

# Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação

(*Liquid crystals: A complex system of simple application*)

Ivan Helmuth Bechtold<sup>1</sup>

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil*  
Recebido em 19/4/2005; Revisado em 29/7/2005; Aceito em 23/8/2005

Neste artigo é apresentado o mundo dos cristais líquidos: o que são e como são caracterizadas as mesofases líquido-cristalinas e suas aplicações. Abordam-se as teorias fenomenológicas existentes na literatura para descrever o meio líquido-cristalino, bem como os efeitos de superfícies de contorno. Além disso, é mostrado o modo de funcionamento de um *display* de cristal líquido, onde se discutem os fenômenos físicos envolvidos. Ao final apresenta-se um roteiro para construção de um *display*, o qual pode ser utilizado para fins didáticos.

**Palavras-chave:** cristal líquido, efeitos de superfície, “display”.

In this paper is presented the world of the liquid crystals: what they are and how the liquid-crystalline mesophases are characterized and their applications. The existing phenomenological theories are discussed, as well as, the boundary surface effects. In addition, the functioning mode of a liquid crystal display is shown, where the involved physical phenomenon are discussed. At the end is presented a way to construct a display, which can be used in classes.

**Keywords:** liquid crystal, surface effects, display.

## 1. Introdução

Fluidos com propriedades de auto organização são usualmente considerados como fluidos complexos. Entre eles, podemos citar as suspensões coloidais, os ferrofluidos e os cristais líquidos (CLs). O interesse no estudo destes materiais vai desde aspectos de física básica como transições de fase, forças intermoleculares e interfaciais até as aplicações tecnológicas na indústria alimentícia, lubrificantes, cosméticos, *displays*, etc... Além disso, a interdisciplinaridade é outro aspecto importante, contemplando áreas como a física, química e biologia. Neste trabalho, vamos discutir as principais propriedades e aplicações dos CLs.

A descoberta dos CLs é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1888); ele observou que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois pontos distintos de fusão [1]. Em seus experimentos, Reinitzer observou que pelo aumento da temperatura de uma amostra sólida deste composto, ocorria uma transição para um líquido turvo, e que aumentando mais a temperatura o material transitou novamente mas, desta vez, para um líquido transparente. Na mesma época, Otto Lehmann (1889) observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [2]. Coube a Lehmann a de-

signação *cristal líquido* por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Os CLs, na verdade, são caracterizados por apresentarem um grau de ordem molecular intermediário, entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [3] (ver Fig. 1). Neste caso, o grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura.

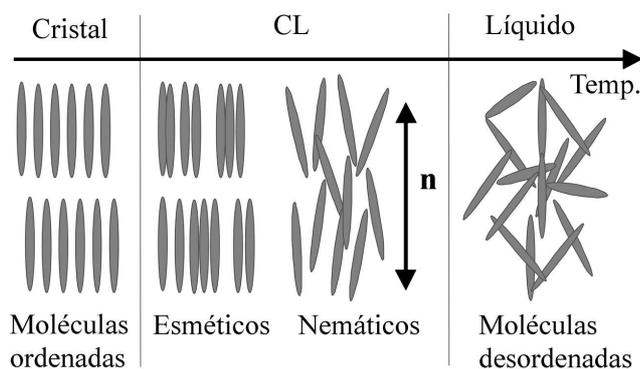


Figura 1 - Esquema ilustrativo do aparecimento das mesofases líquido-cristalinas, a variação da temperatura pode aumentar o grau de desordem.

<sup>1</sup>E-mail: bechtold@if.usp.br.

Os CLs apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes as de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados em mesofases essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. Dessa forma, as mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas de CL apresentam, através das simetrias de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade. É importante enfatizar que estas mesofases estão presentes apenas em materiais cujas moléculas ou agregados de moléculas apresentam anisotropia de forma (alongadas, achatadas, biaxiais, etc...).

## 2. Tipos de cristais líquidos

Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas se dividem em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase; os *termotrópicos* e os *liotrópicos* [4, 5].

Os CLs termotrópicos são constituídos por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas. Na Fig. 2 estão representados exemplos de uma molécula alongada típica [*p*-azoxyanisole (PAA)] e uma molécula achatada com  $R = a - C_nH_{2n+1}COO-$ . Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura, e em menor grau a pressão, daí vem o nome *termotrópicos*. A importância dos CLs termotrópicos não está apenas nos aspectos de pesquisa básica em física e química, mas também por suas aplicações tecnológicas, como na fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

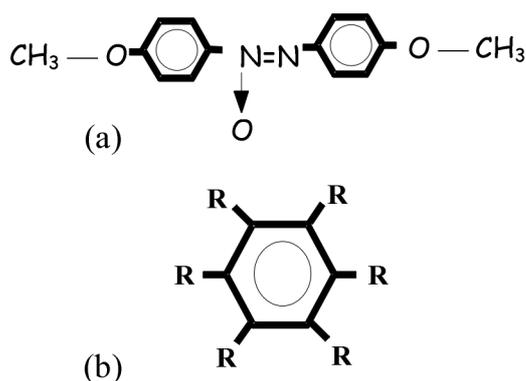


Figura 2 - Exemplos de moléculas de CLs termotrópicos. (a) molécula alongada com dimensões típicas de 20 Å x 5 Å; (b) molécula achatada ou em forma de disco.

As primeiras observações de CLs liotrópicos foram feitas em 1950 por Elliott e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente

dissolvendo-se poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Estes CLs são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. São misturas de compostos anfífilos em um solvente, em geral a água. Compostos anfífilos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é *hidrofílica*, altamente solúvel em água ou outros solventes polares; enquanto a outra parte é *hidrofóbica*, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares. (1) Alguns exemplos de grupos hidrofílicos:  $-OH$ ,  $-N(CH_3)_3Br$ ,  $-CO_2H$ ,  $-SO_3$ , etc...; (2) alguns exemplos de grupos hidrofóbicos:  $-C_nH_{2n+1}$ ,  $-C_6H_4 - C_nH_{2n+1}$ , e alguns radicais contendo longas cadeias de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos incluídos. Usualmente pode-se dizer que estas moléculas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica.

