). Por cuestiones de visualización, en la BPI y BPII, el mapa de colores va de azul a rojo en términos de la proyección del campo director en el eje z ($\hat{z} \cdot \hat{n}$).

ricos y de fases azules, en geometrías tipo *sandwich*, gota y cilindro. En cada caso, se consideran las mismas condiciones de temperatura y un anclaje superficial paralelo. El comportamiento de fase de CLs confinados en dichas geometrías ha sido estudiado tanto experimentalmente como por medio de simulaciones [10, 11, 13, 15, 16, 18–20]. Sin embargo, estos estudios suelen enfocarse en una geometría en particular, de manera que no es posible contrastar de primera mano los efectos en el comportamiento de fase del CL al variar las geometría de confinamiento. El propósito de este trabajo es ilustrar cómo el solo hecho de cambiar la geometría de confinamiento da lugar a una reconfiguración de la estructura de la fase del CL. Para este fin, se emplearon simulaciones continuas basadas en la teoría de Landau-de Gennes [1].

II. Confinamiento de Cristales Líquidos en Diferentes Geometrías

En el formalismo de Landau-de Gennes, la energía libre, F , del cristal líquido se escribe en términos del llamado tensor de orden, Q , el cual se obtiene a partir de las componentes del director n_i y n_j como $Q_{ij} = S \langle (n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \rangle$, donde δ_{ij} es la función delta de Kronecker, $i, j = x, y, z$, “ $\langle \rangle$ ” representa el promedio configuracional y S es el parámetro de orden escalar. El tensor Q , así construido, contiene toda la información estructural del cristal líquido. La energía libre consta de la contribución de fase, F_p , la contribución por la presencia de distorsiones elásticas, F_E , y la debida a las superficies de confinamiento, F_S ; es decir:

$$F(Q) = F_p(Q) + F_E(Q) + F_S(Q). \quad (1)$$

Una vez que se conoce la expresión de la energía libre, $F(Q)$, mediante el formalismo de Euler-Lagrange es posible minimizar la energía libre en términos del tensor Q para así determinar las configuraciones del CL que corresponden a los estados estables y metaestables. La minimización del funcional de energía libre $F(Q)$ fue realizada siguiendo el trabajo de Zumer *et al.*, indicado en la referencia [10].

II.1. Nemáticos

Al confinar un CL nemático en un canal de paredes planas, el alineamiento molecular preferencial, representado por el vector director, depende de las condiciones de anclaje. Para un anclaje planar, el campo director es uniforme y paralelo a las superficies de confinamiento (ver Fig. 3) —algo similar ocurre para un anclaje homeotrópico, el confinamiento da lugar a un orden uniforme y paralelo al vector normal a las superficies del canal [1, 11]. De igual manera, al confinar un CL nemático en una cavidad cilíndrica con anclaje planar, se obtiene una estructura uniforme cuyo director es paralelo al eje del cilindro. Finalmente, el confinamiento en gotas da lugar a una estructura que se conoce como bipolar, en donde se forman defectos de carga topológica +1 sobre la superficie, llamados *bojooms*, los cuales están diametralmente opuestos (ver Fig. 3) [11]. La presencia de defectos topológicos resultan de gran interés debido a que son regiones donde la energía libre es mayor, y actúan como sitios preferenciales para la adsorción de partículas coloidales o surfactantes, estos fenómenos han sido estudiados experimentalmente y mediante simulaciones continuas tipo campo medio [11–15].



Figura 3: Configuraciones que resultan al confinar un CL nemático en (izquierda) canal, (centro) cilindro y (derecha) esfera.

II.2. Colestéricos

Al confinar CLs colestéricos pueden obtenerse una gran variedad de estados metaestables, dependiendo de la geometría de confinamiento y el anclaje interfacial. El confinamiento en canales planos proporciona una configuración helicoidal como la que se obtiene en el bulo,

pero el eje helicoidal de la fase depende del tipo de anclaje que se use [16]. Para un anclaje planar, se observa que el eje helicoidal de la fase es paralelo a la normal de las superficies (ver Fig. 4). El confinamiento en cilindros con anclaje planar da lugar a que el CL adopte una configuración de equilibrio que depende del radio del cilindro [17], y también pueden obtenerse diversos estados metaestables. En la parte central de la Fig. 4 se muestran dos configuraciones posibles que se obtienen al confinar un CL colestérico de $p = 200\text{nm}$, abajo de cada cilindro se muestra un corte de la vista superior, estos resultados son estructuralmente diferentes, el de la izquierda muestra la presencia de líneas de defecto un orden nemático en la región central –pero este rota, a su vez, en la dirección del eje del cilindro–, mientras que en el de la derecha la configuración del CL es semejante a la de un cilindro de doble torsión. El confinamiento en esferas da lugar a la llamada configuración RSS (del inglés *Radial Spherical Structure*) [18, 19], como se muestra a la derecha en la Fig. 4, junto con un corte transversal de esta estructura. La RSS ha sido empleada para atrapar partículas coloidales dispersas en emulsiones de CL en agua [19].

