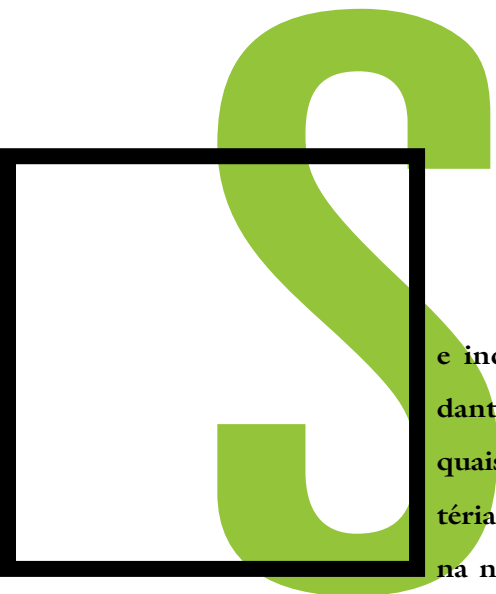


The image features a white background with several abstract elements. A thick green line starts from the left edge, moves diagonally up and right, then diagonally down and right, then diagonally up and right, and finally diagonally down and right, ending at the right edge. This line forms a jagged path. There are several solid black shapes of various sizes and orientations scattered across the page. One prominent black shape is a large, irregular polygon in the upper right. Another is a smaller, more complex shape in the lower right. A third is a large, solid green square on the left side, partially overlapping the text. The text is in a bold, black, sans-serif font.

**Existem
mais
estados**

**entre o sólido
e o líquido**



e indagássemos a estudantes universitários em quais estados físicos a matéria pode se apresentar na natureza obteríamos

provavelmente, em sua quase totalidade, a resposta: “Os estados físicos são o sólido, o líquido e o gasoso”. Apesar de essa classificação dar a impressão de englobar todos os materiais com os quais temos algum tipo de contato, ela não evidencia a riqueza da estrutura da matéria que

compõe o universo conhecido. Quando comparamos um belo cristal de quartzo, com suas facetas planas, pontas bem definidas, luz de diferentes cores refletidas, e um pedaço de vidro ou madeira, reconhecemos que deve haver alguma diferença entre eles, apesar de todos serem sólidos. Poderíamos aplicar esse mesmo tipo de raciocínio para os líquidos e verificaríamos que lá também há diferenças fundamentais entre alguns deles.

Para poder detalhar mais essas questões e colocar a discussão num contexto científico, vamos introduzir alguns conceitos que nos serão úteis no decorrer deste texto. O primeiro desses conceitos é a noção de ordem. Em um sólido cristalino (o exemplo do cristal de quartzo), as suas

do que supõe a nossa vã filosofia:

**ANTÔNIO MARTINS
FIGUEIREDO NETO**
é professor do Instituto de
Física da USP.

ANTÔNIO MARTINS FIGUEIREDO NETO

os cristais líquidos

unidades básicas apresentam ordenamento translacional de longo alcance, com os centros de massa dos átomos ou moléculas localizados em uma rede cristalina. Em alguns casos, essas unidades básicas podem apresentar também ordem orientacional. Em um líquido isotrópico (como a água à temperatura ambiente), as unidades básicas não apresentam ordem translacional e rotacional de longo alcance. Entre esses dois casos limites em termos de ordenamento das unidades básicas existem outras situações intermediárias.

No caso dos *cristais plásticos*, as suas unidades básicas (em geral moléculas com a forma de glóbulos) estão localizadas em uma rede, entretanto, sem ordem orientacional. No caso dos *cristais líquidos* (De Gennes & Prost, 1993; Figueiredo Neto & Salinas, 2005), as suas unidades básicas possuem ordem orientacional de longo alcance (não havendo redes cristalinas presentes) e, em alguns casos, ordem posicional ao longo de algumas direções no espaço. Vamos nos concentrar neste texto nos cristais líquidos. Eles fluem como um líquido isotrópico e apresentam algumas características ópticas próprias dos sólidos cristalinos. A primeira observação de um material desse tipo foi comunicada à comunidade científica pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888 (Reinitzer, 1988, 1989), que trabalhava na German University em Praga. Reinitzer observou no microscópio óptico que alguns derivados do colesterol (no caso, o acetato e o benzoato de colesterila) apresentavam, entre os estados líquido isotrópico (a alta temperatura) e sólido cristalino, um aspecto de “fluido leitoso” não transparente. Interpretou essa propriedade como evidência da existência de dois pontos de fusão do sólido cristalino: o primeiro, no qual o sólido transitava para um fluido de aspecto leitoso, e o segundo, no qual esse fluido se transformava em um líquido transparente. Além disso, observou que aquele fluido de aspecto leitoso refletia seletivamente a luz, isto é, a luz branca, ao incidir nesse fluido, refletia luz de diferentes cores. Chamou a isso *fenômeno das cores*, que havia sido observado em sólidos cristalinos. Inicialmente