Nessas misturas liotrópicas de moléculas anfílicas, acima de uma concentração chamada concentração micelar crítica (cmc), formam-se aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, chamadas *micelas* [6]. Nas micelas, as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com a água, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente, e mesmo após o aparecimento de micelas, continuam havendo moléculas anfílicas dispersas na solução (ver Fig. 3). Se utilizarmos solventes não-polares, serão formadas as chamadas *micelas reversas*, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior.

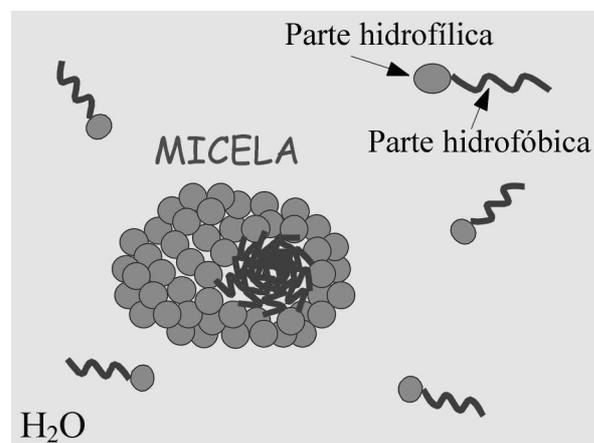


Figura 3 - Esquema ilustrativo de CLs liotrópicos, representação de moléculas anfílicas solúveis em água com formação de micelas.

Micelas não são entidades compostas por um número fixo de moléculas, tendo uma forma geométrica fixa. Elas podem ser consideradas como em equilíbrio com as moléculas anfílicas ao redor, e flutuando constantemente em tamanho e forma, em resposta a variações de temperatura. O tempo de vida médio de uma molécula anfílica numa micela é da ordem de

$10^{-5} - 10^{-3}$  s [7].

A importância destes CLs deve-se basicamente a pesquisas de cunho fundamental, onde por exemplo, investigam-se a estrutura micelar das fases liotrópicas, a termodinâmica de transições de fase, etc... Outro fator importante é o aspecto multidisciplinar em áreas como a biologia, devido à similaridade que estas fases liotrópicas têm com a membrana celular e estruturas no interior da célula [8].

Fatores como evaporação dos solventes (o que acarreta na mudança de fase), baixa anisotropia dielétrica e diamagnética e baixa birrefringência ( $\Delta n \sim 10^{-3}$ ), muitas vezes impossibilitam o uso destes CLs em aplicações tecnológicas como *displays*. Entretanto, existe um projeto pioneiro para desenvolvimento de um estetoscópio eletro-óptico, que utiliza a propriedade de birrefringência induzida mecanicamente a uma amostra de CL liotrópico na fase isotrópica [9]. Existem ainda outros exemplos como no caso de polímeros com características liotrópicas que têm aplicações na nanotecnologia, e também a possibilidade do uso de materiais liotrópicos em biossensores.

Nos CLs liotrópicos as transições de fase podem ocorrer por variações da temperatura, pressão e concentração relativa dos compostos. No entanto, recentemente observou-se que o confinamento da amostra, ou seja, diminuindo-se a espessura da amostra limitada por superfícies de contorno, proporciona transições entre as fases nemáticas que estes cristais líquidos apresentam [10, 11].

### 3. Mesofases líquido-cristalinas

A classificação das mesofases, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, foi feita em 1922 por Friedel, que propôs a divisão em três classes: *nemáticas*, *colestéricas* e *esméticas* [12]. Essa classificação foi inicialmente atribuída aos termotrópicos, visto que era o único sistema até então conhecido. Com o descobrimento dos liotrópicos, eles tiveram suas propriedades similarmente identificadas, apesar das diferenças quanto a natureza e ao processo de obtenção. Portanto, as teorias moleculares podem ser aplicadas, tanto para termotrópicos como para liotrópicos, considerando apenas as propriedades de simetria macroscópica que caracterizam as mesofases.

- **Mesofase nemática:** do ponto de vista da estrutura molecular, a mesofase nemática possui ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas se orientam em média paralelas entre si, sendo que a ordem posicional é de curto alcance. Esta ordem orientacional apenas é possível se os objetos (moléculas ou micelas) forem anisométricos, ou seja, não possuem simetria esférica.

Os CLs termotrópicos podem apresentar duas fases nemáticas uniaxiais, de acordo com a simetria da molécula utilizada: nemática uniaxial calamítica ou

cilíndrica ( $N_c$ ), no caso de uma molécula alongada; ou nemática uniaxial discótica ( $N_d$ ), no caso de uma molécula achatada (em forma de disco). Para estes CLs não foram observadas experimentalmente fases nemáticas biaxiais ( $N_{bx}$ ).

Uma particularidade dos CLs liotrópicos é que para uma dada concentração, o sistema pode apresentar fases nemáticas uniaxiais ( $N_c$  e  $N_d$ ) e biaxial  $N_{bx}$ , variando-se a temperatura. Nos sistemas liotrópicos as transições de fase são acompanhadas por variações simultâneas do ordenamento e da forma dos agregados. Entretanto, através de medidas de difração de raios-X, observou-se que as micelas apresentam aproximadamente a mesma forma biaxial nas três fases nemáticas [13, 14], ou seja, as fases diferem umas das outras basicamente pela ordem orientacional das micelas.

A fase  $N_{bx}$  é possível quando o sistema é composto por dois tipos de moléculas anfifílicas diferentes (para certas concentrações), que levam à formação de agregados moleculares biaxiais. Esses agregados podem ser representados por um objeto biaxial, como é mostrado na Fig. 4. Na fase biaxial, os agregados estão orientados em média ao longo das três direções do espaço **a**, **b** e **c**, isto é, existe uma ordem orientacional tridimensional. Nessa fase, o sistema apresenta propriedades macroscópicas anisotrópicas semelhantes a de um cristal biaxial.

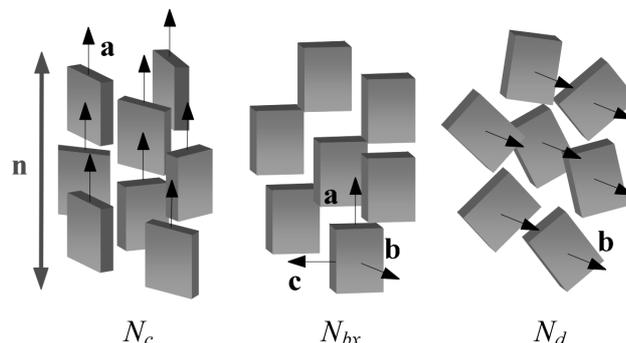


Figura 4 - Representação das mesofases nemáticas de um CL liotrópico, através das flutuações de orientação em torno do eixo de simetria, onde **n** representa o vetor diretor. As dimensões micelares típicas nos três eixos de simetria em uma solução (DeOH/KL / H<sub>2</sub>O), são: **a**  $\approx$  85 Å, **b**  $\approx$  28 Å e **c**  $\approx$  55 Å.

