

Capítulo 4 – Cristais Líquidos

4.1 Histórico

Os cristais líquidos apresentam muitas aplicações práticas interessantes como: painéis de leitura de aparelhos eletrônicos, calculadoras de bolso, relógios de pulso, termômetros domésticos entre outras aplicações.

A descoberta do primeiro cristal líquido deve-se a Friedrich Reinitzer em 1888 [31], um botânico austríaco que observou a existência de dois pontos de fusão em um éster quando estudava a função do colesterol nas plantas. O componente mudava a uma certa temperatura do estado cristalino para um estado líquido opaco, e o material mudava novamente quando a temperatura era aumentada para um líquido transparente. Essa mudança de fase era algo reprodutível com o aumento e diminuição da temperatura.

Reinitzer enviou algumas amostras a Otto Lehmann, físico alemão, que as estudou com um microscópio equipado com um polarizador e um controlador de temperatura. Lehmann verificou que a fase em que o líquido era opaco, a substância era um líquido homogêneo, mas, que o seu comportamento na presença de uma luz polarizada era igual ao comportamento de um cristal. Esta é a origem da denominação "Cristal Líquido".

Seguidamente Daniel Vorlander, um químico de origem alemã fez um grande estudo em que conseguiu identificar as características moleculares com maior possibilidades de dar origem a cristais líquidos. A conclusão mais importante do seu trabalho foi a tendência das moléculas lineares em formarem fases líquido-cristalinas.

Em 1922, Georges Friedel publicou um trabalho em que descreveu as diferentes fases de um cristal líquido, isto é, a classificação dos cristais líquidos como: nemático, esmétrico e colestérico. Friedel explicou a razão pela existência de variações da orientação das moléculas e concluiu que para o caso de cristais líquidos esmétricos existia uma estrutura de camadas.

Entre os anos 1920 e 1958, Carl Oseen e F.C. Frank realizam um estudo teórico denominado como "Teoria Contínua" que descreve as propriedades elásticas nos cristais líquidos. Em 1942, V. Tsevtkov introduz o parâmetro de ordem definido como $S = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$, onde θ é o ângulo entre o director e o eixo maior da molécula do cristal líquido.

Glenn Brown, químico norte-americano, publicou um trabalho de revisão sobre as fases líquido-cristalinas em 1957. Brown é também o responsável pela organização da primeira conferência internacional de cristais líquidos e pela fundação do Instituto de Cristais Líquidos na Universidade de Kent (Liquid Crystal Institute - KSU) nos Estados Unidos.

Wilhelm Maier e Alfred Saupe, dois físicos alemães, em 1961 formularam pela primeira vez uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido-cristalinas.

A versatilidade dos cristais líquidos faz com que a pesquisa destes materiais atinja diversas áreas da física, engenharia, e química. Induzida por suas aplicações em mostradores, a pesquisa de cristais líquidos tem crescido exponencialmente.

Neste capítulo definiremos o que é um cristal líquido, os tipos de cristais líquidos encontrados juntamente com algumas de suas aplicações e a classificação desses materiais.

4.2 Cristal Líquido

Os três estados da matéria mais conhecidos são: sólido, líquido e gasoso. Esses três estados são diferentes uns dos outros porque as moléculas nestes estados possuem diferentes graus de ordem [32].

O estado cristalino, ou sólido consiste de um arranjo rígido das moléculas, pois estas ocupam uma certa posição e orientação na rede cristalina.

Na fase isotrópica, as moléculas não possuem posição e orientação fixas. As moléculas são livres para se difundir de forma aleatória. O grau de ordem nesta fase é menor que nos sólidos. Na fase gasosa, o grau de ordem é menor do que na fase

isotrópica. A probabilidade de moléculas de uma certa região na fase gasosa possuir um arranjo e a mesma orientação de forma que se possa definir uma ordem posicional e orientacional é menor do que no estado cristalino.

Algumas substâncias, em particular materiais orgânicos, não apresentam uma simples transição entre as fases cristalina e isotrópica. Eles apresentam uma nova fase que possui propriedade mecânica e de simetria intermediária entre as fases sólida e líquida. Por esta razão, esta nova fase tem sido chamada de *crystal líquido*.