Reinitzer teve uma posição cética em relação à sua descoberta, imaginando tratar-se de material de baixa pureza química. Assim, solicitou ao físico e cristalógrafo alemão Otto Lehmann, que trabalhava em Aachen (atualmente Karlsruhe) (Lehmann, 1989), que examinasse com mais cuidado aquelas propriedades dos derivados do colesterol, especialmente no que se referia à pureza dos materiais. A conclusão de Lehmann foi que as observações de Reinitzer estavam absolutamente corretas. Lehmann propõe então o termo *cristal líquido* para esse estado intermediário em que a matéria pode se apresentar entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. A denominação procura condensar em um termo a característica desses materiais que apresentam propriedades tanto de líquidos isotrópicos quanto de sólidos cristalinos.

No início do século XX o célebre cristalógrafo francês Georges Friedel (1922) propõe a denominação de *mesofases* para os então conhecidos cristais líquidos, classificando-os como uma nova fase em que a matéria pode se apresentar na natureza. Assim, os cristais líquidos são também denominados estados mesomórficos da matéria. Entretanto, o termo *cristal líquido* prevaleceu e assim são denominados esses estados mesomórficos da matéria.

Desde então esses materiais têm sido extensivamente estudados tanto do ponto de vista da ciência básica quanto das suas inúmeras aplicações tecnológicas. As suas propriedades eletroópticas possibilitaram a utilização dos cristais líquidos em dispositivos mostradores em muitos equipamentos presentes em nosso cotidiano (telefones celulares, painéis, monitores de computador, relógios, etc.).

Os cristais líquidos são classificados em duas grandes famílias, a dos termotrópicos e a dos liotrópicos, dependendo dos parâmetros físico-químicos responsáveis pelas transições entre as diferentes fases líquido-cristalinas.

Nos cristais líquidos termotrópicos (De Gennes & Prost, 1993), as unidades básicas são moléculas que apresentam alta anisotropia de forma (por exemplo, as formas

de bastão, disco ou mesmo de “banana”) e as transições entre as diferentes fases líquido-cristalinas ocorrem por variações da temperatura e da pressão do material. Além de substâncias puras, misturas de moléculas também podem originar cristais líquidos. Os termotrópicos são largamente utilizados em dispositivos mostradores de baixo consumo de energia.

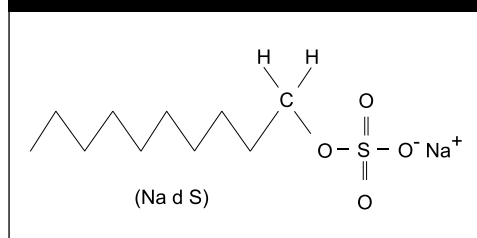
Os liotrópicos (Figueiredo Neto & Salinas, 2005), por sua vez, são misturas de moléculas anfífilas e solventes, em determinadas condições de temperatura e concentrações relativas dos seus componentes. As propriedades mesomórficas dessas misturas mudam com a temperatura, pressão e concentrações relativas dos componentes da mistura. As moléculas anfífilas (Figura 1) têm como característica a presença, na mesma molécula, de regiões com propriedades elétricas distintas: uma região fortemente polar e outra apolar. Uma importante característica dos liotrópicos é a auto-agregação das moléculas anfífilas em estruturas chamadas supermoleculares, que se tornarão as unidades básicas dos cristais líquidos liotrópicos. A agregação molecular acontece quando a concentração de moléculas anfífilas atinge um valor crítico denominado concentração micelar crítica (*cmc*). Muito embora não existam muitos dispositivos tecnológicos que utilizem liotrópicos, suas propriedades físico-químicas têm uma importante interface com sistemas biológicos. Além disso, o estudo de suas propriedades tem possibilitado significativos avanços em aspectos tecnológicos presentes nas indústrias de cosméticos, sabões e detergentes, alimen-

tação e na indústria petrolífera (Figueiredo Neto & Salinas, 2005).