Quando existem flutuações de orientação em torno do eixo **a**, tem-se a fase  $N_c$ , neste caso, há apenas um eixo de simetria paralelo ao eixo **a**. A outra fase nemática uniaxial resulta de flutuações orientacionais em torno do eixo **b**, a qual é conhecida como fase  $N_d$ . As fases nemáticas uniaxiais podem ser distinguidas também pela anisotropia da susceptibilidade diamagnética ( $\chi_a$ ) que na maioria dos casos é positiva na fase  $N_c$  e negativa na fase  $N_d$ .

A direção de orientação média de um grupo de moléculas é caracterizada por um vetor unitário chamado *diretor* (**n**), o qual é considerado em todo o desenvolvimento teórico sobre os CLs, como veremos mais adiante.

• **Mesofase colestérica:** nesta mesofase a estrutura líquido-cristalina é formada por moléculas *quirais*. As moléculas quirais são caracterizadas por não possuírem simetria especular, isto é, são objetos que diferem de suas respectivas imagens especulares. A quiralidade foi descoberta por Pasteur pela separação dos enantiômeros dos cristais de tártaro de sódio-amônia. Nesta fase, o diretor  $\mathbf{n}$  segue uma estrutura helicoidal onde em cada camada existe uma ordem orientacional local ao longo de uma direção preferencial dada por  $\mathbf{n}$  (ver Fig. 5). A denominação colestérica deve-se ao colesterol, que por ser uma substância quiral apresenta fases deste tipo.

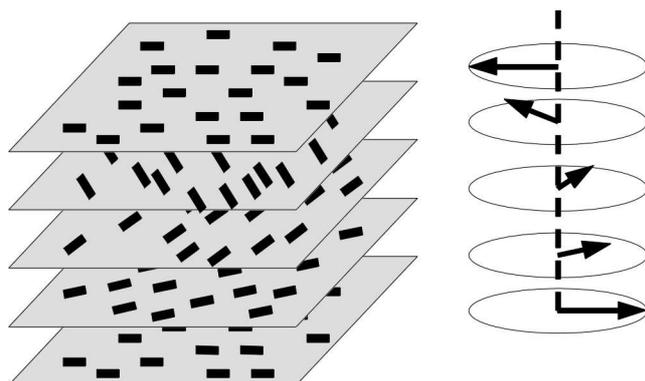


Figura 5 - Representação da mesofase colestérica.

Um fator interessante é que estas mesofases podem apresentar uma reflexão seletiva da luz; este fato está relacionado com o passo da hélice. Como o passo da hélice é muito sensível a variações da temperatura, essas substâncias têm sido utilizadas como sensores de temperatura, por apresentarem mudança de cor.

• **Mesofase esmética:** as fases esméticas são caracterizadas por apresentarem uma ordem posicional ao longo de uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas periódicas com ordem orientacional bem definida no interior das camadas, o que difere as fases esméticas entre si. Na fase *esmética A* as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal ao plano das camadas. Já na fase *esmética C*, a orientação média das moléculas está inclinada com um ângulo  $\theta$  em relação à normal. Existe ainda a fase *esmética B*, que por alguns autores é considerada como uma fase cristalina, por apresentar ordem posicional em três dimensões.

Uma fase esmética bastante interessante é formada por moléculas quirais, chamada *esmética C\**. A diferença para a fase esmética C usual, é que existe uma rotação da direção de inclinação em torno do eixo que coincide com a direção normal às camadas, mantendo fixo o ângulo  $\theta$ . A importância deve-se a observação de propriedades ferroelétricas e anti-ferroelétricas nessa mesofase [15, 16], ver Fig. 6.

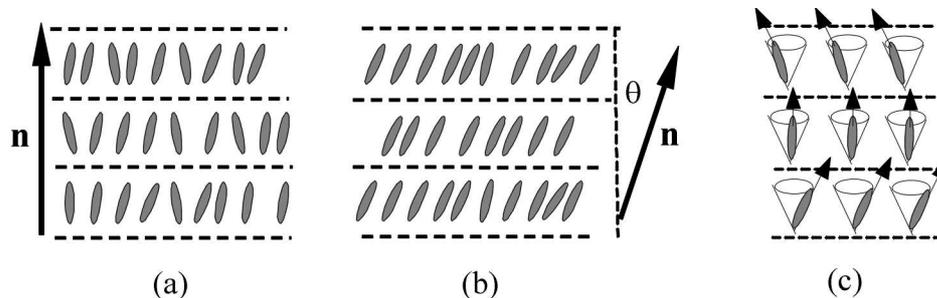


Figura 6 - Representação da mesofase esmética. (a) esmética A; (b) esmética C; (c) esmética C\*.

Nos sistemas liotrópicos, a mesofase equivalente a esmética é chamada de lamelar, onde as moléculas anfífilicas formam bicamadas intercaladas por água. Estas estruturas estão presentes em todos os seres vivos [8].

Na Fig. 7 estão apresentadas imagens típicas da textura destas mesofases, obtidas por um microscópio óptico de luz polarizada. Através desta técnica também é possível identificar estas mesofases. Algumas destas imagens foram obtidas através da página eletrônica do grupo de CLs da *Kent State University-USA* [17], onde podem ser vistas várias outras. Na Ref. [18] encontra-se uma discussão bastante interessante sobre texturas em fases líquido-cristalinas.

Além destas fases líquido-cristalinas existem muitas outras como: colunares, cúbicas, hexagonais, etc... (maiores detalhes podem ser encontrados nas Refs. [4, 5]); as recentes fases esponja que são consideradas como fases cúbicas bicontínuas desordenadas [19] e têm sido intensivamente estudadas na área farmacológica na aplicação como veículo entregador (*delivery*) de medicamentos [20]; e ainda as fases formadas pelas moléculas em forma de banana, que apesar de serem moléculas não-quirais, formam domínios macroscópicos quirais que permitem a obtenção de estados ferroelétricos com aplicação de um campo externo [21].

