

CRISTAIS LÍQUIDOS

N.MARRANGHELLO E F.DAMIANI

SIC/DEE/FEC/UNICAMP

Rua Delfino Cintra, 484 ap.32

Fone : (0192) 39.1395

SUMÁRIO

Neste artigo é feita uma breve revisão histórica sobre os cristais líquidos. A seguir é apresentada uma classificação dos mesmos bem como são analisadas suas propriedades fundamentais com o objetivo de utilizar estes conceitos para o estudo do acionamento de visores de cristal líquido.

CRISTAIS LÍQUIDOS, VISORES, ACIONAMENTO

1. INTRODUÇÃO

Este é um artigo sobre o trabalho de tese, de N.Marranghello, que se está desenvolvendo na UNICAMP. O objetivo deste trabalho é projetar um circuito para o acionamento de visores de cristal líquido (VCL).

Necessita-se de um prévio conhecimento sobre os cristais líquidos (CL) e os VCL para o projeto em questão e a bibliografia sobre o assunto, em português, é bastante carente.

Portanto, um artigo com a história dos VCL e as principais características dos CL pode se tornar uma contribuição interessante para esta área que está em fase de desenvolvimento no Brasil.

2. UM POUCO DE HISTÓRIA

No universo pode-se encontrar substâncias em três estados diferentes que são: o sólido, o líquido e o gasoso. Ao se aquecer um sólido cristalino até seu ponto de fusão este se transforma num líquido isotrópico.

Contudo, há aproximadamente cem anos atrás o cientista alemão Frederik Reinitzer, ao estudar o colesterol encontrado em raízes de cenoura, observou um comportamento anormal destas substâncias.

Ao aprofundar seus estudos Reinitzer observou que estas substâncias apresentavam dois pontos de fusão [1]: o primeiro onde se transformava de um sólido cristalino num líquido esbranquiçado e o segundo onde este líquido se tornava isotrópico.

Constatando que a opacidade destas substâncias não se devia a impurezas, Reinitzer solicitou a seu colega O. Lehmann que analisasse suas amostras.

Em 1889 Lehmann publicou um artigo onde constata a birrefringência da fase não isotrópica e chamou-a de fase líquido cristalina.

Nos anos seguintes vários autores contestaram a descoberta de Reinitzer alegando que os CL não passavam de suspensões ou de emulsões. Tais contestações só terminaram quando, em 1905, um grupo de estudantes liderados pelo Prof. R. Schenk descartou as hipóteses contrárias aos CL.

Uma vez comprovada a existência dos CL iniciaram-se estudos físico-químicos para a determinação das substâncias que apresentavam a fase líquido cristalina e de suas características.

Como marco inicial deste período, que durou aproximadamente 60 anos, pode-se citar um trabalho divulgado por D. Vorlaender em 1908 onde estão caracterizados mais de 200 compostos que apresentam a fase líquido cristalina.

Os trabalhos mais importantes deste período talvez tenham sido o de M.G. Friedel [2], publicado em 1922, onde ele estuda detalhadamente as fases líquido cristalinas e o de W. Maier e A. Saupe [3], entre 1958 e 1960, onde eles desenvolvem uma teoria molecular sobre os CL nemáticos, que é a classe de CL mais utilizada atualmente em VCL.

Em fins da década de 50 um grupo de cientistas americanos começou a estudar os CL à procura de aplicações práticas para suas propriedades ópticas [4]. Em 1968 outro grupo de americanos, formado por G.H. Heilmeyer, L.A. Zannoni e L.A. Barton, publicou um artigo [5] onde sugeriam um novo efeito eletro-óptico encontrado em CL nemáticos a que eles denominaram de espalhamento dinâmico (ED) e que serviria para a utilização destas subs-

tâncias em visores alfanuméricos.

Problemas como a necessidade de operação em altas temperaturas, o pequeno ângulo de visão e o curto tempo de vida dos VCL-ED motivaram mais pesquisas sobre o assunto.