Como a água está presente na maioria dos cristais líquidos liotrópicos, o comportamento das diferentes moléculas presentes na mistura com relação às moléculas de água assume um papel de fundamental importância na estabilidade das estruturas auto-organizadas. No campo dos fluidos complexos e supermoleculares os conceitos de hidrofóbico e hidrofílico se referem à afinidade de uma dada molécula em relação à molécula de água, que possui um dipolo elétrico permanente. A interação intermolecular é, principalmente, de natureza elétrica. Do ponto de vista da interação dipolo-dipolo, moléculas (ou mesmo partes das moléculas) com características similares tendem a se agrupar. É por isso que substâncias polares e iônicas são facilmente solúveis na água, enquanto substâncias não-polares ou apolares (como a parafina, graxas e gorduras) não se solubilizam em água. Uma experiência do nosso dia-a-dia pode facilmente ilustrar os conceitos aqui tratados. Quando uma pessoa tem graxa (que é basicamente um material composto por moléculas sem dipolos elétricos permanentes) espalhada nas mãos, sabe muito bem que, se tentar lavá-las apenas com água (molécula polar), não terá sucesso. A graxa vai se espalhar mais ainda pelas mãos. Entretanto, se a pessoa utilizar algumas gotas de detergente além da água e esfregar as mãos, poderá se ver livre da graxa. O “aparente mistério” pode ser facilmente compreendido se analisarmos as propriedades elétricas da molécula do detergente: ela é uma molécula anfífila! Assim, quando a graxa é misturada com o detergente e a água, ao esfregarmos as mãos, superestruturas moleculares são formadas pelas moléculas do detergente e a graxa vai se acomodar nas regiões apolares internas dessas superestruturas. As regiões polares dessas estruturas ficam em contato com a água, que pode, então, carregá-las para longe das mãos. Alguns tipos dessas superestruturas serão discutidos a seguir.

Os cristais líquidos liotrópicos podem ser agrupados em três categorias:

FIGURA 1



Molécula anfífila do decilsulfato de sódio.

a) *sistemas micelares*, nos quais as unidades básicas são as micelas. Micelas são agregados moleculares de pequena anisotropia de forma (tipicamente 1:2 em dimensões lineares), com dimensões típicas de 10 nm (1 nm = 10^{-9} metros). Um exemplo poderia ser uma bola de futebol americano (Figura 2a);

b) *sistemas com agregados moleculares de grande anisotropia*, tipicamente da ordem de 1:100 em termos de dimensões lineares. Um exemplo poderia ser um cilindro de comprimento longo comparado com o diâmetro da seção transversal ao seu eixo (Figura 2b);

c) *sistemas bicontínuos*, em que as moléculas anfifílicas se agregam em estruturas tridimensionais contínuas em dimensões maiores do que 10^3 nm (Figura 2c).

Os cristais líquidos fazem parte de uma categoria de materiais denominados *fluidos complexos* (fluidos supermoleculares ou não-convencionais). No campo da física da matéria condensada, o estudo desses fluidos se constitui num ramo que possibilita a obtenção de informações extremamente interessantes sobre a estrutura da matéria do ponto de vista fundamental. Em termos da pesquisa em ciência básica, técnicas usualmente empregadas no campo da físico-química da matéria condensada podem ser empregadas para se investigar comportamentos coletivos de sistemas de muitos

corpos. Fenômenos de auto-organização e seus efeitos na estrutura supermolecular e nas propriedades macroscópicas desses materiais permitem uma grande interface entre as investigações científicas nessa área feitas na academia e as aplicações tecnológicas.

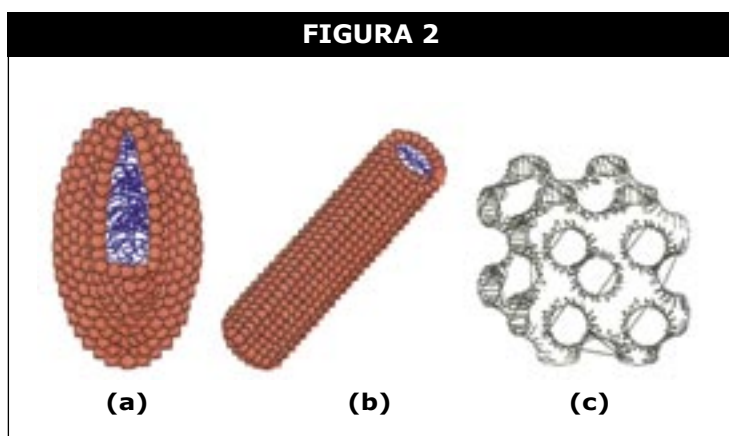
Uma característica dos problemas em praticamente todas as áreas do conhecimento no mundo contemporâneo, em particular no estudo dos cristais líquidos, é a chamada multidisciplinaridade, que não pode ser confundida com interdisciplinaridade. Muitos dos problemas que são colocados aos pesquisadores de uma determinada ciência da natureza, hoje, são multifacetários, necessitando uma abordagem múltipla e diferenciada desde a sua formulação correta, posterior investigação e obtenção das conclusões finais. Essa é a característica da pesquisa em fluidos complexos.