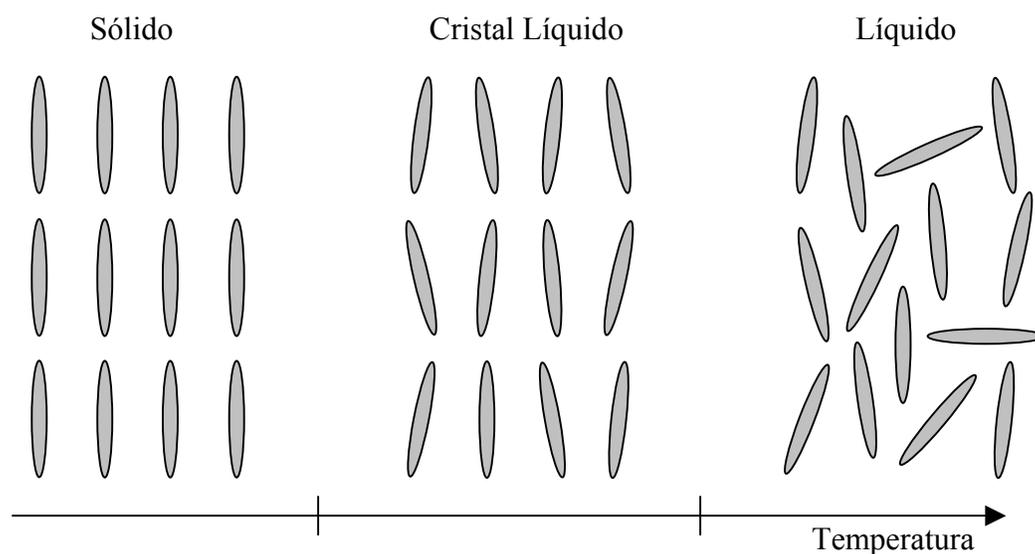


Fig. 4.1. Ilustração esquemática dos estados sólido, cristal líquido e líquido.

Como dito anteriormente, as moléculas de um sólido possuem ordem posicional e orientacional. Quando o sólido é aquecido até que atinja o estado líquido, ambos tipos de ordem são completamente destruídos. Entretanto, quando um sólido é aquecido até o estado cristal líquido, o grau de orientação presente no material é menor que nos sólidos. A Fig. 4.1 ilustra as estruturas encontradas nos sólidos, cristais líquidos e líquidos.

A direção média de orientação do eixo maior da molécula é chamada de vetor *director* (\hat{n}), podendo ser representada como uma seta como mostrado na Fig. 4.2. O ângulo θ define a direção entre o *director* e o eixo maior da molécula. Na fase isotrópica, θ varia entre 0° e 90° , representando todas as possíveis direções de um arranjo aleatório.

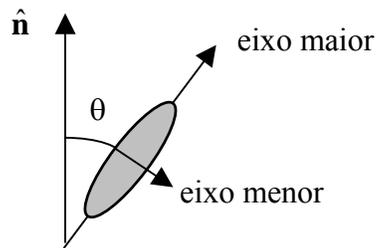


Fig. 4.2. Ilustração do ângulo entre o director \hat{n} e o eixo maior da molécula do cristal líquido.

O parâmetro de ordem S é definido para quantificar a ordem presente nos cristais líquidos, sendo dado pela seguinte equação:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (4.1)$$

Quando as moléculas do cristal líquido estão todas alinhadas temos $\theta=0$, conseqüentemente ficamos com $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, logo o valor máximo de S será 1 ($S=1$). Por outro lado, quando as moléculas estão distribuídas aleatoriamente temos o valor médio $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ conferindo o valor mínimo para S , neste caso $S=0$. O parâmetro de ordem para os cristais líquidos decresce com o aumento da temperatura, conforme o gráfico da Fig. 4.3 e os valores típicos de S encontrados variam entre 0.3 e 0.9. T_{NI} é a temperatura onde ocorre a transição do cristal líquido para a fase isotrópica.

A tendência das moléculas apontarem ao longo do *director* leva a uma condição conhecida como anisotropia. Esse termo significa que as propriedades dos materiais dependem da direção em que eles são medidos. A anisotropia nos cristais líquidos é responsável por propriedades ópticas que são vastamente exploradas pelos pesquisadores.

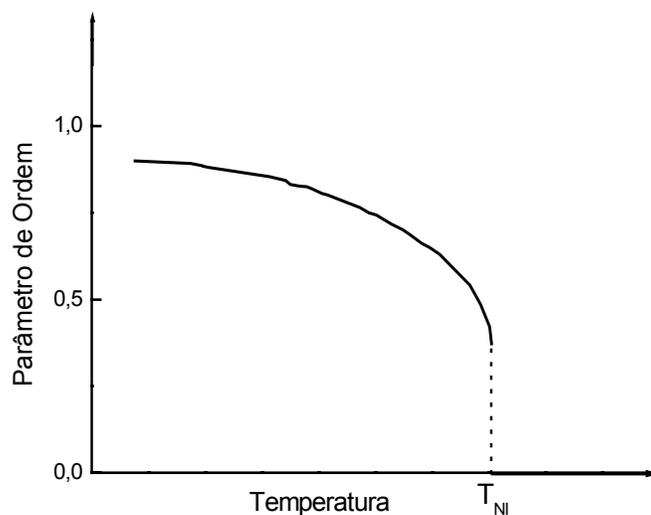


Fig. 4.3. Variação do parâmetro de ordem S com a temperatura. T_{Ni} representa a temperatura de transição para a fase isotrópica [32].