Em 1971 um grupo de cientistas suíços propunha o VCL-NT (nemático de torção) que, por serem dispositivos de efeito de campo (os VCL-ED não eram) e por utilizarem CL mais estáveis suplantaram a maioria dos problemas de seus antecessores [4,6].

Em 1973 Gray, Harrison e Nash descobriram uma família de CL que era altamente estável e cujos elementos podiam ser misturados para a obtenção de faixas de temperatura de operação bem mais amplas; estas misturas são utilizadas até hoje [6].

Atualmente, na busca de visores multicoloridos, os fabricantes estão tentando desenvolver uma idéia que surgiu na mesma época do espalhamento dinâmico e que foi praticamente abandonada devido a sérias limitações tecnológicas daquele tempo aliadas a inconveniências econômico-comerciais [4].

A idéia consiste em adicionar a um CL, dito hospedeiro, uma pequena porcentagem de um corante pleocrômico, dito hospedado ("guest-host" - GH).

O alinhamento paralelo dos eixos longitudinais das moléculas do hospedado com os do hospedeiro, possibilita a orientação daquele por um campo aplicado a este [6].

Além de possibilitarem visores multicoloridos os VCL-GH oferecem um ângulo de visão mais amplo e dispensam o uso dos polarizadores necessários aos VCL-NT [4].

3. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os CL não são, ao contrário do que possa parecer, um quarto estado da matéria. Na realidade os CL são, na sua maioria, compostos orgânicos que apresentam uma fase intermediária entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico.

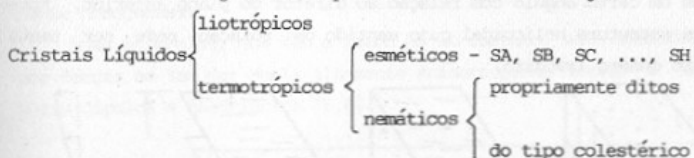
Os CL podem ser classificados em liotrópicos ou termotrópicos, conforme sua origem [7,8,9].

Os CL liotrópicos são sistemas de dois ou mais componentes formados pela solução de compostos anfifílicos em solventes polares. Os compostos anfifílicos caracterizam-se por terem, numa mesma molécula, dois grupos com propriedades de solubilidade bem distintas. Este tipo de CL é mais importante do ponto de vista biológico. Por este motivo foge ao escopo

deste artigo.

Os CL termotrópicos são obtidos, em geral, pela fusão de certos compostos orgânicos que, numa determinada faixa de temperatura, apresentam uma fase com organização molecular relativa; após o que transformam-se num líquido isotrópico. Atualmente este tipo de CL é de grande interesse em aplicações como sensores de temperatura e de pressão, visores, etc.

De acordo com o grau de organização de suas moléculas os CL termotrópicos podem ser classificados em nemáticos ou esméticos. Aparentemente há uma certa dúvida quanto à existência de uma terceira classe que seria a dos colestéricos mas, ao que tudo indica [2,9], a tendência é classificá-los como um caso particular dos nemáticos. Já os esméticos podem ser divididos em oito sub-classes designadas pelas letras A até H. O esquema abaixo dá uma visão geral mais precisa desta classificação.



As moléculas dos CL são oblongas. A orientação de uma molécula de CL pode ser descrita por um vetor diretor ($\vec{n}$) paralelo ao seu eixo de simetria. Com isto é possível descrever a orientação preferencial de um conjunto de moléculas de CL através da orientação média dos diretores de cada molécula do conjunto [6,8,9].

Os CL esméticos (fig.1-a) tem seu nome derivado da palavra grega $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ que significa sabão [2]. Apenas as subclasses SA, SB e SC (das oito apresentadas pelos CL esméticos) foram devidamente caracterizadas [7].

Na estrutura dos CL esméticos identificam-se camadas; na subclasse SA estas camadas tem a espessura aproximadamente igual ao tamanho de uma molécula enquanto na SC esta espessura é consideravelmente menor. A subclasse SA é opticamente uniaxial e a SC é biaxial. Estes fatos levam a crer que na subclasse SA o diretor é paralelo com a normal à superfície do CL enquanto na SC este vetor forma ângulos de até 45° com esta normal [7,9].