AS ESTRUTURAS DAS FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS

O estado líquido-cristalino da matéria pode apresentar diferentes estruturas nas quais as suas unidades básicas se organizam no espaço. Vamos descrever aqui algumas dessas estruturas mais comumente encontradas na natureza: a nemática, a esméctica e a colestérica. As estruturas caracterizam a particular *fase* na qual o material se encontra. Vamos considerar aqui, por simplicidade, que as unidades básicas sejam moléculas anisotrópicas representadas por bastões. Variações de parâmetros físico-químicos como temperatura, pressão e concentração relativa dos componentes podem provocar transições entre as diferentes fases líquido-cristalinas.

Na fase nemática uniaxial (existe também uma fase nemática biaxial observada nos cristais líquidos liotrópicos, à qual voltaremos mais adiante neste texto) os centros de massa dos bastões estão posicionados no espaço como um líquido isotrópico, entretanto, os eixos dos bastões

FIGURA 2

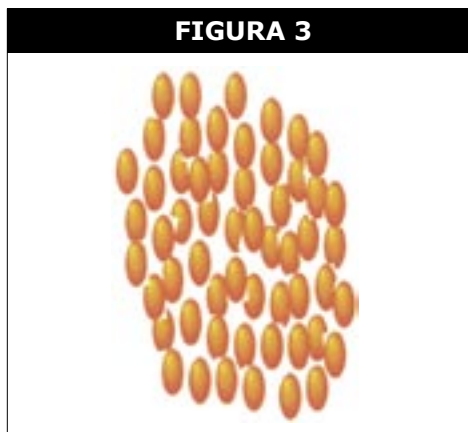


Agregados de moléculas anfifílicas em água. Em vermelho estão representadas as regiões polares. (a) micela; (b) agregados de grande anisotropia de forma; (c) agregados bicontínuos.

apresentam ordem orientacional de longo alcance (Figura 3). Os eixos dos bastões estão aproximadamente paralelos entre si e paralelos à direção definida pelo vetor n , denominado diretor da fase ou eixo de simetria uniaxial. Um filme fino (da ordem de 200 micrômetros) de um cristal líquido na fase nemática, quando observado num microscópio de luz polarizada, apresenta uma imagem denominada *textura*. O filme de cristal líquido é colocado entre polarizadores lineares cruzados, isto é, com seus eixos de polarização da luz ortogonais entre si. Se estivéssemos observando um líquido isotrópico e não um cristal líquido, não haveria imagem observada, mas sim um campo escuro na ocular do microscópio. Isso porque a luz é inicialmente polarizada linearmente segundo uma direção e, ao atravessar o líquido isotrópico, não tem o plano de polarização alterado, atingindo o outro polarizador linear com seu eixo de polarização ortogonal ao anterior. Isso faz com que não haja luz a ser observada na saída da ocular do microscópio. Entretanto, como o cristal líquido é um fluido complexo anisotrópico, ocorre o fenômeno da *dupla refração* e, após atravessar o cristal líquido, há uma modificação no plano de polarização da luz originalmente incidente e observamos a textura dessa mesofase. Na Figura 4 apresentamos uma textura típica de uma mesofase nemática uniaxial não homogeneamente orientada. As cores observadas vêm da interferência entre os raios de luz ordinário e extraordinário que são oriundos do fenômeno da dupla refração da luz incidente no cristal líquido. Como a amostra não se encontra uniformemente orientada no espaço, há singularidades topológicas do diretor, denominadas *defeitos*.

Além da fase nemática uniaxial foi observada nos sistemas liotrópicos uma fase nemática biaxial. Sua característica espetacular é possuir *três índices de refração diferentes*, dependendo de como o campo elétrico da luz que atinge esse material está orientado em relação aos eixos ópticos do cristal líquido.

No caso da fase colestérica, as unidades básicas se organizam em planos superpostos

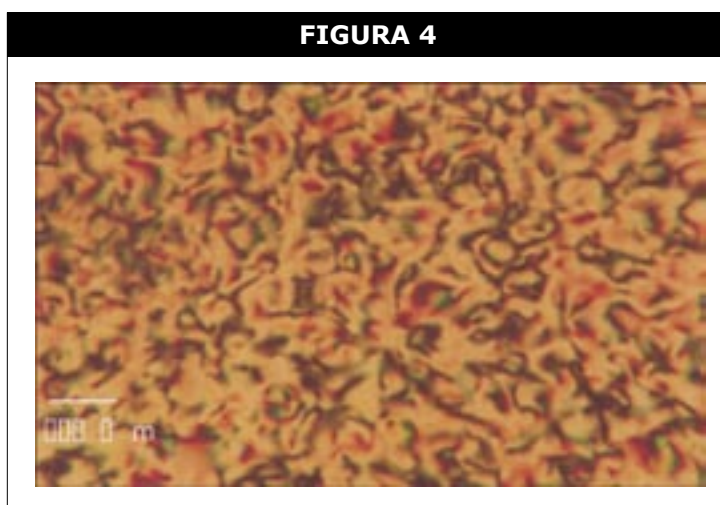


Estrutura da fase nemática uniaxial.