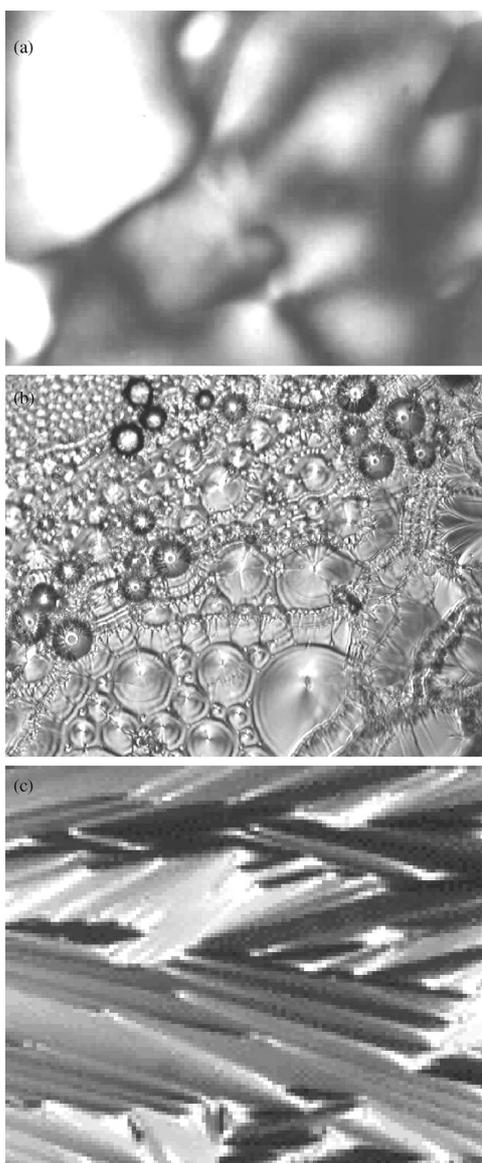


Figura 7 - Texturas líquido-cristalinas típicas, observadas em um microscópio óptico de luz polarizada. (a) nemática; (b) colestérica; (c) esmética A.

#### 4. Fundamentos teóricos

A seguir apresentaremos as idéias básicas de um modelo fenomenológico elaborado para descrever a ordem orientacional de CLs na mesofase nemática, visto que é a mesofase mais comum nas aplicações em *displays* eletro-ópticos.

A identificação de um parâmetro de ordem apropriado para CLs nemáticos pode ser feita considerando a estrutura observada e a simetria que a fase exibe [4]. Como a simetria da fase nemática é menor que a da fase líquida isotrópica, isso pode ser expresso quantitativamente, definindo-se um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na fase nemática e nulo, por questões de simetria, na fase isotrópica. Portanto, um parâmetro de ordem microscópico apropriado para determinar o

grau de ordem orientacional do nemático pode ser dado por [5]:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (1)$$

onde  $S$  é definido como uma medida do alinhamento da fase,  $\theta$  é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela da mesofase nemática faz com o diretor  $\mathbf{n}$ ,  $\langle \rangle$  representa uma média da função de distribuição  $f(\cos \theta)$  e  $P_2$  o Polinômio de Legendre de segunda ordem.

Assim, para fases nemáticas completamente ordenadas,  $S = 1$  e para fases isotrópicas desordenadas  $S = 0$ . Valores intermediários descrevem graus de ordenamento intermediários entre a fase completamente ordenada e o líquido isotrópico. Portanto,  $S$  tem sido definido, de um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser diretamente relacionado a certas quantidades físicas determinadas experimentalmente, como a susceptibilidade diamagnética  $\chi$  ou a constante dielétrica  $\varepsilon$ . Considerando como função resposta a anisotropia de susceptibilidade diamagnética  $\chi_a$ , temos para o líquido isotrópico  $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$ , onde  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  representam os três eixos cartesianos e  $\delta_{\alpha\beta}$  é o delta de Kronecker. Assim, para o líquido isotrópico a medida da susceptibilidade diamagnética nos fornece valores iguais para as três componentes.

Para a fase nemática uniaxial e considerando o eixo  $z$  paralelo ao eixo de simetria da fase, temos:

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix}, \quad (2)$$

onde  $\chi_{\perp}$ , representa a susceptibilidade perpendicular ao eixo de simetria e  $\chi_{\parallel}$  a susceptibilidade paralela. Assim,  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética para fases nemáticas uniaxiais. Quando um campo magnético é aplicado à amostra de CL, a resposta ao campo vai depender da magnitude e sinal de  $\chi_a$ . Para valores de  $\chi_a$  positivos as moléculas orientam-se paralelas ao eixo  $z$  e para valores negativos o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo  $z$  (plano  $x - y$ ).

Portanto, do ponto de vista macroscópico, um parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$ , pode ser definido em termos da função resposta susceptibilidade diamagnética, extraindo-se a parte anisotrópica de  $\chi_{\alpha\beta}$ :

$$Q_{\alpha\beta} = G(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma}). \quad (3)$$

O tensor  $Q_{\alpha\beta}$  é um tensor real, simétrico e de traço nulo. A constante de normalização  $G$  é definida convenientemente para ter  $Q_{zz} = 1$ , em um sistema completamente ordenado. Assim, com os eixos  $\alpha$  e  $\beta$  es-

colhidos convenientemente para diagonalizar o tensor, o parâmetro de ordem pode ser escrito, na sua forma mais geral, incluindo todas as possíveis simetrias da fase nemática, como:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Em um nemático ideal, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção preferencial  $\mathbf{n}(r)$ . Porém em circunstâncias reais a conformação observada não é uniforme, devido a efeitos de campos externos e de condições de contorno nas superfícies. Ocorrem então deformações ou distorções no alinhamento das moléculas, ou seja, o parâmetro de ordem  $Q_{\alpha\beta}$  varia de um ponto para outro.

Nas situações mais usuais as variações de  $Q_{\alpha\beta}$  ocorrem em distâncias maiores que as dimensões moleculares, de modo que podemos considerar o meio como um contínuo, sem descontinuidade na função  $Q_{\alpha\beta}$ . Isto significa que se introduzirmos uma distorção em uma molécula, essa distorção se propaga a distâncias muito maiores que as dimensões moleculares. Tipicamente essas distorções propagam-se até distâncias de  $1 \mu\text{m}$ , e as dimensões moleculares são da ordem de  $20 \text{ \AA}$ .