As camadas das subclasses SA e SC são individualmente fluidas podendo ocorrer difusão entre tais camadas. Já as moléculas da subclasse SB apresentam uma certa organização dentro das camadas comportando-se mais como um cristal plástico [7]. Devido à sua estrutura em camadas os CL esméticos apresentam uma viscosidade relativamente alta [2,7].

Os CL nemáticos (fig. 1-b) tem seu nome derivado da palavra grega *vñua* que significa fio, fibra. Nestes CL não é possível a identificação de camadas de moléculas como no caso anterior. Todavia, as moléculas dos CL nemáticos tendem a se alinhar numa direção preferencial ($\vec{n}$). Como a organização das moléculas dos CL esméticos é mais rígida que a dos nemáticos estes são bem menos viscosos (mais fluidos) do que aqueles.

Esta classe pode ser dividida em nemáticos propriamente ditos (fig. 1-b) e nemáticos do tipo colestérico (fig. 1-c) que neste artigo serão tratados por nemáticos e colestéricos, respectivamente.

Os primeiros CL colestéricos observados foram ésteres de colesterol, de onde originou-se seu nome. A diferença destes CL para os nemáticos reside no fato de que se forem definidos planos de referência em sua estrutura (fig. 1-c) notar-se-á que o diretor em cada um destes planos é deslocado de um certo ângulo com relação ao diretor do plano anterior, formando uma estrutura helicoidal cujo sentido de rotação pode ser tanto dextrógiro quanto levógiro.

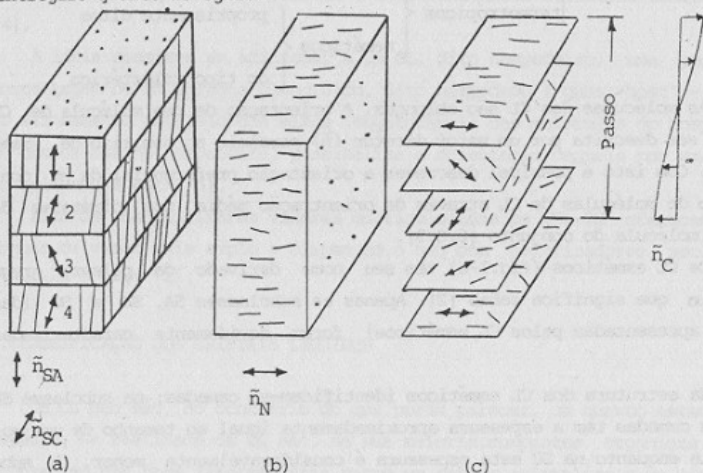
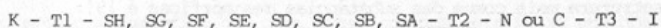


Figura 1-Tipos de Cristais Líquidos: (a) Esméticos; (b) Nemáticos; (c) Colestéricos. Considerando apenas as camadas 1 a 3 da fig. a tem-se a subclasse esmética A e as camadas 2 a 4 a esmética C.

Uma mesma substância pode apresentar tanto a fase nemática quanto a esmética. Contudo, uma mesma substância só pode apresentar uma das fases nemática ou colestérica [2,8]. A ordem normal de ocorrência destas mesofases pode ser resumida no esquema abaixo onde: $T_1 < T_2 < T_3$ são as temperaturas de mudança de fase; K representa um sólido cristalino; I um líquido isotrópico; e S, N e C os CL esméticos, nemáticos e colestéricos,

respectivamente. Em alguns CL esta ordem pode ser alterada sendo este comportamento dito reentrante [8].



4. PROPRIEDADES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

As substâncias mesomórficas, como também são conhecidos os CL, são sempre anisotrópicas. Esta anisotropia manifesta-se por uma birrefringência, isto é, devido à complexidade da estrutura dos CL tem-se variações rápidas da orientação óptica de um ponto a outro da substância o que causa, a olho nú, a aparência turva da mesma [2]. No entanto, olhados ao microscópio, os CL são perfeitamente límpidos observando-se zonas ópticamente homogêneas.

