

Os cristais líquidos

Professor Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Introdução

Um dos exemplos mais espetaculares da chamada física da matéria condensada, tanto pelo seu impacto na vida cotidiana do cidadão, quanto pelas questões de natureza fundamental presentes em seu estudo, é o dos cristais líquidos [1,2].

O aparente paradoxo presente na denominação “cristal líquido” traz muitas vezes incompreensões e definições equivocadas desse intrigante material. O senso comum diria que o que é cristalino não pode ser líquido. Por exemplo, um belo cristal de quartzo (Fig. 1)



Figura 1: Cristal de quartzo. Exemplo de material no estado sólido cristalino.

é sólido à temperatura ambiente (25 °C) e pressão de uma atmosfera, enquanto a água (Fig. 2) nessas mesmas condições, é líquida e flui. O que viria a ser, então, um cristal líquido?



Figura 2: Água na *Fontana di Trevi*, Roma, Itália. Exemplo de material no estado líquido isotrópico.

Na verdade o termo “cristal líquido” designa um estado em que a matéria pode se apresentar, intermediário entre o estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico. Vamos ver em um pouco mais de detalhes essa questão. Um dos conceitos fundamentais presentes nessa discussão é o de ordenamento. Em um sólido cristalino, seus constituintes básicos (átomos ou moléculas, por exemplo) estão organizados espacialmente em posições bem definidas. Dizemos que esses constituintes apresentam ordem posicional de longo alcance. Por outro lado, em um líquido isotrópico (como a água nas CNTP), seus constituintes básicos não possuem ordem posicional de longo alcance. São ditos isotrópicos, pois não há nenhuma direção privilegiada no espaço que contém o líquido, e suas propriedades são as mesmas em qualquer direção investigada. Por isso os líquidos fluem. Entretanto, a ordem posicional não é a única existente na natureza que pode se manifestar na estrutura da matéria. A ordem orientacional dos constituintes da matéria traz consigo novas e extraordinárias possibilidades de organização molecular em diferentes escalas de comprimento. É a exploração desse conceito que vai permitir entender os diferentes estados em que a matéria pode se apresentar na natureza além do sólido cristalino e do líquido isotrópico.

Vejamos então que tipo de organização espacial pode existir em substâncias formadas por constituintes básicos (moléculas ou agregados moleculares) que apresentam algum grau de anisotropia. Para fixar as idéias vamos considerar uma substância constituída de moléculas com a forma de um bastão (como um charuto), ou um elipsóide prolato (como um pãozinho francês). Substâncias que possuam moléculas desse tipo podem apresentar entre o estado sólido cristalino (usualmente a baixas temperaturas) e o estado líquido isotrópico (usualmente a altas temperaturas), um estado líquido cristalino. E quais seriam as características de ordem molecular nesse estado? Vejam a Fig. 3.

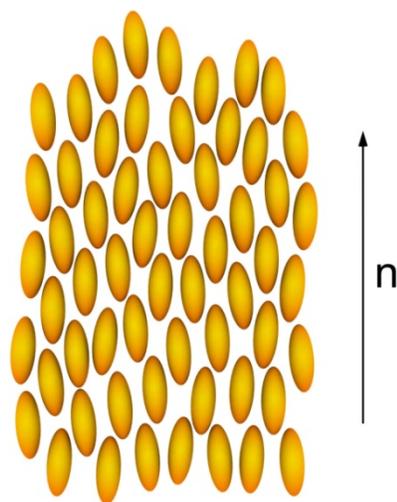


Figura 3: Moléculas ordenadas na fase nemática uniaxial calamítica.

Nela, se identificássemos os centros de massa de cada uma das moléculas, veríamos que esses centros de massa teriam uma disposição espacial como aquela presente na água, isto é, não apresentariam nenhum tipo de ordem posicional de longo alcance como no caso dos cristais sólidos. Por outro lado nota-se claramente um ordenamento dessas moléculas: os eixos maiores das moléculas elipsoidais estão orientados segundo uma determinada direção preferencial no espaço, definida pelo vetor \mathbf{n} . Assim, há um ordenamento orientacional (não posicional!) de longo alcance. Em outras palavras, se tomamos conhecimento da orientação preferencial de uma das moléculas podemos afirmar que outra molécula, bem distante daquela sobre a qual conhecemos a posição e orientação do eixo maior, estará também com seu eixo maior orientado segundo aquela direção preferencial. Entretanto, não poderemos dizer com certeza onde estará o seu centro de massa, como poderíamos dizer caso se tratasse de um cristal sólido. Temos, portanto, propriedades de um líquido isotrópico (a fluidez) convivendo com algum grau de ordem, no caso orientacional de longo alcance.