em que existe uma ordem do tipo nemática e, de um plano para outro, o diretor realiza uma torção, formando uma estrutura do tipo helicoidal (Figura 5).

O passo da hélice (P) é definido como a distância perpendicular aos planos nemáticos na qual as moléculas, representadas pelos elipsóides cor laranja, giram 360° .

Na fase esméctica A (Figura 6), as unidades básicas, representadas por elipsóides na figura, estão estruturadas em camadas denominadas planos esméticos, com os eixos dos elipsóides orientados (em média) perpendiculares a esses planos. Outras estruturas esmécticas foram observadas, como a esméctica C (Figura 7) na qual os eixos dos elipsóides em cada camada estão



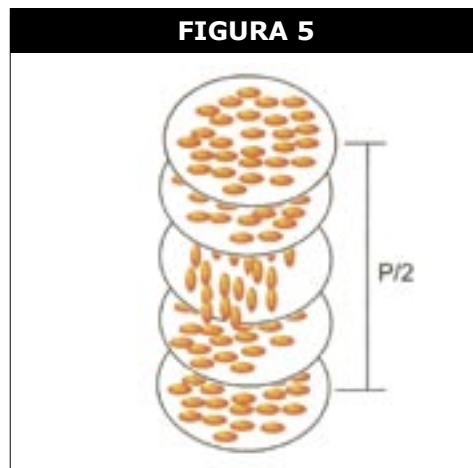
Textura da fase nemática uniaxial. Filme líquido-cristalino de 200 micrômetros de espessura entre polarizadores lineares cruzados.

inclinados (em média) de um determinado ângulo (θ) em relação à normal aos planos esméticos, representados pelo vetor **A** na Figura 7. Foram identificados, no total, 12 tipos diferentes de fases esméticas: E, H, K, B, G, J, B_{hex}, F, I, A, C e O.

Até aqui apresentamos apenas estruturas formadas por unidades básicas (aglomerados de moléculas no caso dos liotrópicos ou moléculas individuais no caso dos termotrópicos) com a forma de bastões ou elipsóides prolatos. Outros tipos de unidades básicas com a forma de disco, ou elipsóide oblato, também formam estruturas de mesofases líquido-cristalinas. Um exemplo de estrutura está descrito na Figura 8, em que moléculas com a forma de disco se organizam em colunas, dando origem a uma fase colunar. Essas colunas de moléculas podem apresentar uma ordem posicional de médio alcance (hexagonal, retangular, oblíqua, etc.) no plano perpendicular aos eixos das colunas.

Nos últimos anos, um grande número de estruturas características de fases líquido-cristalinas foi encontrado. Elas são criticamente dependentes do tipo de molécula, suas características elétricas e anisotropia de forma. Um exemplo de molécula com simetria discótica é apresentado na Figura 9. Um outro tipo de molécula que também apresenta estruturas típicas de cristais líquidos são as moléculas “banana” ou em forma de arco. Na Figura 10 é apresentada uma molécula com essa simetria.

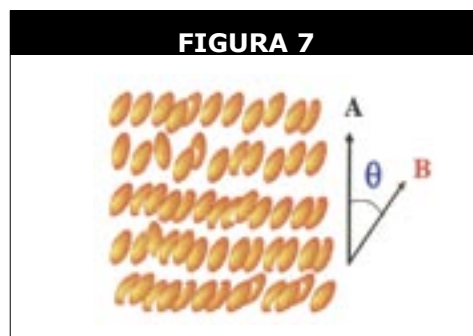
Até o presente foram identificadas oito fases “banana”, denominadas B_i, com *i* variando de 1 a 7 (Pelzl, Diele & Weissflog, 1999). O total de oito fases se explica porque a fase B₇ apresenta duas variantes. As fases líquido-cristalinas observadas são dos tipos colunar e esmética, com uma configuração na qual as moléculas se organizam de forma bastante peculiar. Há estruturas quirais mesmo sem que a molécula “banana” seja quiral! Isso ocorre devido ao empacotamento espacial desse tipo de molécula. Algumas dessas fases apresentam ordem polar elétrica, constituindo-se assim em cristais líquidos ferroelétricos. Essa propriedade os qualifica