Suas moléculas, que tem a forma de um charuto, são mantidas juntas por forças de Van der Waals altamente anisotrópicas devido a interações entre dipolos e quadripolos [6,8].

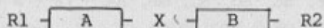
TABELA I	
GRUPOS DE UNIÃO (X)	NOME
$\left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_n$	$n = 0, 1, 2, \dots$ bifenil, terfenil,...
$- N = N -$ (azo)	azobenzeno
$\begin{array}{c} O \\ \\ - N = N - \end{array}$ (azoxi)	azoxibenzeno
$\begin{array}{c} O \\ \\ - C - O - \end{array}$ (éster)	fenilbenzoato
$\begin{array}{c} - C = N - \\ \\ H \end{array}$ (azometina)	base de Schiff

As flutuações orientacionais a que as moléculas do CL estão sujeitas podem ser analisadas usando-se a teoria da interação molecular [3]. Isto conduz à sua caracterização por um parâmetro de ordem S dado por:

$$S = 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1)$$

onde $0 \leq S \leq 1$ para a maioria dos materiais conhecidos, é o desvio instantâneo do eixo molecular com relação ao diretor; e $\overline{\cos^2 \theta}$ é a média no tempo de $\cos^2 \theta$.

A estrutura mais comum das substâncias mesomórficas é [9]:



onde A e B são grupos aromáticos rígidos, em geral anéis benzênicos, X é um grupo de união (ver tabela I), normalmente azo, azoxi, éster ou azometina e R1 e R2 são radicais, por exemplo, alcoxis, nitros, aminas, etc. O nome dos CL são, geralmente, baseados no do grupo de união.

As substâncias que não apresentam a estrutura acima são [9]: os ácidos dienólicos, os derivados dos colesteróis, as fases dicogênicas e os grupos naftalenos.

A faixa de temperatura onde se encontram as substâncias mesomórficas individuais na fase de CL é, em geral, muito estreita e fica bem acima da temperatura ambiente. Isto está exemplificado abaixo, onde mostramos as temperaturas de transição de um sólido cristalino para um cristal líquido e deste para um líquido isotrópico, usando a simbologia anteriormente definida neste artigo.

PAA	Para-azoxi-anizol	K--117,4°C→N--134,4°C→I
MBBA	P-metoxibenzilideno-p-n-butilanilina	K--21 °C→N--48 °C→I
EBBA	P-etoxibenzilideno-p-n-butilanilina	K--38 °C→N--79,5°C→I
TBBA	Tereftal-bis-4-n-butilanilina	K--113°C→SB/SC--172,5°C→I

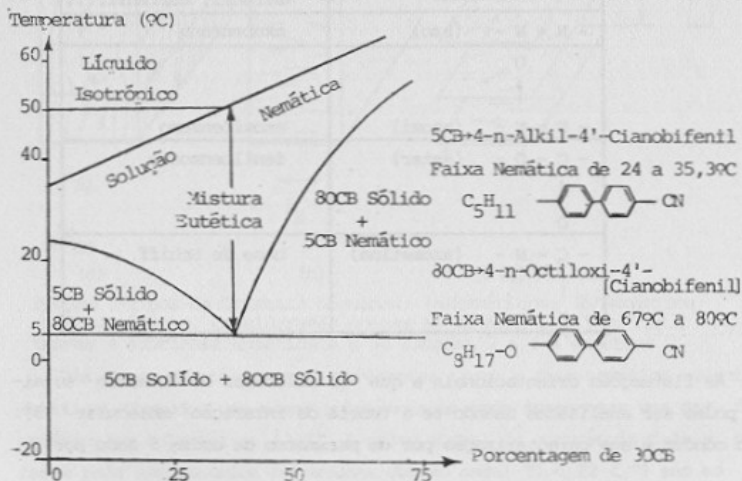


Figura 2-Diagrama de fase da mistura 5CB + 80CB mostrando a composição e a faixa de temperatura da mistura eutética [7,9]

Estes fatos as tornam inadequadas para o uso em VCL. Contudo, se se fizer misturas destas substâncias pode-se alargar a faixa de temperatura para o estado mesomórfico bem como fazer com que esta faixa englobe o máximo possível da temperatura ambiente. As misturas usadas hoje em dia contém de quatro até 10 componentes e alguns dos resultados obtidos se encontram na tabela II.