4.3 Tipos de Cristal Líquido

Em geral, existem dois tipos de cristais líquidos: os termotrópicos e os liotrópicos. As diferentes mesofases (ou mesomorfo do Grego *mesos morphe*: entre dois estados) podem ser obtidas pela variação de temperatura enquanto que as diferentes liomesofases podem ser obtidas através da variação da concentração dos componentes ou também pela variação da temperatura.

As moléculas que constituem os cristais líquidos liotrópicos são formadas por duas partes distintas: uma polar que forma a cabeça e freqüentemente iônica, e outra apolar que forma a cauda. A parte polar é atraída pela água e por isso é chamada de *hidrofílica*, enquanto a parte apolar é repelida pela água sendo então *hidrofóbica*. Diferentes fases e arranjos são formados com a variação da concentração dessas moléculas numa solução.

Neste trabalho estamos interessados nas propriedades dos cristais líquidos termotrópicos, particularmente nos cristais líquidos colestéricos. Portanto, nas seções seguintes apresentaremos algumas propriedades dos cristais líquidos termotrópicos.

4.3.1 Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são geralmente formados por moléculas alongadas (em forma de bastão) ou por moléculas discóticas (em forma de discos). As moléculas alongadas possuem uma geometria cujo eixo de simetria se orienta segundo uma direção espacial. As discóticas são em geral constituídas por um centro de anéis aromáticos adjacentes e apresentam um arranjo geométrico seguindo uma configuração colunar bidimensional, ou seja, moléculas empilhadas formando colunas.

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser constituídos por componentes puros ou a partir da mistura de várias substâncias mesogênicas, isto é, substâncias entre as fases sólida e líquida. Estas misturas modificam algumas propriedades físicas do composto como a viscosidade e a temperatura de transição de fase, com a finalidade de adequá-las a um dado uso específico.

Os cristais líquidos termotrópicos mostram uma ou mais fases adicionais no intervalo de temperatura. A classificação das mesofases para estes materiais baseada em sua simetria, foi proposta por G. Friedel em 1992 [31]. Tal classificação é dividida em três fases: nemática, esmética e colestérica.

4.4 Classificação dos Cristais Líquidos

4.4.1 Nemáticos

Na fase nemática uniaxial, as moléculas que a compõe geralmente possuem forma alongada e são caracterizadas por estarem dispostas no espaço com ordem posicional do tipo líquida isotrópica, mas apresentando uma certa ordem orientacional. Neste caso, as moléculas tendem a ficar, em média, paralelas a um eixo comum representado por um vetor unitário (*director*). A Fig. 4.4 representa a configuração geométrica das moléculas que compõem um cristal líquido na fase nemática uniaxial.

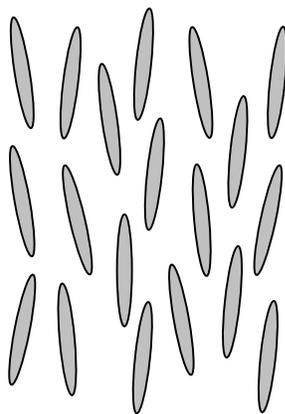


Fig. 4.4. Estrutura esquemática na fase nemática dos cristais líquidos termotrópicos.

Os cristais líquidos nemáticos são anisotrópicos com respeito as propriedades ópticas (diferentes índices de refração na direção paralela e perpendicular), viscosidade, susceptibilidade elétrica e magnética, condutividade elétrica e térmica.

4.4.2 Esméticos

A fase esmética é caracterizada por apresentar uma distribuição espacial com ordem superior à dos nemáticos e colestéricos. As moléculas são distribuídas em camadas com um espaçamento bem definido. No entanto, apesar das camadas possuírem uma grande regularidade entre si, não há uma regularidade no posicionamento das moléculas em cada camada [32]. As substâncias que apresentam a fase esmética são divididas em subfases, designadas por esméticos A, B, C, D,... seguindo a ordem cronológica de sua descoberta.