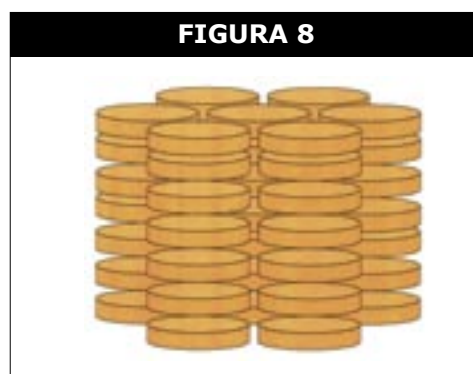
Estrutura da fase colestérica.



Estrutura da fase esmética A.



Estrutura da fase esmética C.

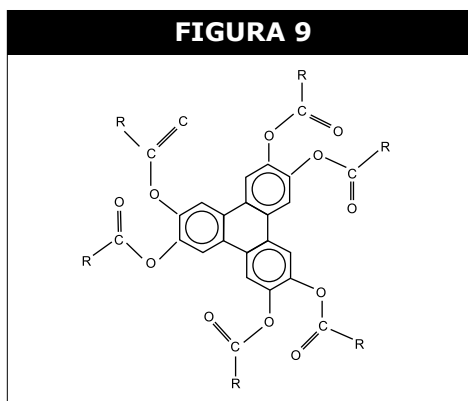


Estrutura de uma fase colunar.

para potenciais aplicações tecnológicas em mostradores uma vez que suas propriedades ópticas são criticamente dependentes do acoplamento do momento de dipolo elétrico da molécula com o campo elétrico aplicado. A dificuldade ainda presente é que essa fase possui uma elevada viscosidade e ocorre a altas temperaturas (normalmente, superiores a 100°C), tornando não confortável a sua utilização. Há esforços dirigidos atualmente em investigar as propriedades eletroópticas dessas mesofases ferroelétricas misturando às moléculas “banana” solventes apolares. Resultados recentes (Huang et al., 2002) já revelaram que as temperaturas nas quais as fases ferroelétricas são estabilizadas foram reduzidas com o acréscimo do solvente, sem que tenha havido mudança significativa no valor da polarização ferroelétrica do material.

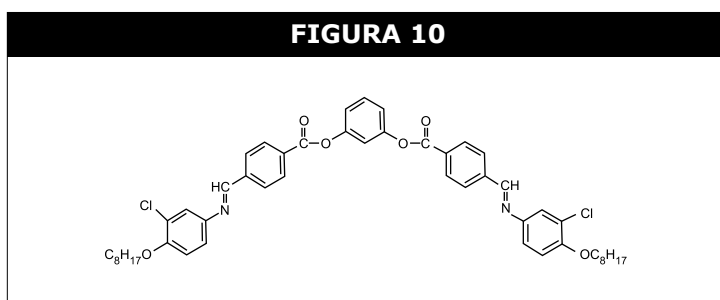
Como já dissemos anteriormente, os efeitos eletroópticos dos cristais líquidos são espetaculares e possibilitaram sua utilização em um grande número de dispositivos, em particular os mostradores. Schadt e Helfrich (1971) comunicaram a realização de um mostrador no qual um arranjo nemático era “torcido” mecanicamente entre duas lâminas de vidro tratadas. Na Figura 11 apresentamos um esquema da cela proposta por Schadt e Helfrich. Um filme de cristal líquido na fase nemática é colocado entre dois eletrodos semitransparentes nos quais é feito um particular tratamento de superfície. Esse tratamento é tal que as moléculas do cristal líquido localizadas próximo às superfícies são ancoradas com os eixos maiores dos elipsóides no plano dos eletrodos. Entretanto, as orientações das moléculas nos eletrodos superior e inferior não são as mesmas, sendo ortogonais entre si. Nessa situação, as moléculas entre os dois eletrodos assumem um ordenamento nemático torcido, equivalente ao de um colestérico. A seta vermelha na parte inferior da Figura 11 representa a luz entrando no dispositivo, sendo polarizada linearmente.