A propriedade de anisotropia de forma da molécula da substância que pode se apresentar no estado líquido cristalino, como dissemos, é fundamental. Além da forma de bastão há outras formas de moléculas que podem originar estados líquido cristalinos, como a discótica (ou elipsóide oblato – Figura 4), aquela que sugere uma caixa de fósforos e a forma de banana. Voltaremos às estruturas existentes nos cristais líquidos mais a frente.

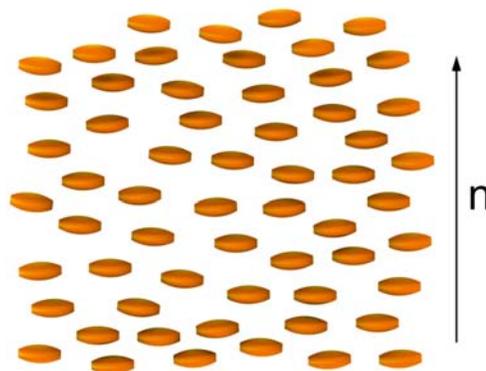


Figura 4: Moléculas ordenadas na fase nemática uniaxial discótica.

Apesar das aplicações dos cristais líquidos em mostradores terem se difundido mais amplamente no início da década de 70 do século XX, a primeira observação experimental de um cristal líquido foi feita no século XIX, em 1888 por um botânico austríaco *Friedrich Richard Kornelius Reinitzer* (1858-1927). Uma excelente revisão histórica sobre esses fascinantes fluidos pode ser encontrada na Ref. [3]. *Reinitzer* investigava as propriedades macroscópicas do benzoato de colesterila, um derivado do colesterol. Observando as

propriedades termo-ópticas desse material notou que ele apresentava dois “pontos de fusão” em função da temperatura: no primeiro, o material transitava do estado sólido cristalino para o estado “líquido translúcido” de aspecto leitoso e, no segundo, a uma temperatura mais elevada, transitava desse estado “líquido translúcido” para um “líquido transparente”. Além disso, observou que um filme fino desse material, na medida em que sua temperatura variava, ainda no estado líquido, refletia luz de cores características, que dependia da temperatura do material. Denominou essa observação de “fenômeno das cores”. Essas observações intrigaram *Reinitzer* que as apresentou a *Otto Lehmann* (1855-1922) em *Aachen* na Alemanha, que iniciou uma criteriosa investigação desse material tanto do ponto de vista de sua purificação química quanto de suas propriedades ópticas, em particular quando iluminados com luz polarizada. Lehmann concluiu que não havia a hipótese que a substância investigada por *Reinitzer* tivesse algum tipo de contaminante, que poderia explicar a existência de duas temperaturas de fusão (mas não o fenômeno das cores!). Assim, concluiu que estava diante de um “novo material” que possuía tanto propriedades de um fluido isotrópico, no caso a fluidez, quanto de cristais sólidos, no caso a reflexão seletiva de luz. Denominou esse novo material “cristal líquido”, exatamente por possuir propriedades tanto de um tipo de estado da matéria quanto de outro. É interessante notar o título de seu artigo científico publicado em 1889 [4] “Sobre os cristais que fluem”, que trouxe uma discussão extremamente rica sobre a estrutura da matéria na época, envolvendo físicos brilhantes. Apenas em 1922 que o cristalógrafo francês Georges Friedel (1865-1933) publicou um longo artigo de revisão sintetizando todas as observações feitas até então sobre esse tipo de material, intitulando seu trabalho “Os estados mesomorfos da matéria”. Estava assim estabelecida em bases sólidas a compreensão da estrutura da matéria conhecida até aquele momento, na qual os cristais líquidos são identificados a um estado intermediário da matéria entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Entretanto, o termo cristal líquido foi adotado pela comunidade científica internacional e, mais recentemente, pelo grande público, mesmo que o nome traga embutida uma aparente contradição resumida tão bem por *Lehmann* em seu artigo, como os cristais que fluem.

Tipos de cristais líquidos

Há duas grandes famílias de cristais líquidos, a dos termotrópicos e a dos liotrópicos.

Os termotrópicos são formados por moléculas, ou mistura de moléculas, que apresentam anisotropia de forma (também conhecida por anisometria). Não há a formação de agregados moleculares. Essas moléculas podem ter forma de bastão (as mais comuns), discos e arcos, entre outras. Os químicos atualmente podem sintetizar moléculas com variadas simetrias, que podem originar estados líquido cristalinos. As diferentes estruturas e ordenamento local dessas moléculas individuais ocorrem em função da temperatura (e

pressão) do material. Variações da temperatura (num experimento isobárico) podem acarretar em transições – ou transformações – de fase no material. Por essa razão essa família é denominada de termotrópica.