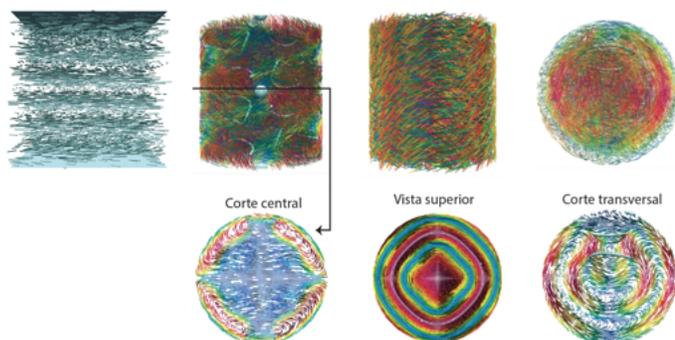


Figura 4: Configuraciones que resultan al confinar un CL colestérico en (izquierda) canal, (centro) cilindro y (derecha) esfera. Para el caso del cilindro y la esfera se muestran cortes transversales donde es posible apreciar el campo director local. A diferencia del caso CL nemático, podemos apreciar como la estructura helicoidal local del orden nemático se tuerce y da lugar a la formación de líneas de defecto.

II.3. Fases Azules

Como ya se mencionó, las fases azules exhiben una estructura cúbica cristalina de cilindros de doble torsión. Los tamaños de celda de estas fases son órdenes de magnitud mayor en comparación con los cristales convencionales. Al igual que en los casos anteriores, la morfología que adoptan estas fases dependen de la geometría de confinamiento y del tipo de anclaje interfacial; pero, debido a su

naturaleza cristalina, las dimensiones de las geometrías de confinamiento también influyen en el comportamiento de fase. Estudios recientes muestran que la orientación cristalográfica de las fases azules confinadas en canales planos, dependen del anclaje interfacial y del espesor del canal [20, 21]; por su parte, el confinamiento de estas fases en gotas –por ejemplo, emulsiones de BPs en agua– induce distorsiones de la red de la BP en las proximidades de la interfase, así como cambios en las temperaturas de transición de fase Chol-BPI y BPI-BPII [22]. La respuesta óptica de las fases azules depende del tamaño de la celda unitaria, a , del índice de refracción, n y de la orientación cristalográfica, mediante:

$$\lambda_{[hkl]} = \frac{2na}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

donde $[hkl]$ son los índices de Miller. Valores típicos de los parámetros de red rondan $200 - 500\text{nm}$ para BPI y $150 - 300\text{nm}$ para BPII, de donde se observa que las BPs exhiben reflexión selectiva de luz visible [2, 3]. El efecto del confinamiento de la BPI y BPII en canales, cilindros y gotas, se muestra en las figuras 5 y 6, respectivamente. En ambos casos se puede observar cómo las líneas de defecto se doblan al aproximarse a las interfaces, esto produce un cambio en los tamaños de red de las BPs, lo cual va asociado a un cambio en la respuesta óptica. La abundancia de defectos en estas fases permite su uso para atrapar nanopartículas, y sensibilidad de estas fases ante estímulos externos, como son, variación en temperatura, campos eléctricos, magnéticos, acústicos e hidrodinámicos, y aquellos que inducen deformaciones de la geometría de confinamiento, abre la posibilidad de usar BPs en diferentes tecnologías como biosensores, auto-ensamblaje dirigido de nanopartículas, diseño de metamateriales mecánicos y ópticos, entre otros [6, 7, 22, 23].

III. Conclusiones

Los cristales líquidos son estados de la materia en donde la estructura de la fase es sensible a la geometría de confinamiento. Dado que la respuesta óptica del CL depende la morfología de la fase, conocer los cambios estructurales que se producen por confinamiento y por el cambio en las condiciones de anclaje interfacial, son de gran importancia para el empleo de estos materiales con fines tecnológicos. Actualmente, existen diversas tecnologías para controlar el tipo de anclaje molecular a nivel nanométrico [4, 5, 16, 24], y es posible estudiar CLs confinados en nanocavidades con enorme precisión [22], lo cual ha permitido identificar cómo el confinamiento también influye en la estabilidad térmica de las fases líquido cristalinas. Las simulaciones continuas basadas en el formalismo de Landau-de Gennes permiten explorar