Para facilitar a compreensão do mecanismo eletroóptico do dispositivo, representamos na Figura 11 duas regiões distintas. Na região à direita, os eletrodos estão submetidos a uma diferença de potencial de 4 volts (pro-



**Molécula com simetria discótica.
R representa radicais,
normalmente flexíveis.**

duzida, por exemplo, por uma bateria de relógio de pulso), e na região esquerda não há a aplicação dessa diferença de potencial. Vejamos o que ocorre na região esquerda da Figura 11. Como não há nenhum campo elétrico aplicado nos eletrodos, o arranjo se mantém nemático torcido e o plano de polarização da luz segue adiabaticamente as moléculas do cristal líquido e, ao sair pelo segundo eletrodo, a luz está polarizada numa direção ortogonal à polarização de entrada da luz. Em outras palavras, a direção do vetor campo elétrico da luz incidente no cristal líquido segue a orientação dos eixos maiores dos elipsóides que representam as suas moléculas. Como o polarizador localizado acima da figura está orientado perpendicularmente ao polarizador de entrada, a luz consegue passar pelo dispositivo e temos um campo claro. Na parte da direita da Figura 11, onde é aplicada a diferença de potencial entre os eletrodos, surge um campo elétrico que vai atuar sob as moléculas do cristal líquido. Na presença desse campo elétrico



Molécula com a simetria de “banana”.

as moléculas se orientam com o eixo maior do elipsóide paralelamente ao campo. O arranjo inicialmente torcido é desfeito e as moléculas se organizam todas com seus eixos maiores paralelos entre si, como em um nemático usual.

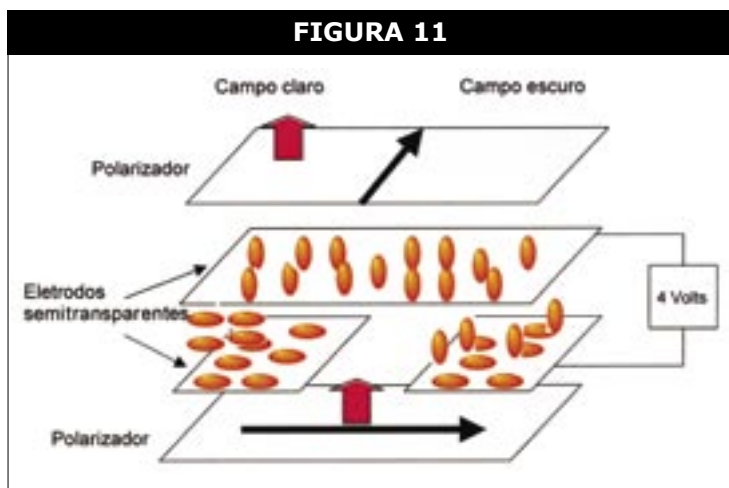
A luz incidente no cristal líquido agora encontra um arranjo homogeneamente orientado com as moléculas alinhadas paralelamente à direção de propagação da luz. Nessa situação o plano de polarização da luz incidente não é girado e atinge o polarizador superior orientado perpendicularmente à sua direção de polarização. Nessa situação a luz não consegue sair do dispositivo e teremos um campo escuro. Assim, apenas com a aplicação dessa baixa voltagem, conseguimos fazer com que a luz atravesse ou não o dispositivo. Na região à direita da figura, quando o campo elétrico deixa de ser aplicado, a organização molecular volta à situação anterior e temos novamente o arranjo nemático torcido. O tempo de resposta do cristal líquido ao estímulo elétrico, tanto na situação em que o campo elétrico é aplicado quanto ao ser desligado, deve ser pequeno comparado à percepção do observador. Ele depende criticamente do tipo de molécula que constitui o cristal líquido e outros fatores como, por exemplo, a viscosidade do meio líquido cristalino.

Em muitos dispositivos monocromáticos como, por exemplo, os mostradores

de relógios digitais, não há fonte de luz incidente própria no dispositivo, utilizando a luz do ambiente externo. Nesse caso, a luz externa incide num espelho refletor localizado na parte interna inferior do dispositivo e é polarizada por reflexão. O espelho cumpre o papel da nossa fonte de luz incidente mostrada na parte inferior da Figura 11. Assim, não há nem mesmo a necessidade de se colocar uma fonte de luz própria em muitos dispositivos, que necessitaria de energia para ser gerada. Essa é uma das razões por que os mostradores de cristal líquido consomem tão pouca energia e são tão eficientes.

Alguns dos problemas encontrados pelos físicos, químicos e tecnólogos no início da confecção desses mostradores eram o ângulo de visada, ou de observação, e o contraste entre uma região clara e outra escura. No caso dos primeiros mostradores, se o observador não se colocasse muito próximo da direção de propagação da luz, ficaria muito difícil a leitura correta da informação. Com o desenvolvimento de novas técnicas de acondicionamento do filme de cristal líquido e confecção do dispositivo, esses problemas hoje estão praticamente resolvidos. Uma das configurações utilizadas para melhorar a eficiência do mostrador é a do nemático *supertorcido*. Enquanto no caso do nemático torcido o eixo maior das moléculas girava de 90° de uma superfície a outra dos eletrodos, no supertorcido a rotação chega a 270° . Essa rotação extra dá ao cristal líquido uma resposta mais eficiente tanto no que se refere ao contraste (para uma mesma diferença de potencial aplicada) quanto ao ângulo de visada.