Os liotrópicos, por outro lado, são misturas de moléculas anfífilas e solventes que, em determinadas condições de temperatura, pressão e concentrações relativas dos diferentes componentes, apresentam a formação de superestruturas – agregados moleculares – que se organizam no espaço, exibindo algum grau de ordem. As moléculas anfífilas são aquelas que, numa mesma estrutura, apresentam regiões que se comportam de forma muito diferente na presença de outras moléculas que possuam momento de dipolo elétrico ou não. Usualmente, um desses solventes é a água. Aqui há um fenômeno de auto agregação na qual interações do tipo hidrofóbica (“aversão à água”) e hidrofílica (“atração pela água”) estão presentes. Numa molécula anfífilica coexistem uma região altamente polar do ponto de vista elétrico, e outra apolar. Nas condições de formação do cristal líquido liotrópico as moléculas anfífilas se auto-organizam formando superestruturas para minimizar o contacto entre a região apolar da molécula e o solvente polar (no caso a água). A parte polar da molécula anfífilica fica em contacto com a água e a região apolar da molécula fica protegida do contacto com a água. Quando esses agregados moleculares são de pequena anisotropia de forma e dimensões da ordem da dezena de nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), são denominados micelas. As transições entre as diferentes fases líquido cristalinas se dão por variações na temperatura e/ou concentrações relativas dos componentes da mistura (num experimento isobárico).

Estrutura e ordem local

Vamos retornar à questão da estrutura e ordem local dos constituintes básicos de um cristal líquido. No caso dos termotrópicos esses constituintes básicos são as moléculas e nos liotrópicos as micelas. Como vimos, a fluidez do material coexiste harmonicamente com algum tipo de ordem.

A fase nemática uniaxial

O mais simples ordenamento possível de ser estabelecido com constituintes anisométricos como bastões, discos ou agregados com a forma de caixa de fósforos é o das fases nemáticas. Foram identificadas três fases nemáticas sendo duas uniaxiais e uma biaxial. Na fase nemática, os centros de massa dos constituintes básicos estão numa ordem do tipo líquida isotrópica, isto é, sem ordem posicional de longo alcance. Entretanto, há um ordenamento orientacional de longo alcance desses constituintes. O caso de constituintes com a forma de bastão está representado na Fig. 3 e aquele com constituintes com a forma de discos está representado na Fig. 4. Essas fases são denominadas nemática calamítica (N_C) e nemática discótica (N_D), respectivamente. A característica uniaxial vem do fato que

o eixo definido pelo vetor \mathbf{n} (vejas as figuras) é um eixo de simetria infinita. Em outras palavras, todas as propriedades físico-químicas macroscópicas desses materiais nessas fases são as mesmas ao longo de qualquer direção perpendicular à \mathbf{n} . Como exemplo, o índice de refração de um cristal líquido na fase nemática possui um valor no caso da luz incidir no material segundo uma direção perpendicular a \mathbf{n} (seja ela qual for) e outro valor se a direção de incidência da luz for paralela a \mathbf{n} . Dessa forma, são materiais birrefringentes, que é uma propriedade encontrada em muitos cristais sólidos.

É possível também se obter uma fase nemática uniaxial com constituintes básicos de mais baixa simetria, como aqueles com a forma aproximada de uma caixa de fósforos (simetria ortorrômbica). As Figuras 5a e 5b ilustram essa possibilidade.