Portanto, podemos descrever o meio nemático como

um meio contínuo, sem considerar os detalhes da estrutura na escala microscópica (molecular). Para construir uma teoria elástica devemos expressar uma densidade de energia livre em termos de  $Q_{\alpha\beta}$  e de suas derivadas, e nesse procedimento utiliza-se cálculo variacional.

O estado distorcido passa a ser descrito em termos de um campo vetorial  $\mathbf{n}(r)$ , que é proporcional a  $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , e que a princípio não tem orientação preferencial no espaço, a não ser que seja imposta uma condição de contorno (superfície). No entanto, deve-se respeitar as propriedades de simetria do meio, ou seja,  $\mathbf{n}(r)$  é um vetor unitário onde os sentidos ( $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ ) são equivalentes, considerando então apenas os termos de ordem quadrática da expansão, o que resulta nos termos da forma  $(dn_\alpha/dx_\beta)^2$ . Dessa maneira, esses termos podem ser considerados como o parâmetro de distorção, onde o sistema distorcido representa um estado de energia mais alto que o estado fundamental.

Em analogia com o sistema massa-mola, associa-se a cada distorção uma constante elástica que quantifica a intensidade da distorção. Pode-se identificar três tipos básicos de deformações, chamadas de *splay*, *twist* e *bend*, às quais estão associadas as constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , respectivamente. Dessa forma, para um CL nemático uniaxial, a densidade de energia associada às distorções no diretor é dada por [22]:

$$f_d = \frac{1}{2} \left\{ K_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + K_{22} [\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}]^2 + K_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 \right\}. \quad (5)$$

Na presença de campos externos (magnéticos ou elétricos), são acrescentados a Eq. (5) termos relacionados com a contribuição destes campos para a densidade de energia, sendo  $f_m$  e  $f_e$  as densidades de energia devido ao campo magnético e ao campo elétrico, respectivamente. Estas densidades de energia contribuem com sinal negativo, pois tendem a diminuir a energia do sistema, pelo fato dos campos externos produzirem o alinhamento do diretor no meio.

$$f_m = -\chi_a [\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}]^2, \quad (6)$$

$$f_e = -\frac{1}{4\pi} \Delta\varepsilon [\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}]^2. \quad (7)$$

Dessa forma, a densidade de energia do sistema, na presença de campos externos é escrita como:

$$f = f_d + f_m + f_e, \quad (8)$$

e a energia livre será dada por:

$$F = \int_{vol} f dv. \quad (9)$$

As Eqs. (8) e (9) representam as equações fundamentais da *teoria elástica do contínuo para cristais líquidos* [4, 5].

## 5. Efeitos de superfícies de contorno

Em experimentos relacionados com física básica, bem como nas aplicações tecnológicas, os CLs são geralmente confinados entre placas planas de vidro. Estas superfícies de contorno introduzem uma quebra na simetria translacional das moléculas, alterando a configuração do diretor próximo da superfície. Dependendo da intensidade da interação, esta ordem orientacional imposta pela superfície pode propagar-se para o volume proporcionando a orientação da amostra como um todo. Em geral, estas interações na superfície são bastante complexas e não são completamente entendidas [23].

Neste sentido, motivado pelas aplicações tecnológicas, alguns métodos de tratamentos de superfície têm sido empregados para obter o alinhamento da amostra de CL, como por exemplo: esfregamento de superfícies poliméricas, deposição oblíqua de surfactantes como o monóxido de Silício (SiO) [24], etc... Um bom desempenho dos dispositivos eletro-ópticos de CL depende essencialmente da interação do CL com a superfície de contorno [25]. É comumente aceito que a orientação molecular do CL pode depender de dois fatores distintos: i) interações físico-químicas, como:

ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou interações dipolo-dipolo entre o CL e as moléculas do substrato [26, 27]; e ii) interações elásticas devido à forma geométrica da superfície [28]. Na maioria dos casos, ambas as interações estão simultaneamente presentes na superfície, sendo assim, a orientação induzida ao CL resulta da contribuição destas interações [29].

A grandeza que caracteriza a interação do CL com a superfície é chamada de *energia de ancoramento*. As propriedades de ancoramento em CLs termotrópicos têm sido amplamente estudadas devido ao interesse tecnológico [30, 31, 23]. Devido à dificuldade de uma descrição microscópica, em geral as descrições teóricas são usualmente baseadas (por aproximações fenomenológicas) em propriedades macroscópicas, onde as interações superficiais são relacionadas a uma energia superficial anisotrópica  $f_s$ . A expressão mais simples para  $f_s$  foi proposta por Rapini e Papoular [32]:

$$f_s = -(W/2)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2, \quad (10)$$

onde  $W$  é definido como a intensidade da energia de ancoramento e  $\mathbf{n}_0$  é chamado de “eixo fácil”, o qual corresponde à direção preferencial de alinhamento do CL imposta pela superfície de contorno. A forma da expressão mostra se tratar de uma energia elástica que considera as distorções entre  $\mathbf{n}_0$  e  $\mathbf{n}$  (direção de alinhamento adotada pelo CL). Valores típicos de  $W$  para CLs termotrópicos estão entre  $10^{-6} \text{ J/m}^2 - 10^{-4} \text{ J/m}^2$ . Apesar de alguns autores questionarem a validade da expressão para  $f_s$ , existe uma boa concordância com dados experimentais [33].

Portanto, para se obter a descrição completa do meio líquido-cristalino na presença de superfícies de contorno, a energia livre total do sistema ( $F_T$ ) é escrita como a soma das contribuições devido ao volume, que tem a expressão dada pelas Eqs. (8) e (9), e a integral de superfície da Eq. (10):

$$F_T = \int_{vol} f dv + \int_s f_s ds, \quad (11)$$

sendo que os estados de equilíbrio do sistema são determinados a partir da minimização de  $F_T$ , utilizando as condições de contorno apropriadas.