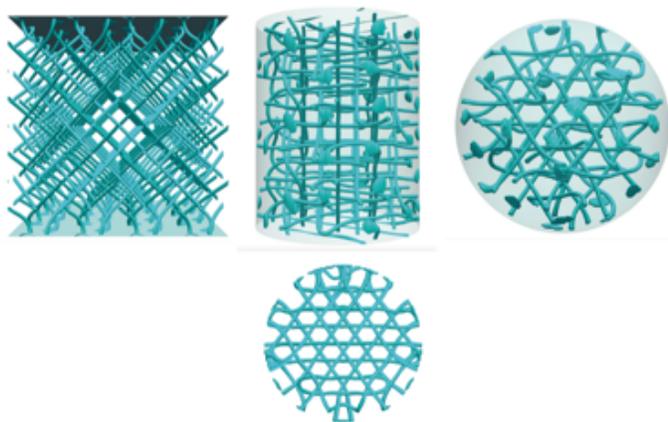


Figura 5: Configuraciones que resultan al confinar la BPI en (izquierda) canal, (centro) cilindro y (derecha) esfera. En la proximidad de las interfaces, las líneas de defecto se curvan, esto modifica el tamaño de las celdas unitarias lo que da lugar a cambios en la respuesta óptica.

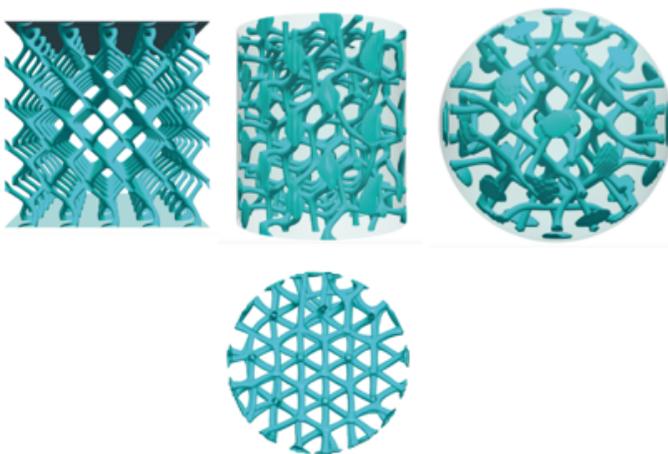


Figura 6: Configuraciones que resultan al confinar la BPII en (izquierda) canal, (centro) cilindro y (derecha) esfera. En el caso del cilindro se muestra una vista superior, la cual corresponde a una orientación cristalográfica con índices de Miller (111).

el comportamiento de fase de cristales líquidos quirales confinados en geometrías de escala nanométrica y micrométrica, lo cual permite una comparación directa con el experimento. Las fases obtenidas mediante simulaciones que se reportan en este artículo son consistentes con estudios previos, tanto experimentales como de simulaciones, y permiten apreciar cómo el solo cambio de las condiciones de confinamiento, inducen cambios notables en la estructura de las fases líquido cristalinas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado a través del proyecto de Ciencia de Frontera No. CF-2019-74885.

Referencias

- [1] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Second Edition (1993), Clarendon Press, Oxford (1993).
- [2] D. Andrienko. Introduction to liquid crystals, *Journal of Molecular Liquids*, **267**,520-541(2018).
- [3] T. Seideman, The liquid-crystalline blue phases. *Rev. Mod. Phys.*, **53**,659-705(1990).
- [4] Xiao Li, Julio C Armas-Perez, Juan P Hernandez-Ortiz, Christopher G Arges, Xiaoying Liu, Jose A Martinez-Gonzalez, Leonidas E Ocola, Camille Bishop, Helou Xie, Juan J de Pablo, Paul F Nealey. Directed self-assembly of colloidal particles onto nematic liquid crystalline defects engineered by chemically patterned surfaces. *ACS nano*, **11**, 6492-6501 (2016).
- [5] Jose A Martinez-Gonzalez, Xiao Li, Monirosadat Sadati, Ye Zhou, Rui Zhang, Paul F Nealey, Juan J de Pablo. Directed self-assembly of liquid crystalline blue-phases into ideal single-crystals. *Nature Communications*, **8**, 15854 (2017).
- [6] E. Bokusoglu, X. Wang, J. A. Martinez-Gonzalez, J. J. de Pablo and N. Abbott. Stimuli-Responsive Cubosomes Formed from Blue Phases Liquid Crystals. *Advanced Materials*, **27**, 6892-6898 (2015).
- [7] J. A. Martinez-Gonzalez, Y. Zhou, M. Rahimi, E. Bokusoglu, N. Abbott and J. J. de Pablo. Blue-phase liquid crystals droplets. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **112**, 13195-13200 (2015).
- [8] Castles, F. et al. Stretchable liquid-crystal blue-phase gels. *Nature Materials*, **13**, 817–821 (2014).
- [9] Ziqian He, Guanjun Tan, Debashis Chanda, and Shintson Wu. Novel liquid crystal photonic devices enabled by two-photon polymerization. *Optics Express*, **27**, 11472-11491 (2019).
- [10] M. Ravnik, S. Zumer, Landau-de Gennes modeling of nematic liquid crystal colloids. *Liq. Cryst.*, **36**, 1201-1214 (2009).
- [11] I.-H. Lin, D. S. Miller, P. J. Bertics, C. J. Murphy, J. J. de Pablo and N. L. Abbott. Endotoxin-Induced Structural Transformations in Liquid Crystalline Droplets. *Science*, **332**, 1297-1300 (2011).