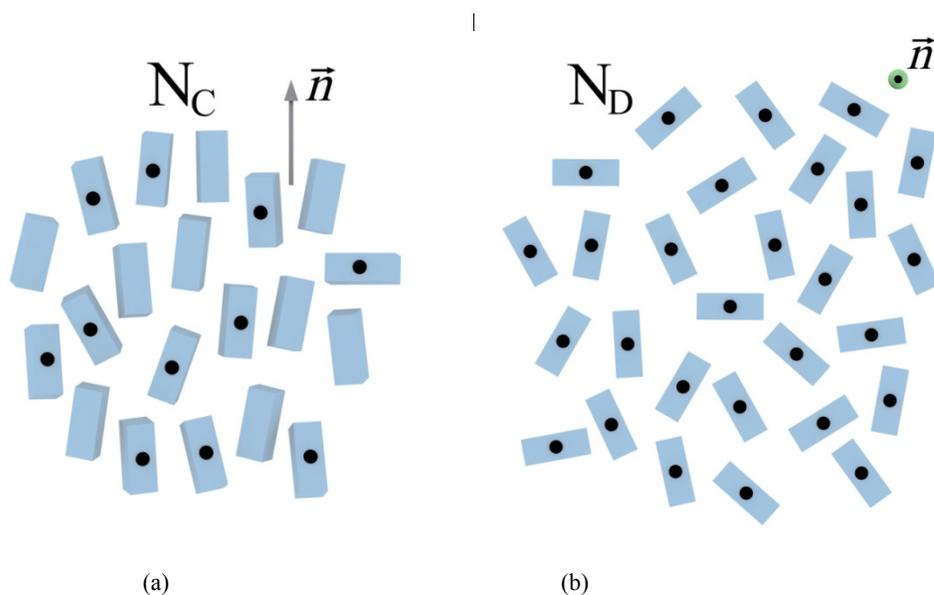


Figura 5: Fases nemáticas uniaxiais com constituintes básicos ortorrômbicos. a) nemática calamítica (N_C);
b) nemática discótica (N_D).

Note que para se obter a isotropia ao longo da direção do vetor \mathbf{n} é necessário que os constituintes básicos apresentem flutuações de orientação que degenerem um dos eixos fixos neles. O ponto preto nas figuras exemplifica a particular flutuação de orientação que leva à degeneração de um dos eixos.

A fase nemática biaxial

Constituintes com a simetria ortorrômbica podem originar fases nemáticas biaxiais (N_B). Nessa situação, as flutuações orientacionais desses constituintes não chega a degenerar nenhum dos eixos de simetria para formar um eixo de simetria infinita. A Figura 6 retrata essa situação.

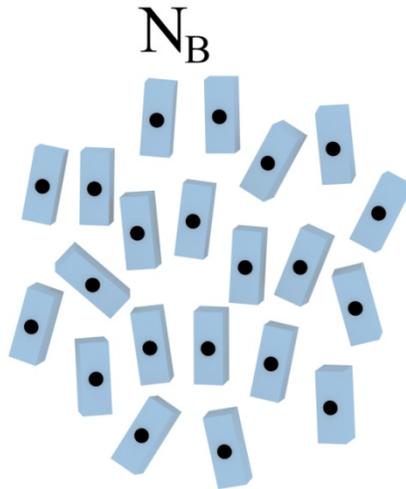


Figura 6: Fase nemática biaxial com constituintes básicos ortorrômnicos.

Note que há flutuações orientacionais em torno dos três eixos de simetria de ordem 2, ortogonais dois a dois, entretanto, elas não são suficientes para degenerar um deles para formar um eixo de simetria infinita. Esses materiais existem na natureza e possuem três índices de refração diferentes segundo as três direções ortogonais no espaço. É o único exemplo na natureza de um líquido que possui essa propriedade.

A fase esmética

Outro arranjo encontrado em cristais líquidos é o da fase esmética. Nesse arranjo, os constituintes se organizam em camadas.

A Figura 7a representa a estrutura da fase esmética A, na qual os constituintes básicos do material estão organizados em camadas. Em cada camada os centros de massa de cada constituinte se encontram numa ordem do tipo líquida isotrópica. Entretanto, ao longo da direção perpendicular às camadas, há um ordenamento posicional de longo alcance dos centros de massa dos constituintes. Assim, podemos considerar essa estrutura como “um sólido cristalino unidimensional coexistindo com um líquido isotrópico bidimensional”. Os constituintes básicos em cada camada, embora não tenham ordem posicional de longo alcance, apresentam ordem orientacional de longo alcance, tendo seus eixos maiores perpendiculares às camadas.