Métodos alternativos de alinhamento de CLs termotrópicos têm sido investigados como forma de tentar substituir os métodos convencionais (como o esfregamento de superfícies poliméricas), utilizados pela indústria de dispositivos eletro-ópticos. O método de esfregamento<sup>2</sup>, apesar de ainda ser um dos mais utilizados devido à sua simplicidade, pode depositar partículas e criar cargas na superfície, as quais podem introduzir defeitos orientacionais no CL, prejudicando o bom desempenho dos dispositivos [34]. Entre os métodos alternativos, a utilização de polímeros foto-sensíveis com azo-corantes atraiu a atenção da comu-

nidade científica por ser um processo “limpo” (sem interação mecânica com o substrato) e reversível, onde parâmetros importantes como a energia de ancoramento podem ser facilmente controlados. Com estes materiais, encontram-se vários estudos na literatura de utilização de grades de relevo [35, 36] e fotoalinhamento [37].

No caso dos CLs liotrópicos, uma descrição qualitativa da estrutura superficial pode ser obtida em analogia com o sistema termotrópico. Em contato com a superfície de contorno, as moléculas anfífilas formam bicamadas lamelares, onde existem evidências experimentais que esta estrutura lamelar não é contínua, mas consiste de ilhas anfífilas rodeadas de água [38]. Inicialmente, acreditava-se que esta estrutura lamelar blindava os efeitos de superfície, e portanto variações nos tratamentos de superfície não deveriam acarretar em mudanças no comportamento do volume da amostra. Entretanto, verificou-se experimentalmente o contrário, as variações nos tratamentos interferem nas propriedades do volume (principalmente para pequenas espessuras da amostra liotrópica  $\approx 10 \mu\text{m}$ ), além de influenciarem na energia de ancoramento deste sistema [39].

As propriedades de ancoramento dos CLs liotrópicos são bastante diferentes dos CLs termotrópicos. Observou-se que é possível reorientar a camada superficial de um CL liotrópico sob a ação de um campo magnético externo, e que esse processo pode ser reversível ou não, dependendo da intensidade do campo aplicado e da espessura da amostra [39, 40, 41]. Utilizando uma descrição fenomenológica onde a energia superficial foi assumida como sendo descrita pela Eq. (10), determinou-se experimentalmente que a intensidade da energia de ancoramento ( $W$ ) é da ordem de  $10^{-6} \text{ J/m}^2$ , o que representa uma energia fraca. Maiores detalhes sobre os efeitos de superfície nos CLs liotrópicos podem ser obtidos na Ref. [42].

## 6. Construção de um display de CL

Nesta seção, será apresentado o funcionamento de um mostrador de CL (*display*), onde discutiremos os aspectos importantes destes dispositivos. Além disso, no final descreve-se os materiais necessários e o processo de construção. O sistema que apresentaremos é uma versão mais simples que é empregado pela indústria na fabricação de mostradores de CL com tempo de resposta mais lento, como por exemplo aqueles utilizados em calculadoras e relógios digitais, onde utiliza-se um CL nemático. Em geral, em telas mais sofisticadas (como de computadores) são utilizados modelos baseados em fases que respondem mais rápido, como as esméticas.

Na parte superior da Fig. 8 apresentamos um pro-

<sup>2</sup>O método de esfregamento será explicado mais adiante, na parte relacionada a construção de um *display*.

tótipo construído no laboratório para demonstrar a simplicidade do sistema, a imagem é uma fotografia de uma projeção com um retroprojetor. Do lado esquerdo [Fig. 8(a)] observa-se transmissão de luz na parte ativa

do dispositivo quando o contato entre os polos da bateria está aberto; quando o contato é fechado [Fig. 8(b)] observa-se que a passagem de luz é bloqueada. A parte ativa do dispositivo é uma região de  $\approx 1,0 \text{ cm}^2$ .

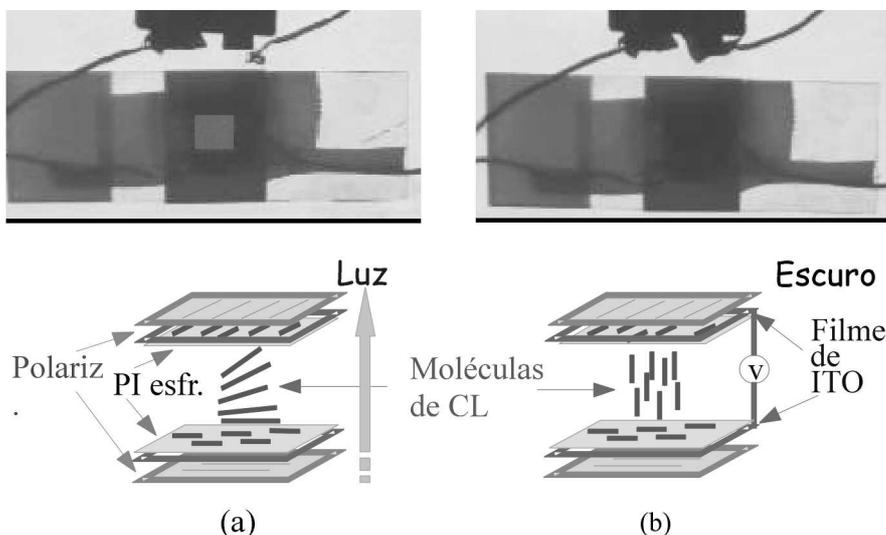


Figura 8 - Funcionamento de um *display* de CL. (a) condição em que existe transmitância de luz; (b) condição em que a passagem de luz é bloqueada.

Para entender o funcionamento deste dispositivo observe agora a parte inferior da Fig. 8. Na condição inicial, a orientação induzida ao CL devido ao tratamento de superfície da lâmina inferior se propaga pelo volume da amostra em formato de hélice (esta torção é chamada tipo *twist*) até atingir a orientação induzida pela lâmina superior. Isto acontece porque a condição imposta por cada uma das superfícies de contorno é mantida (o que chamamos de ancoramento forte), enquanto que a interação de longo alcance entre as moléculas no volume produz a torção. Portanto, a luz que penetra na superfície inferior com polarização linear paralela ao tratamento de superfície, segue a direção do eixo óptico do CL e sai na outra extremidade (superfície superior), ver Fig. 8(a). No entanto, ao se aplicar uma diferença de potencial entre as lâminas, como as moléculas de CL são polares, elas tendem a se alinhar na direção do campo elétrico (perpendicularmente à superfície de contorno). Assim, o eixo óptico do CL não altera a direção de propagação da luz introduzida pelo primeiro polarizador (na parte inferior do dispositivo), a qual está cruzada em relação ao segundo polarizador (na parte superior do dispositivo), impedindo a passagem de luz [Fig. 8(b)].

