

IFUSP/-808

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE FÍSICA  
CAIXA POSTAL 20516  
01498 - SÃO PAULO - SP  
BRASIL**

# **PUBLICAÇÕES**

**IFUSP/P-808**

**OS CRISTAIS LÍQUIDOS**

**Antonio Martins Figueiredo Neto**  
Instituto de Física, Universidade de São Paulo



**Novembro/1989**

## OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Antonio Martins Figueiredo Neto

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

C.P.: 20516 CEP:01498 São Paulo SP Brasil

### Um século da existência dos cristais líquidos

Os cristais líquidos representam um certo número de estados particulares da matéria, nos quais a ordem de seus constituintes básicos é intermediária entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases (RE-75).

A primeira observação experimental de um cristal líquido foi feita pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888 (RE-888). Observou o chamado "fenômeno das cores", conhecido hoje como característico de muitos cristais líquidos colestéricos, quando o acetato ou o benzoato de colestérica líquido era resfriado. O colesterol já havia sido identificado em 1812. Esse mesmo fenômeno das cores, que consiste basicamente em se observar a partir da incidência em grandes ângulos da luz branca, a reflexão seletiva de luz com diferentes comprimentos de onda, foi observado em outras substâncias derivadas do colesterol. Além dessa reflexão seletiva, Reinitzer observou que o benzoato de colestérica cuidadosamente purificado fundia a 145,5°C, apresentando uma fluidez opaca e, continuando o aquecimento, em 178,5°C se tornava subitamente transparente. Esse é o chamado "clearing point" dos cristais líquidos. O resfriamento subsequente do material produzia o "fenômeno das cores".

Uma vez que a existência dessas duas temperaturas de fusão poderia ser devida a existência de impurezas no material, Reinitzer solicitou ao prof. Otto Lehmann de Aachen (RFA) a síntese, purificação e observação desses materiais para afastar a hipótese das impurezas. Após uma criteriosa série de observações, Lehmann confirmou as experiências de Reinitzer e denominou essas substâncias CRISTAIS LÍQUIDOS (LE-889) uma vez que possuíam uma certa rigidez, eram fluidos e também apresentavam anisotropia óptica.

A contribuição francesa veio em 1922 com Friedel (FR-22). O pesquisador francês sistematizou as observações efetuadas até então, criticou o termo cristais líquidos e concluiu que tratava-se de um novo estado da matéria, intermediário entre sólido cristalino e o líquido isotrópico (ou amorfo). Propõe, então, o termo MESOMÓRFICA para caracterizar essa nova fase (ou MESOFASE).

De lá para cá, depois de transcorridos cem anos da primeira observação experimental, os cristais líquidos (como são usualmente conhecidos), têm se revelado um sistema extremamente interessante não só pelas suas propriedades físico-químicas, mas também pelas suas inúmeras aplicações de natureza tecnológica.

### Fluidos Anisotrópicos

As fases intermediárias entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico são definidas essencialmente por meio de suas propriedades de simetria e grau de ordem.

As mesofases que apresentam um ordenamento tridimensional dos centros de massa de seus constituintes básicos, próprio de uma rede cristalina, no entanto com desordem rotacional, são conhecidos como cristais plásticos ou mesofases cristalinas desordenadas (PR-79). A maioria dessas

substâncias, é composta de moléculas na forma de glóbulos (GE-75), para os quais a barreira à rotação é mais facilmente vencida com a elevação da temperatura, em comparação com a energia necessária para a ruptura da rede cristalina (PR-79).

No caso dos cristais líquidos, que se constituem num dos mais interessantes exemplos de fluidos anisotrópicos supermoleculares (FI-87a), os seus constituintes básicos apresentam graus de ordenamento orientacional e em alguns casos mesmo posicional (GE-75). A maioria das substâncias que apresentam fases de cristal líquido possuem moléculas alongadas (GE-75). Existem, no entanto, substâncias com moléculas com a forma de discos, que apresentam fases de cristal líquido (CH-77), ditas colunares.

As substâncias líquido cristalinas se dividem em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase (PR-79): os termotrópicos e os liotrópicos.

#### Mesofases termotrópicas

As mesofases termotrópicas são obtidas por aquecimento de uma substância sólida, composta de moléculas de grande anisotropia de forma (moléculas alongadas ou em forma de discos) (GE-75). Apresentam uma fase isotrópica a alta temperatura. Os parâmetros relevantes para as transições de fase são a temperatura e a pressão (CH-75). Essas substâncias são largamente utilizadas na confecção de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão (PR-79).

#### Mesofases liotrópicas

Em determinadas condições de temperatura e concentrações relativas dos seus componentes, uma mistura de moléculas anfifílicas e um solvente podem originar mesofases

líquido cristalinas denominadas liotrópicas (GE-75) (PR-79). Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fase são a temperatura, a pressão e as concentrações relativas (CH-75) dos componentes da mistura. As moléculas anfifílicas, devido às suas características diferenciadas em termos de solubilização em um solvente (polar ou apolar), a partir de uma determinada concentração micelar crítica (CH-75), formam aglomerados de moléculas. Esses aglomerados podem ter dimensões e formas diversas e, quando possuem uma anisotropia de forma não muito acentuada, são denominados micelas. As micelas podem ser consideradas como os constituintes básicos de um cristal líquido liotrópico. As substâncias com características liotrópicas participam de uma série de processos biológicos vitais tornando bastante interessante o estudo dessas mesofases.