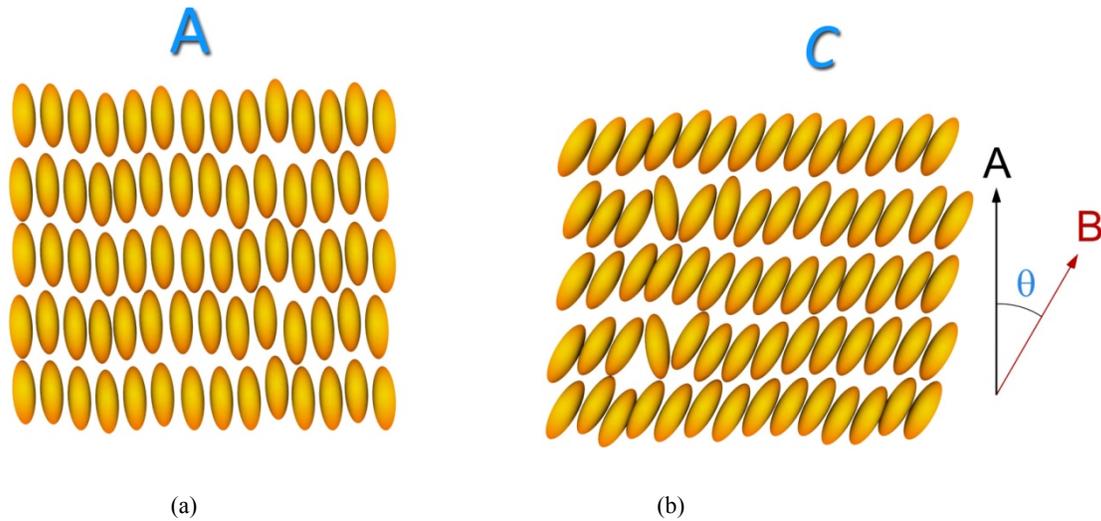


Figura 7: Fases esmétricas com constituintes básicos elipsoidais prolatos. a) esmétrica A; b) esmétrica C

A Fig. 7b representa o arranjo de uma fase esmétrica C. Além dos constituintes básicos se organizarem em camadas, como na fase esmétrica A, os eixos maiores dos constituintes elipsoidais estão organizados, em média, paralelos à direção definida pelo vetor **B**, isto é, inclinados de um ângulo θ em relação à normal às camadas. Há outras estruturas mais complexas que representam outras fases esmétricas. Em geral, transições entre essas fases ocorrem por variações na temperatura da amostra (num experimento isobárico).

A fase colestérica

O arranjo característico da fase colestérica está representado na Fig. 8. Essa estrutura pode ser visualizada como uma superposição contínua de planos nos quais há uma ordem do tipo nemática, com os constituintes básicos orientados segundo uma determinada direção preferencial. Essa direção vai se modificando continuamente de um plano nemático para o seguinte, formando uma estrutura helicoidal com um passo de hélice (P) característico. Foram identificadas três fases colestéricas em cristais líquidos liotrópicos, originadas a partir das três fases nemáticas calamítica, discótica e biaxial. A fase colestérica é aquela observada por *Reinitzer* em 1888 em seu microscópio óptico no benzoato de colesterila. O passo da hélice é bastante sensível à temperatura do material. Uma das propriedades ópticas desses materiais é a reflexão seletiva da luz. Em outras palavras, há uma relação matemática entre o passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida pela estrutura colestérica. Assim, uma das aplicações mais interessantes e práticas dos cristais líquidos na fase colestérica são os termômetros encapsulados em filmes finos. Quando em contacto com uma superfície, entram em equilíbrio térmico com ela, de modo

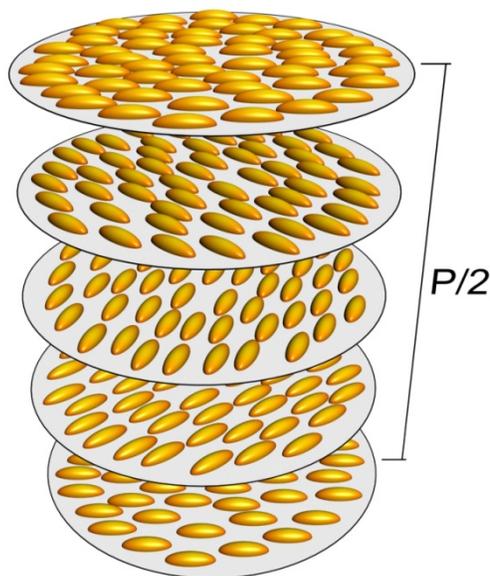


Figura 8: Estrutura da fase colestérica com constituintes básicos elipsoidais prolatos.

que o material líquido cristalino na fase colestérica sintoniza seu passo de hélice correspondente à temperatura do meio. Nessas condições apenas uma componente da luz branca incidente no termômetro vai ser refletida. Esses sensores térmicos são largamente utilizados em sessões de avaliação da temperatura corporal em grandes superfícies do corpo humano com a finalidade de identificar tanto regiões frias (baixa circulação sanguínea) quanto quentes (na presença de alta vascularização como em tumores).

As fases “banana”

Até agora apresentamos apenas constituintes básicos com simetria uniaxial (calamítica e discótica) e biaxial (ortorrômbica). Entretanto, há outra família de moléculas que apresentam uma forma inusitada, batizada de “forma de banana” [5].