Para entender fisicamente o que acontece na Fig. 8(a), imagine a amostra de CL dividida em pequenas camadas de espessura infinitesimal (da superfície inferior até a superior), entre as quais a direção de alinhamento das moléculas varia continuamente entre

os planos das camadas. Como o CL é birrefringente, as componentes do campo elétrico que se propagam paralela e perpendicularmente à direção de orientação das moléculas são projetadas de uma camada para outra praticamente sem perda de intensidade (mas podendo intruzir uma pequena defasagem), sendo transmitidas pelo polarizador situado na parte superior. Quando as moléculas estão orientadas perpendicularmente às camadas, o índice de refração é o mesmo no plano das camadas e portanto a direção de polarização não se altera, e a transmissão de luz é bloqueada pelo segundo polarizador.

Os materiais necessários e procedimentos para construção deste dispositivo estão listados a seguir:

- Duas lâminas de vidro com recobrimento de ITO - *Indium Thin Oxide* (um material transparente condutor que permite aplicação de tensão entre as lâminas), o tamanho das lâminas depende da região ativa desejada, mas sugere-se algo em torno de  $1,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$ . Essas lâminas devem ser previamente lavadas com detergente, álcool e água destilada em séries de 30 min cada numa cuba a ultrassom, e depois postas para secar durante 1 h em uma estufa a  $\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Obs: para obter estas lâminas uma sugestão seria entrar em contato com o Centro de Pesquisas Renato Archer (CenPRA), o qual desenvolve pesquisas em dispositivos de CL, ver na página eletrônica: <http://www.cenpra.gov.br>;

- Solução de poli(imida) (PI) ou álcool polivinílico (PVA) para deposição de um filme polimérico sobre o

lado da lâmina que contém o ITO. O PI e o PVA devem ser dissolvidos numa concentração de 2% (massa) em *1-methyl-2-pyrrodine* (NMP) e água, respectivamente. Para obter um filme bem homogêneo de  $\approx 200$  nm de espessura, a deposição é feita via *spin-coating* a 3.000 rpm durante 30 s, depois o filme é colocado numa estufa durante 1 h a  $\approx 80$  °C para evaporação do solvente. Existe um método alternativo de obtenção de um filme polimérico para quem não tem acesso a este equipamento (chamado de *casting*), que consiste em depositar uma gota da solução sobre a lâmina (de forma que cubra toda a área da lâmina), deixando evaporar o solvente a temperatura ambiente. Neste caso, recomenda-se a utilização do PVA para o qual o solvente é a água, pois dessa forma a evaporação é mais lenta e o filme fica mais homogêneo;

- Um pedaço de veludo para efetuar o processo de esfregamento do polímero. Esse processo consiste do deslizamento do veludo (que pode ser envolvido em um cilindro) levemente pressionado sobre o filme polimérico numa dada direção; aconselha-se de 3 a 5 passadas sobre o filme. Com isso, induz-se uma direção preferencial de alinhamento ao CL na direção de esfregamento com uma energia de ancoramento bastante intensa;

- Espaçadores de *mylar* ou papel celofane com 10-20  $\mu\text{m}$  de espessura, para fixar a separação entre as lâminas onde será inserido o CL (é importante que a espessura não ultrapasse esse valor). A cela é preparada sobrepondo-se as lâminas com os tratamentos de superfície no lado interno e as direções de esfregamento cruzadas entre si, colocando-se duas tiras do espaçador em duas das laterais e coladas com cola *Araudite*, deixando as outras duas extremidades abertas para inserção do CL. Obs: é interessante deixar um *gap* para soldar os fios do contato elétrico (ver Fig. 9);

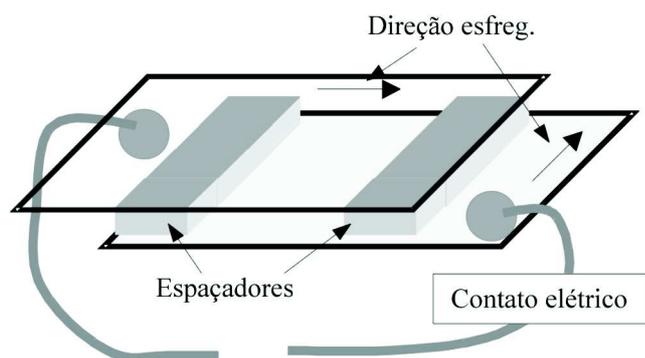


Figura 9 - Esquema de montagem da cela de CL.

- Bateria de 9 V para aplicar a tensão entre as lâminas. Também são necessários dois pedaços de fio, onde uma das extremidades de cada pedaço pode ser soldada sobre o recobrimento de ITO em cada uma das lâminas de vidro (antes da inserção do CL), como mostrado na Fig. 9;

- CL termotrópico [*4-pentyl-4'-cyanobiphenyl*] co-

nhecido como 5CB ou K15, também pode ser usado o CL E7, ambos podem ser obtidos da Merck. O CL é inserido por efeito de capilaridade depois de preparada a cela. Vale lembrar que a quantidade necessária para construir um dispositivo é ínfima; uma pequena gota é suficiente para preencher a cela;

- Dois pedaços de polaróide do mesmo tamanho das lâminas de vidro. Estes polaróides são polarizadores lineares de baixo custo e de fácil aquisição. Eles devem ser fixados sobre a cela (pode ser com fita durex) com os eixos ópticos paralelos a direção de esfregamento em cada uma das lâminas (ver Fig. 8).

Feito isso está pronto o *display*, que é comumente chamado de *cela nemática torcida*. Com um simples toque entre os dois polos da bateria observa-se a transição de um estado claro onde existe transmissão da luz, para um estado escuro (como apresentado na Fig. 8).

Como pode ser visto, o funcionamento de um *display* é bastante simples e os fenômenos envolvidos são de fácil compreensão. Por outro lado, pode-se imaginar que para a construção de uma tela de CL as coisas não são tão simples assim, pois cada ponto luminoso (*pixel*) consiste de um dispositivo como o apresentado aqui. Dessa forma, o problema básico passa a ser de microeletrônica, para direcionar as tensões elétricas nos pontos específicos que devem permitir ou não a passagem de luz. Os mostradores coloridos em geral são construídos dividindo-se cada *pixel* em três partes *sub-pixels*, utilizando filtros com as cores vermelho, azul e verde. Portanto, a cor final transmitida pelo *pixel* deve-se ao agrupamento da intensidade das cores individuais. Maiores detalhes sobre telas de CL podem ser encontrados nas Refs. [43].