- [12] Xiaoguang Wang, Daniel S Miller, Emre Bukusoglu, Juan J de Pablo, Nicholas L Abbott. Topological Defects in Liquid Crystals as Templates for Molecular Self-Assembly. *Nature Materials*, **15**, 106-112 (2016).
- [13] M. Sadati, A. Apik, J. C. Armas-Perez, J. A. Martinez-Gonzalez, J. P. Hernandez-Ortiz, N. Abbott and J. J. de Pablo. Liquid Crystal Enabled Early Stage Detection of Beta Amyloid Formation of Lipid Monolayers. *Advanced Functional Materials*, **25**, 6050-6060 (2015).
- [14] V. J. Alino, J. Pang and K.-L. Yang. Liquid Crystal Droplets as Hosting and Sensing Platform for Developing Immunoassays. *Langmuir*, **27**, 11784-11789 (2011).
- [15] Mohammad Rahimi, Tyler F Roberts, Julio C Armas-Perez, Xiaoguang Wang, Emre Bukusoglu, Nicholas L Abbott, Juan J de Pablo. Nanoparticle self-assembly at the interface of liquid crystal droplets. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **112**, 5297-5302 (2015).
- [16] Zhixuan Jia, Tejal Pawale, Guillermo I. Guerrero-Garcia, Sid Hashemi, Jose A. Martinez-Gonzalez and Xiao Li. Engineering the Uniform Lying Helical Structure in Chiral Nematic Liquid Crystals: From Morphology Transition to Dimension Control. *Crystals*, **11**, 414 (2021).
- [17] K.Nayani *et al.*. Spontaneous emergence of chirality in achiral lyotropic chromonic liquid crystals confined to cylinders. *Nat. Commun.*, **6**, 8067 (2015).
- [18] David Sec, Tine Porenta, Miha Ravnik and Slobodan Zumer. Geometrical frustration of chiral ordering in cholesteric droplets. *Soft Matter*, **8**, 11982-11988 (2012).
- [19] Ye Zhou, Emre Bukusoglu, Jose A Martinez-Gonzalez, Mohammad Rahimi, Tyler F Roberts, Rui Zhang, Xiaoguang Wang, Nicholas L Abbott, Juan J de Pablo. Structural transitions in cholesteric liquid crystal droplets. *ACS nano*, **10**, 6484-6490 (2016).
- [20] Emre Bukusoglu, Jose A Martinez-Gonzalez, Xiaoguang Wang, Ye Zhou, Juan J de Pablo, Nicholas L Abbott. Strain-induced alignment and phase behavior of blue phase liquid crystals confined to thin films. *Soft Matter*, **13**, 8999-9006 (2017).
- [21] J. Fukuda and S. Zumer. Novel Defect Structures in a Strongly Confined Liquid-Crystalline Blue Phase. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 017801 (2010).
- [22] Monirosadat Sadati, Jose A Martinez-Gonzalez, Alexander Cohen, Sepideh Norouzi, Orlando Guzmán, Juan J de Pablo. Control of Monodomain Polymer-Stabilized Cuboidal Nanocrystals of Chiral Nematics by Confinement. *ACS nano*, **15**, 15972-15981(2021).
- [23] Castles, F. et al. Blue-phase templated fabrication of three-dimensional nanostructures for photonic applications. *Nat. Mater.*, **11**, 599–603 (2012).
- [24] Z-G. Zheng et al. Light patterned crystallographic direction of a self-organized 3D soft 5 photonic crystal. Light-Patterned Crystallographic Direction of a Self-Organized 3D Soft Photonic Crystal. *Adv. Mater.*, **29**, 1703165 (2017).