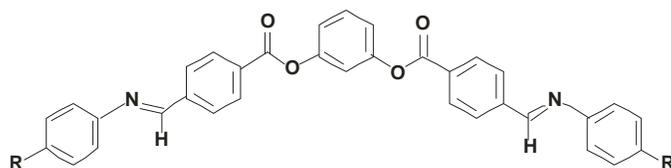


Figura 9: Moléculas com a forma de banana. R representa radicais dispostos nas extremidades.

A Fig. 9 traz um exemplo de molécula com essa simetria. Os químicos orgânicos conseguem atualmente modificar o ângulo de dobra das duas pernas da molécula, bem como fazer essas pernas assimétricas colocando diferentes radicais. Apesar de já existir no

ano de 1925 referencias a esse tipo de molécula, a “banana mania” realmente veio à tona em 1996. Essas moléculas originam novas estruturas e fases que foram denominadas B_i , com $i = 1 - 7$. Essas moléculas são aquirais, entretanto, podem originar fases quirais. Esse fato extraordinário se deve ao empacotamento espacial que moléculas com essa geometria podem apresentar. Há fases esméticas de complexidade muito maior do que aquelas representadas na Fig. 7. Uma das promessas dos tecnólogos que trabalham com esse tipo de molécula é conseguir misturas que apresentem mesofases com efeitos eletro-ópticos à temperaturas próximas da ambiente, previsão esta ainda não realizada experimentalmente. Até o momento, essa propriedade essencial para qualquer aplicação dessas moléculas em dispositivos, só foi verificada em temperaturas muito elevadas. Por outro lado, elas apresentam algumas vantagens em relação às moléculas usualmente empregadas na indústria, como a elevada birrefringência óptica.

Algumas fases liotrópicas

Se a riqueza de estruturas já é grande nos cristais líquidos termotrópicos, nos liotrópicos ela é ainda maior. Das fases descritas anteriormente, as três nemáticas e as três colestéricas são encontradas nos liotrópicos. Como discutido anteriormente, as moléculas anfifílicas na presença de solventes, a partir de uma concentração micelar crítica, se auto-organizam em superestruturas primárias. Essas superestruturas podem, por sua vez, se organizarem em outras estruturas secundárias. Aquela equivalente à da fase esmética A no caso dos liotrópicos é a da fase lamelar. Suas dimensões no plano da lamela podem atingir 10^2 nm.

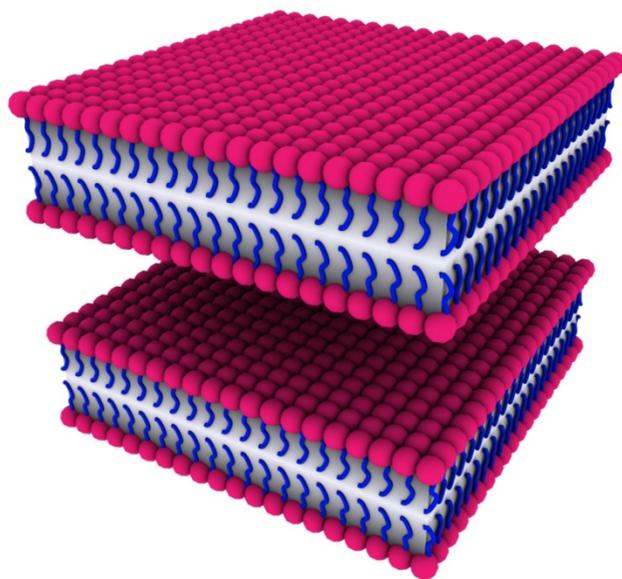


Figura 10: Cristal líquido liotrópico na fase lamelar. Agregados de moléculas anfifílicas.

A Fig. 10 representa a estrutura de um cristal líquido liotrópico na fase lamelar. As moléculas anfífilicas se organizam em camadas (cabeças polares em vermelho e cadeias carbônicas em azul) de modo a dificultar o contacto da água que se localiza entre as lamelas. Essa estrutura apresenta grande semelhança com a membrana celular (Fig. 11), o que faz com que essa área de pesquisa tenha fronteiras com outras das áreas de biologia e medicina.