Do ponto de vista da física básica, os cristais líquidos se constituem em sistemas extremamente interessantes para o estudo das *transições de fase*. Uma das teorias mais utilizadas na descrição das transições entre as diferentes fases líquido-cristalinas é a chamada teoria de Landau-De Gennes (De Gennes & Prost, 1993; Stanley, 1971). Esta é genuinamente uma teoria de campo médio. O enfoque se baseia na definição de um *parâmetro de ordem* que possui as características de cada uma das possíveis



Dispositivo óptico de transmissão de luz a base de cristal líquido.

fases nas quais o sistema pode se apresentar. Vejamos o caso específico, e mais simples, da transição entre a fase nemática e a fase isotrópica em cristais líquidos termotrópicos, em função da variação da temperatura. O parâmetro de ordem conveniente para esse tipo de situação é um tensor simétrico de traço nulo, representado por \overline{Q} . A energia-livre é então escrita em termos de uma série de potências dos invariantes desse tensor, que são $Tr \overline{Q}^2$ e $Tr \overline{Q}^3$, representando os traços do quadrado e do cubo do tensor, respectivamente. A energia-livre assim escrita traz embutida a informação sobre as simetrias das diferentes fases envolvidas. O procedimento padrão para se obter o *diagrama das fases* que são compatíveis com essas simetrias consiste em minimizar a energia-livre e procurar identificar regiões onde determinadas fases são estáveis. Com isso, o comportamento dos invariantes do parâmetro de ordem é determinado nas vizinhanças das transições de fase. Esse comportamento nos fornece informações preciosas sobre o comportamento microscópico das moléculas em situações de iminência da transição de fase.

No caso dos liotrópicos a situação é um pouco mais complicada pois a consideração de traço nulo para o tensor parâmetro de ordem não pode ser trivialmente feita. Isso porque as micelas presentes nos cristais líquidos liotrópicos mudam suas dimensões, no interior da mesma fase, como função da

temperatura. Esse fato traz, por um lado, um complicador para o problema mas, por outro, reconstrói o diagrama de fases inicial, introduzindo novas possibilidades até então não contempladas na situação anterior (Figueiredo Neto & Salinas, 2005).

Finalmente vale a pena ressaltar que, com o avanço da engenharia molecular, novas geometrias são conseguidas e novas fases líquido-cristalinas têm sido encontradas. Uma das mais interessantes é a dos cristais líquidos cromônicos (Lydon, 1998). As moléculas que constituem esse tipo de mesofase são do tipo discótica, rígidas, com anéis aromáticos. As regiões polares se localizam nas bordas da molécula, tornando-a solúvel em água. Os grupos polares localizados na periferia se ionizam na presença da água, deixando a molécula eletricamente carregada. Ao mesmo tempo, o centro da molécula é hidrofóbico. Para minimizar o contato do centro das moléculas com a água, aquelas se empilham em estruturas do tipo colunar, sem que haja um tamanho definido para essas colunas.

Novas misturas de diferentes moléculas com propriedades elétricas distintas e formas exóticas têm mostrado que a estrutura da matéria ainda nos reserva surpresas. É certo que os físicos e químicos ainda têm um imenso e fascinante universo a investigar dentro do aparente estreito espaço entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico.

BIBLIOGRAFIA

- DE GENNES, P. G.; PROST, J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford, Clarendon Press, 1993.
- FIGUEIREDO NETO, A. M.; SALINAS, S. R. A. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford, Clarendon Press, 2005.
- FRIEDEL, G. *Annales de Physique*, 18, 273, 1922.
- HUANG, M. Y. M.; PEDREIRA, A. M.; MARTINS, O. G.; FIGUEIREDO NETO, A. M.; JAKLI, A. *Phys. Rev. E* 66, 031708, 2002.
- LEHMANN, O. *Z. Phys. Chem.* 4, 462, 1889.
- LYDON, J. "Chromonic Liquid Crystal Phases", in *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 3, 458, 1998.
- PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. *Adv. Mater.* 11, 707, 1999.
- REINITZER, F. *Monatsch. Chem.* 9, 421, 1888; English translation in *Liq. Cryst.* 5, 7, 1989.
- SCHADT, M.; HELFRICH, W. *Appl. Phys. Lett.* 18, 127, 1971.
- STANLEY, H. E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford, Oxford University Press, 1971.