No entanto, para exemplificar, admita-se a mistura binária cujo diagrama de fase está reproduzido na figura.2 [7,9]. Os componentes desta mistura são o 5CB e o 8OCB. Ao se fazer um mistura eutética destas duas substâncias observa-se que a faixa de temperatura nemática da mesma é bem mais aceitável para o uso em VCL do que a de cada componente individual.

TABELA II	
ALGUMAS MISTURAS	
Bifenis + Terfenis	
E7	sólido === -10 === nemático === 60,5 === isotrópico
E100	sólido === -20 === nemático === 78 === isotrópico
Bases de Schiff	
ROTN200	sólido === -20 === nemático === 62,5 === isotrópico
Fenilciclohexanos + Bifenilciclohexanos	
NP1694	sólido === -20 === nemático === 86 === isotrópico

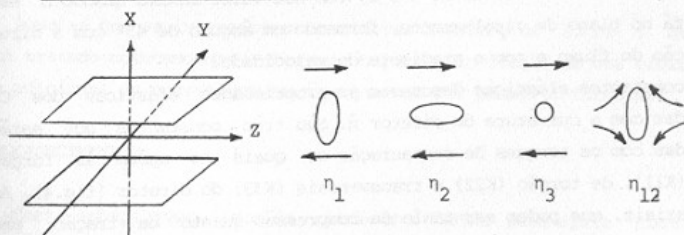


Figura 3 - Coeficientes de Viscosidade.

A anisotropia das propriedades físicas dos CL está relacionada com a organização bem como com a estrutura molecular de cada substância mesomórfica.

A constante dielétrica tem a sua anisotropia dependente do momento de dipolo e do ângulo que este faz com o eixo molecular principal [9,10]. Esta anisotropia é expressa por $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ onde $\epsilon_{\parallel}$ e $\epsilon_{\perp}$ são as constantes dielétricas paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente. O alinhamento das moléculas do CL pelo campo elétrico aplicado no VCL é possível devido a esta anisotropia da constante dielétrica [6,7,8].

O índice de refração está relacionado com a resposta do CL a um campo elétrico. A birrefringência, que é a anisotropia do índice de refração, depende da estrutura molecular do CL e é expressa por $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ onde $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ são os índices de refração paralelo e perpendicular ao diretor, respectivamente [9,10].

A susceptibilidade magnética de um meio anisotrópico é expressa em função da indução magnética e da magnetização por unidade de volume. A anisotropia magnética será, então: $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ onde $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ são a susceptibilidade magnética paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente.

Os coeficientes de viscosidade são importantes para o comportamento dinâmico de dispositivos que se baseiam em efeitos eletro-ópticos. Estes coeficientes são muito dependentes da estrutura molecular e do parâmetro de ordem S anteriormente mencionado. Os coeficientes de viscosidade são os seguintes (fig.3) [9,10]:

η_1 = $\tilde{n}$ paralelo ao gradiente de velocidade

η_2 = $\tilde{n}$ paralelo à direção do fluxo

η_3 = $\tilde{n}$ normal ao plano de cisalhamento

η_{12} = simétrico às coordenadas x e z, tem seu valor máximo quando $\tilde{n}$ está no plano de cisalhamento, formando um ângulo de 45° com a direção do fluxo e com o gradiente de velocidade.

As constantes elásticas descrevem as propriedades elásticas dos CL associadas com a curvatura do diretor $\tilde{n}$. São três constantes que estão associadas com os torques de restauração os quais se opõem às forças axiais (K11), de torção (K22) e transversais (K33) do diretor (fig.4). As forças axiais, que podem ser tanto de compressão quanto de tração, são caracterizadas por uma divergência não nula de $\tilde{n}$ ($\text{div.}\tilde{n} \neq 0$). As forças de torção e transversais tem o rotacional de $\tilde{n}$ não nulo. O grau de curvatura imposto pelas forças transversais é dado pela componente do $\text{rot.}\tilde{n}$ perpendicular ao diretor enquanto a quantidade de torção é dada pela componente do $\text{rot.}\tilde{n}$ paralela ao diretor. As dimensões destas constantes são energia/

comprimento $|9,10|$.