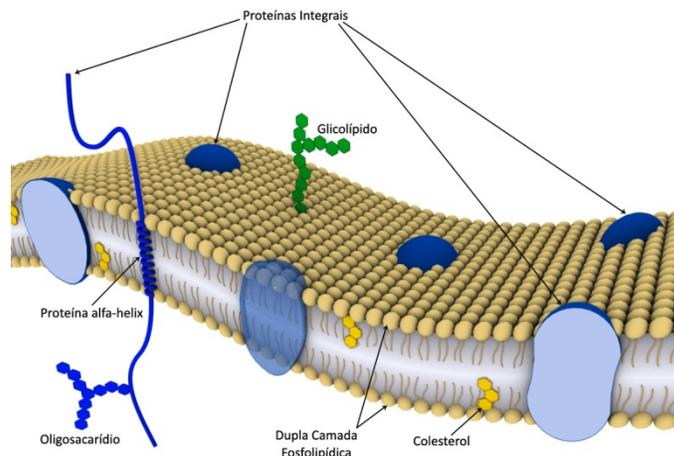


Figura 11: Representação esquemática de uma membrana celular.

Variações na temperatura e/ou concentrações relativas dos componentes da mistura liotrópica, podem levar a transições de fase. A fase denominada *ripple* é equivalente à lamelar, entretanto, apresenta uma ondulação da lamela (Fig. 12).

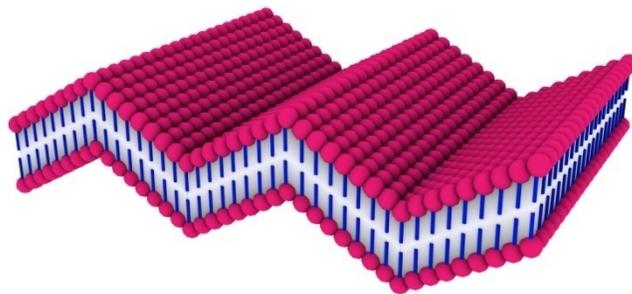


Figura 12: Cristal líquido liotrópico na fase *ripple*. Agregados de moléculas anfífilicas.

Os agregados moleculares podem ainda apresentar outras geometrias. A Fig. 13 representa duas estruturas possíveis de misturas liotrópicas nas quais os agregados de moléculas anfífilicas assumem a forma de cilindros. Dependendo do tipo de solvente

utilizado e suas proporções, esses cilindros podem ser do tipo direto (com a região apolar das moléculas anfífilas localizada na parte interna do cilindro – Fig. 13a) ou reverso (com a região polar da molécula na parte interna – Fig. 13b).

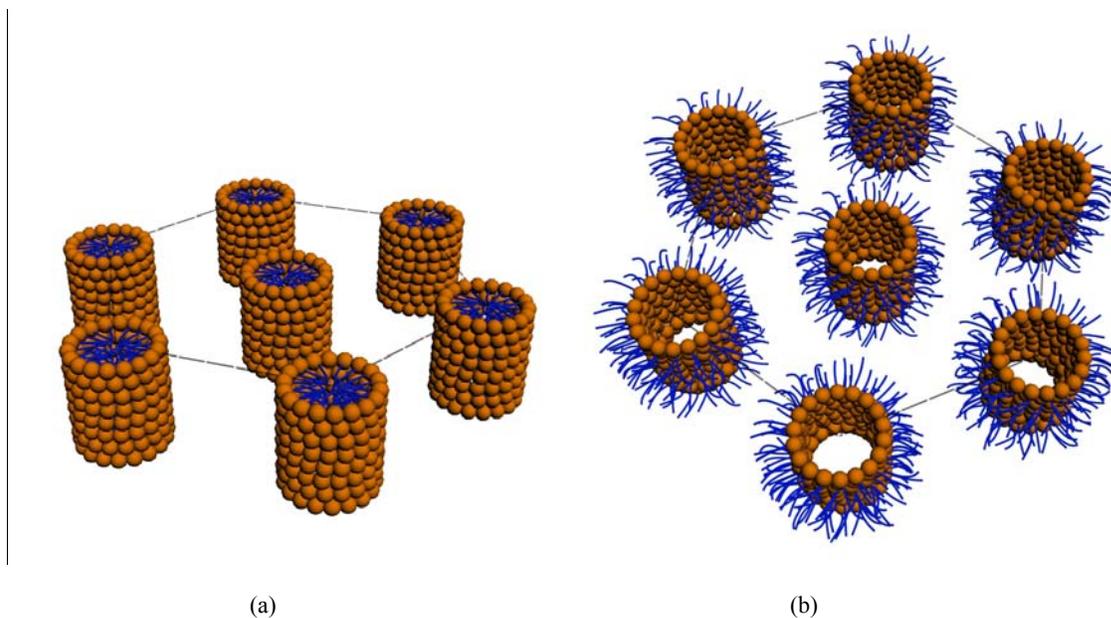


Figura 13: Fases hexagonais em cristais líquidos liotrópicos. a) hexagonal direta; b) hexagonal reversa.