#### Simetrias das fases líquido cristalinas

A determinação das estruturas das mesofases líquido cristalinas é feita utilizando-se a técnica de microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios-X.

A maioria dessas fases são encontradas tanto nos termotrópicos quanto nos liotrópicos. No entanto, existem certas estruturas como as das fases retangulares e hexagonais, típicas dos liotrópicos.

Em geral, os diagramas de fase dos cristais líquidos são bastante complexos (CH-75), apresentando diversas fases em função da temperatura e demais parâmetros relevantes nas transições de fase. Dentre essas fases podemos evidenciar (GE-75) a nemática, a esmética (ou lamelar no caso dos liotrópicos) e a colestérica. Cada uma dessas fases possui propriedades de simetria e de ordem tanto de curto quanto de longo alcance características.

Aqui, focalizaremos nossa atenção nas fases nemática e colestérica.

### A fase nemática N

A palavra nemática, de origem grega, foi proposta por Friedel (FR-22) e está ligada à observação de defeitos em forma de filetes na textura dessas fases.

A característica básica da chamada ordem nemática é que os centros de massa dos constituintes básicos do cristal líquido não apresentam ordem posicional de longo alcance exibindo esses constituintes, por outro lado, ordem orientacional de longo alcance. As correlações posicionais entre os centros de massa dos constituintes básicos são similares às dos líquidos convencionais.

A partir de considerações de simetria, três tipos de nemáticos devem existir na natureza, dois uniaxiais e um biaxial  $N_{BX}$ .

### A fase colestérica Ch

Na fase colestérica, os constituintes básicos (moléculas ou micelas) se organizam localmente em planos nos quais a ordem é nemática, no entanto, em uma escala maior (da ordem de  $\mu m$ ), há uma mudança na direção dos diretores eixos de simetria das fases, descrevendo uma estrutura em forma de hélice (PR-79). A ausência de ordem translacional de longo alcance confere razoável fluidez a essas mesofases.

Do ponto de vista das propriedades de simetria, a fase nemática pode ser considerada como um caso particular da fase colestérica: um nemático é um colestérico cujo passo da hélice é infinito (FR-22) (GE-75). A denominação colestérica foi conferida a esse tipo de mesofase pois os primeiros materiais estudados que apresentaram tal ordem foram os ésteres de colesterol (RE-888).

### Os ferrofluidos

Devido a baixa anisotropia de susceptibilidade diamagnética dos cristais líquidos ( $-10^{-6}$ ) campos magnéticos elevados ( $>10kG$ ) são necessários para orientar as mesofases.

Os ferrofluidos são suspensões coloidais de pequenas partículas ferromagnéticas (dimensões da ordem de  $10^2 \text{ \AA}$ ) dispersas num meio líquido, em geral a água (BE-70). Possuem a fluidez de um líquido homogêneo, associada a uma alta susceptibilidade magnética.

Esse "doping" reduz os campos magnéticos necessários para orientar as mesofases líquido cristalinas a intensidades da ordem de  $10 - 10^2 \text{ G}$ .

A orientação do cristal líquido pelos ferrofluidos se dá essencialmente por intermédio do acoplamento mecânico entre o diretor  $\vec{n}$  (no caso das fases uniaxiais nemáticas) e a partícula anisotrópica de ferrofluidos.

Utilizado em baixas concentrações, os ferrofluidos podem ser extremamente interessantes no sentido de se obter amostras bastante bem orientadas para estudos de difração de raios-X e óptica.

Além desse aspecto, uma vez que as partículas de ferrofluidos podem formar cadeias em meios de dispersão isotrópicos, a sua formação em meios anisotrópicos, como nos nemáticos, podem dar informações interessantes quanto à estrutura desse meio anisotrópico.

## Bibliografia

- (GE- 75) - P.G. de Gennes - "The Physics of Liquid Crystals"  
Clarendon Press - Oxford (1975).
- (RE-888) - F. Reinitzer, Mh. Chem. 9, 421 (1888).
- (LE-889) - O. Lehmann, Z. Phys. Chem. 4, 462 (1889).
- (FR- 22) - G. Friedel Annls, Phys. 18, 273 (1922).
- (PR- 79) - E.B. Priestley, "Introduction to Liquid Crystals"  
ed. E.B. Priestley, P.I. Wojtowicz and P. Sheng,  
Plenum Press., N.Y. (1979).
- (FI-87a) - A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut and  
L. Liebert in "Physics of Complex and  
Supermolecular Fluids" Exxon Monographs Series,  
Wiley, N.Y. (1987).
- (CH- 75) - I.G. Chistyakov - "Advances in Liquid Crystals" ed.  
G.H. Brown, Acad. Press. (1975).
- (BE- 70) - A.R.V. Bertrand, Rev. L'Institut Franc. du Petrole,  
25, 15 (1970).