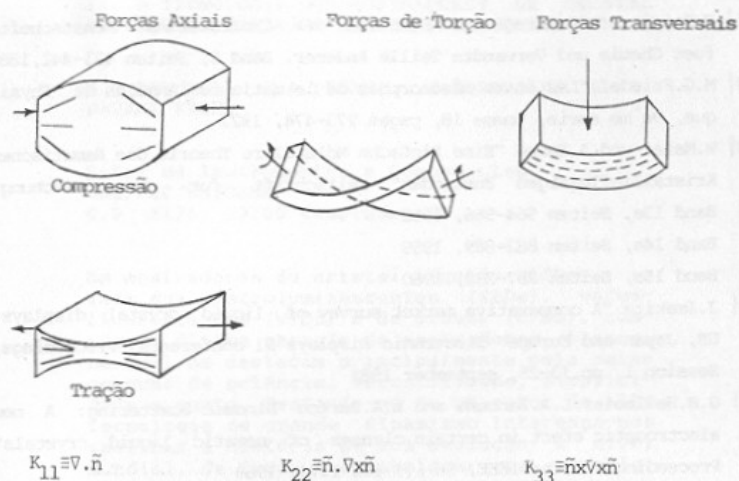


Figura 4 - Constantes Elásticas

5. CONCLUSÕES

Neste artigo falamos sobre os cristais líquidos: sua história, suas características, suas propriedades.

Nosso objetivo é apresentar os conceitos fundamentais ao entendimento dos CL.

Aqueles que se interessarem em maiores informações sobre o assunto aqui tratado colocamo-nos à disposição para a indicação de uma bibliografia adicional ou outras informações que nos for possível fornecer.

6. AGRADECIMENTOS

Neste espaço gostaríamos de agradecer à FAPESP pelo apoio financeiro que nos têm dado, à Profa. Dra. A.P.Mammana pelas profícuas discussões que mantivemos no decorrer deste trabalho e ao Prof. P.J.Tatsch pela sua valiosa ajuda na compreensão de vários artigos.

7.REFERÊNCIAS

- [1] F.Reinitzer "Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins" Monatshefte fuer Chemie und Verwandte Teille Anderer, Band 9, Seiten 421-441, 1888
- [2] M.G.Friedel "Les états mésomorphes de la matière" Annales de Physique, 9e^{me} serie, tome 18, pages 273-474, 1922
- [3] W.Maier und A.Saupe "Eine Einfache Molekulare Theorie des Nematischen Kristallinflüssigen Zustandes" Zeitschrift fur Naturforschung, Band 13a, Seiten 564-566, 1958
Band 14a, Seiten 882-889, 1959
Band 15a, Seiten 287-292, 1960
- [4] J.Imakita "A comparative market survey of liquid crystal displays: US, Japan and Europe" Electronic Displays '81 conference Proceedings, Session 1, pp.13-25, september 1981
- [5] G.H.Heilmeyer; L.A.Zanonni and L.A.Barton "Dynamic Scattering: A new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals" Proceedings of the IEEE, 56 (7) 162-1171, 1968
- [6] I.A.Shanks "Liquid crystal displays: An established example of molecular electronics" IEE Proceedings - I, 130 (5) 198-208, 1983
- [7] E.B.Priestly; P.J.Wojtowicz and P.Sheng "Introduction to Liquid Crystals" Plenum Press, 1979
- [8] I.A.Shanks "The physics and display applications of liquid crystals" Contemporary Physics, 23 (1) 65-91, 1982
- [9] B.Bahadur "Liquid crystal displays" Molecular Crystals and Liquid Crystals, 109 (1) 1-93, 1984
- [10] W.H.de Jeu "Physical properties of liquid crystalline materials in relation to their applications" Molecular Crystals and Liquid Crystals, 63 (1) 83-110, 1981