A Fig. 4.5 representa a configuração geométrica do esmético tipo A e tipo C. As moléculas dos esméticos A são posicionadas perpendicularmente à superfície. As moléculas dos esméticos C são inclinadas com respeito à normal da camada.

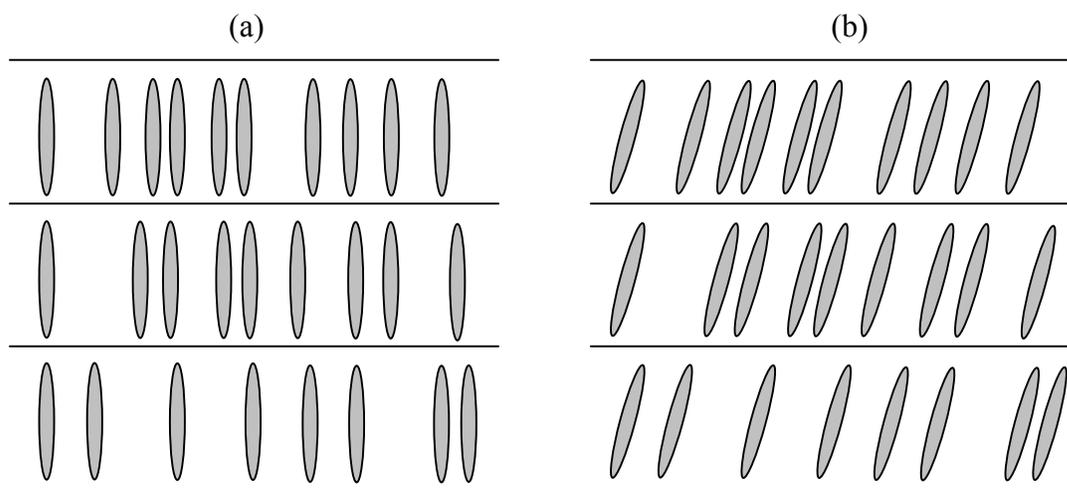


Fig. 4.5. Estrutura esquemática na fase esmética (a) tipo A e (b) tipo C.

4.4.3 Colestéricos

Os colestéricos, assim como os nemáticos, não apresentam ordem posicional de longo alcance, mas apresentam ordem orientacional. Localmente os colestéricos se assemelham aos nemáticos, a diferença é que a ordem orientacional, em um escala maior, varia seguindo uma conformação helicoidal.

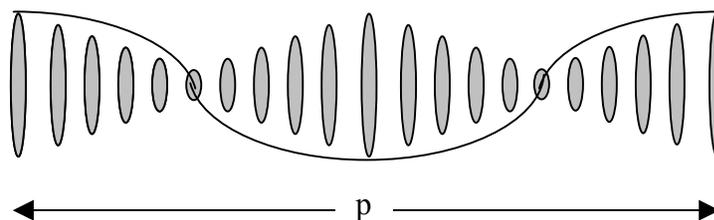


Fig. 4.6. Estrutura dos cristais líquidos colestéricos. O passo (p) da estrutura periódica é a distância de uma volta completa da hélice.

A mesofase colestérica é tipicamente composta por camadas de cristal líquido na fase nemática contendo um centro quiral que produz forças intermoleculares que favorecem o alinhamento entre moléculas com uma diferença angular entre as

camadas; isto leva a formação de uma estrutura que pode ser visualizada como um empilhamento de camadas nemáticas com o diretor \hat{n} de cada camada girando com respeito às camadas de cima e de baixo. Nesta estrutura, o eixo do director forma um padrão helicoidal contínuo. A distância entre as duas camadas que giram em 360° corresponde ao passo (p) da estrutura periódica. A Fig. 4.6 representa a configuração geométrica de um cristal líquido colestérico.

Existe uma relação entre a fase nématica e a colestérica, sendo expressa pelo fato que se um campo elétrico ou magnético for aplicado nos colestéricos, a estrutura helicoidal é desfeita dando origem a fase nemática. Por outro lado, também é possível através da interação com as superfícies de confinamento impor uma estrutura periódica aos cristais líquidos nemáticos.

A estrutura helicoidal dos colestéricos é a razão de algumas propriedades ópticas apenas encontradas nesses materiais, como por exemplo, atividade óptica e seleção através da reflexão da luz circularmente polarizada.

Neste capítulo foi feita uma apresentação geral dos cristais líquidos e suas principais estruturas. Além disso, foi introduzida a classificação dos tipos de cristais líquidos que podem ser encontrados. No capítulo seguinte serão apresentados com mais detalhes algumas propriedades dos cristais líquidos colestéricos.