No caso das fases hexagonais diretas, o solvente polar (como a água) se localiza na região externa aos cilindros. Nas reversas, o solvente polar fica aprisionado no interior das superestruturas cilíndricas. O comprimento aproximado dessas superestruturas cilíndricas pode atingir cerca de 10^2 nm. Os cilindros podem, também, assumir outro arranjo espacial, originando fases quadradas (Fig. 14), onde os cilindros se localizam nos vértices de um quadrado. Estruturas retangulares também são encontradas.

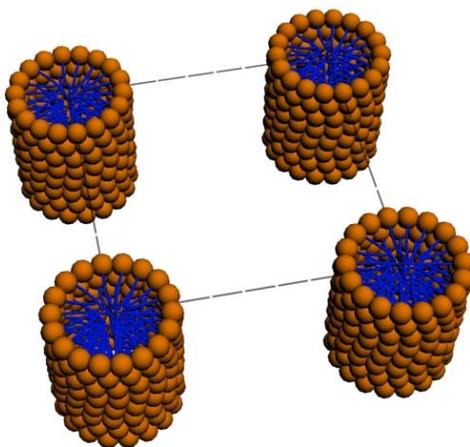


Figura 14: Fase quadrada direta em cristais líquidos liotrópicos.

Estruturas cúbicas foram identificadas em cristais líquidos liotrópicos onde micelas esféricas apresentam ordem posicional de curto alcance em três dimensões. Vale ressaltar que estamos sempre nos referindo a cristais líquidos, isto é, mesofases fluidas ordenadas e não a cristais sólidos! A Fig. 15 traz um exemplo de mesofase liotrópica na fase cúbica direta, no caso, na estrutura cúbica de corpo centrado.

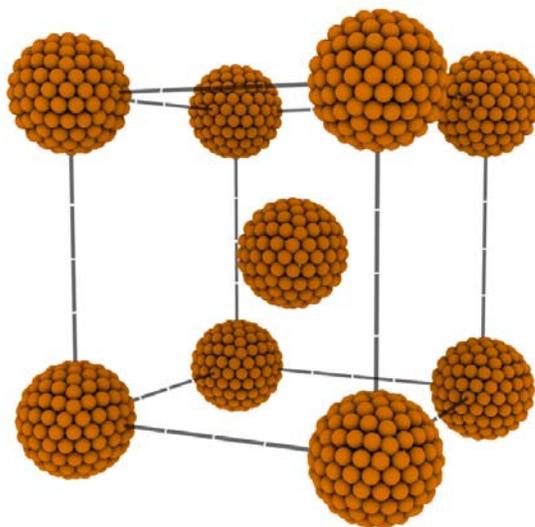


Figura 15: Fase cúbica direta, de corpo centrado, em cristais líquidos liotrópicos.

A dimensão típica de uma micela na fase cúbica direta é da ordem de 10 nm, e o meio entre as micelas é preenchido com um solvente polar.

Considerações finais

Além dessas estruturas descritas brevemente neste texto, há outras ainda mais complexas existentes nos cristais líquidos, em particular nos liotrópicos. Maiores detalhes poderão ser encontrados na bibliografia especializada, em particular nas referências [1] e [2].

Do ponto de vista das aplicações, os mostradores baseados nas propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos ainda não encontraram um limite claramente definido. Com o decorrer do tempo novas tecnologias baseadas nos princípios fundamentais desses materiais são desenvolvidas, incrementando o desempenho dos dispositivos e reduzindo o consumo de energia.

Do ponto de vista da ciência básica esses materiais colocam questões fundamentais que nos auxiliam a compreender em mais detalhes a estrutura da matéria. Trata-se de uma área de pesquisa extremamente motivadora e excitante.

Referências:

- [1] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford University Press (1993).
- [2] A.M. Figueiredo Neto and S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Phase Transitions and Structural Properties*, (Monographs on Physics and Chemistry of Materials 62, Oxford Science Publications), Oxford University Press (2005).
- [3] T.I. Sluckin, traduzido para o Português por P.I. Teixeira, *Fluidos fora da lei – A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*, Ed. IST Press, ISBN: 978-972-8469-51-1, Lisboa (2006).
- [4] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4**, 462-472 (1889).
- [5] G. Pezl, S. Diele and W. Weissflog, *Advanced Materials*, **11**, 707-724 (1999).