## 7. Comentários finais

O objetivo deste trabalho foi dar uma visão geral sobre os cristais líquidos, onde foram apresentadas as duas classes existentes: termotrópicos e liotrópicos. Classificamos as mesofases líquido-cristalinas e apresentamos as suas aplicações, enfatizando as diferenças entre elas. Desenvolvemos um roteiro para entender os modelos teóricos existentes na literatura para descrever o meio líquido-cristalino, os quais foram obtidos fenomenologicamente. Os efeitos de superfície sobre uma amostra de cristal líquido também foram apresentados, e como vimos através do funcionamento de um *display*, esses efeitos são essenciais nas aplicações tecnológicas, o que explica o fato de vários pesquisadores no mundo inteiro investigarem esse tema. Por fim, demonstramos como pode ser construído um *display* de cristal líquido, onde discutimos a simplicidade deste sistema e os fenômenos físicos envolvidos. Além disso, esse aparato pode ser utilizado como ferramenta didática em aulas laboratoriais de óptica para discutir efeitos de polarização, birrefringência e interação de campos elétricos com a

matéria.

## Agradecimentos

À Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira e ao Prof. Dr. Jean-Jacques Bonvent pelas discussões e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

## Referências

- [1] F. Reinitzer, *Mh. Chem.* **9**, 421, (1888).
- [2] O. Lehmann, *Z.Phys.Chem.* **4**, 462, (1889).
- [3] G.W. Gray and P.A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (Ellis Horwood Limited, New York, 1974), v. 1.
- [4] E.B. Priestley, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, 1979).
- [5] P.G. de Gennes and J. Prost *The Physics of the Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1993), 2nd ed.
- [6] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1980).
- [7] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, University of California, 1991), 2nd ed.
- [8] G.H. Brown and J.J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures* (Academic Press, N. York, 1979).
- [9] P.R.G. Fernandes and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* **56**, 6185 (1997).
- [10] I.H. Bechtold, J.J. Bonvent and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **65**, 011704 (2001).
- [11] I.H. Bechtold, S.L. Gómez, J.J. Bonvent, E.A. Oliveira, J. Hohlfeld and Th. Raising, *Phys. Rev. E* **69**, 061707 (2004).
- [12] G. Friedel, *Ann. de Physique* **18**, 273 (1922).
- [13] A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut, and L. Liébert, *J. Phys. Lett.* **46**, L-499 (1985).
- [14] A.M. Figueiredo Neto, A.M. Levelut, L. Liébert and Y. Galerne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **129**, 191 (1985).
- [15] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. Lett.* **36**, L69 (1975).
- [16] R.B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 33 (1977).
- [17] Página eletrônica do grupo de cristais líquidos, Kent State University: <http://www.lci.kent.edu/polmicpic.html>
- [18] Petter J. Collings and Michael Hird, *Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics* (Taylor & Francis Ltda., London, 1997).
- [19] G. Porte, M. Delsati, I. Billard, M. Skouri, J. Appel, J. Marnigan and F. Debeauvais, *J. Phys. II* **1**, 1101 (1991); G. Porte, *J. Phys., Condens. Matter* **4**, 8649 (1992).
- [20] K. Alfons and S. Engstrom, *J. Pharmac. Sci.* **87**, 1527 (1998); J. Drummond and C. Fong, *Curr. Opin. Coll & Interf. Sci.* **4**, 449 (2000).
- [21] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996); G. Heppke and D. Moro, *Science* **279**, 1872 (1998).
- [22] F.C. Frank, *Faraday Soc. Disc.* **25**, 19 (1958).
- [23] B. Jerome, *Rep. prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
- [24] J.L. Janning, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 173 (1972).
- [25] J. Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78** (Suppl. 1), 1 (1982).
- [26] H. Matsuda, D.S. Seo, N. Yoshida, K. Fushibayashi, S. Kobayashi and Y. Yabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **264**, 23 (1995).
- [27] P. Chaudhari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S.C.A. Lien, A. Callegari, G. Hougham, N.D. Lang, P.S. Andry, R. John, K.H. Yang, M.H. Lu, C. Cai, J. Speidell, S. Purushothaman, J. Ritsko, M. Samant, J. Stohr, Y. Nakagawa, Y. Katoh, Y. Saitoh, K. Sakai, H. Satoh, S. Odahara, H. Nakano, J. Nakagaki and Y. Shiota, *Nat.* **411**, 56 (2001).
- [28] D.W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- [29] G.N. Taylor, F.J. Kahn, and H. Schonhorn, *Proceedings of the IEEE* **61**, 823 (1973).
- [30] R.K. Horn, and J.N. Israelachvili, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 192 (1980).
- [31] P. Pieranski and B. Jérôme, *Phys. Rev. A* **40**, 317 (1989).
- [32] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. Colloq.* **30**, C4-54 (1964).
- [33] G. Barbero and G. Durand, *J. Phys. Colloq.* **47**, 2129 (1986).
- [34] I.H. Bechtold, M.P. de Santo, J.J. Bonvent, E.A. Oliveira, R. Barberi and Th. Rasing, *Liq. Cryst.* **30**, 591 (2003).
- [35] C.J. Newsome, M. O'Neill, R.J. Farley and G.P. Bryan-Brown, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2078 (1998).
- [36] Mu-Hyun Kim, Jong-Duk Kim, T. Fukuda and H. Matsuda, *Liq. Cryst.* **27**, 1633 (2000).
- [37] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **100**, 1847 (2000).
- [38] M.C. Holmes and J. Charvolin, *J. Phys. Chem.* **88**, 810 (1984).
- [39] I.H. Bechtold, M.L. Vega, J.J. Bonvent and E.A. Oliveira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **391**, 95 (2003).
- [40] E.A. Oliveira, A.M. Figueiredo Neto and G. Durand, *Phys. Rev. A* **44**, R825 (1991).
- [41] R.F. Turchiello and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **54**, 1618 (1996).
- [42] Elisabeth A. Oliveira, *Braz. J. Phys.* **28**, 339 (1998).
- [43] J.D. Margerum and L.J. Miller, *J. Coll. Interf. Sci.* **58**, 559 (1977); L.E. Tannas Jr., *Physics Today* **45**, 52 (1992).