

Manuel García Velarde

**LOS CRISTALES LÍQUIDOS: UNAS
FASES, O MESOFASES, SORPRENDENTES
DE LA MATERIA PARA UNA TECNOLOGÍA
DEL FUTURO PRÓXIMO**

14255

*Separata de ARBOR, revista general de investigación y
cultura. Madrid, agosto 1974.*

D. Manuel García Velarde, físico-investigador, nacido en Níjar (Almería) en 1941. Labor investigadora en la Universidad Complutense de Madrid.

Los cristales líquidos: Unas fases, o mesofases, sorprendentes de la materia para una tecnología del futuro próximo

R- 14255

por *Manuel García Velarde*



UNOS PECULIARES LÍQUIDOS ORGÁNICOS

La materia puede presentarse, en general al menos, en tres fases o estados: sólido, líquido y gaseoso. El paso de la fase sólida a la fase líquida se conoce por punto de fusión. Sin embargo, fue en 1888 cuando un botánico austriaco, F. Reinitzer (1857-1927), descubrió que el compuesto orgánico benzoato de colesterol aparentemente poseía dos puntos de fusión. Este extraño comportamiento consistía en que de sólido pasaba a líquido translúcido a los 145° C (fusión ordinaria), y al seguir calentando experimentaba una nueva transición a líquido ordinario transparente, hacia los 179° C (punto de clarificación). Más tarde se observó que, en realidad, de cada doscientos compuestos orgánicos hay al menos uno al que le ocurre lo que al benzoato de colesterol (existencia de un punto de fusión y de un punto de clarificación). Sin embargo, entre los compuestos inorgánicos es muy raro encontrar un comportamiento similar.

Tales sustancias fueron asimismo descritas en 1889 por el físico alemán O. Lehmann¹ (1855-1922), quien observó experimen-

¹ Es de señalar que ya en 1888 Lehmann trabajaba en dicho asunto y que ello dio origen a una disputa pública con Reinitzer a propósito de cuál había de acreditarse como pionero. Como en muchos otros problemas científicos, no es raro encontrar que más de un investigador descubra a la par que otros un mismo fenómeno. La conclusión que se infiere de este asunto, con la perspectiva que nos da

talmente en ellas una propiedad que es característica de los sólidos cristalinos, como es la birrefringencia (fenómeno por el cual un rayo de luz que incide sobre determinadas sustancias se desdobla en dos rayos luminosos). Por otra parte, a semejanza de cualquier líquido ordinario, como el agua, estas sustancias fluyen, forman gotas, mojan, toman la forma de la vasija que las contiene y adoptan, en reposo, superficies libres horizontales o bien se derraman. Este conjunto de propiedades, tanto de sólido como de líquido, empujó a Lehmann a denominarles «cristales líquidos». Más adelante veremos que esta denominación parece poco afortunada.

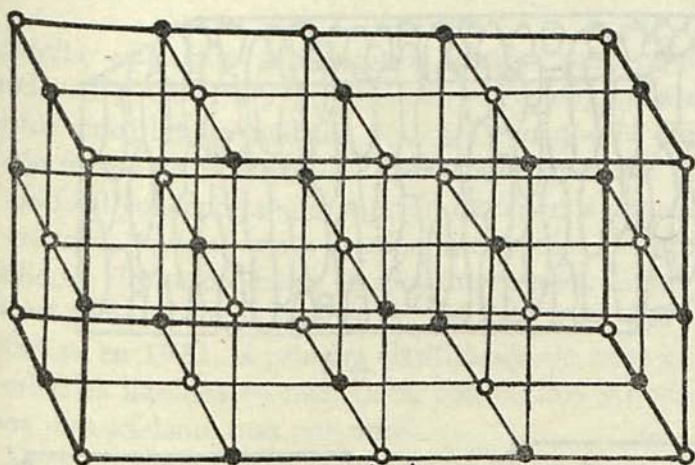
Una propiedad general característica de estos «cristales líquidos» es su sensibilidad a las perturbaciones externas de casi cualquier índole: térmicas, de presión, eléctricas, magnéticas, químicas, etcétera, de modo que *responden ópticamente* a la perturbación. En ello se funda su interés tecnológico y médico, como veremos más adelante.

CLASES DE «CRISTALES LÍQUIDOS»

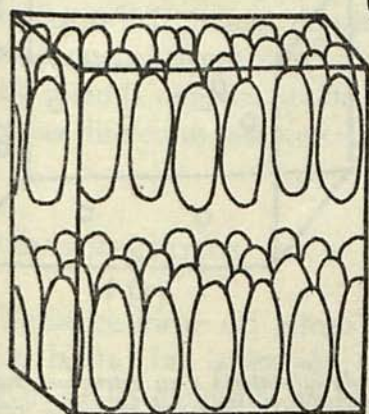
La imagen molecular típica de un gas o de un líquido ordinario es la de un conjunto de esferas o bolas de billar más o menos desordenadas. Del mismo modo, la imagen típica de un sólido es la de un ordenamiento cristalino en tres dimensiones. En contraste, todos los «cristales líquidos» encontrados o sintetizados hasta el presente² son compuestos orgánicos formados de moléculas alargadas de más de 20 Å de largo por unos 7 Å de diámetro (1 Å es la diezmillonésima de milímetro). Digamos que las moléculas tendrían forma de puro o de lápiz y no de bolas de billar. Debido a esta forma alargada, las moléculas se mueven más fácilmente según la dirección de su eje mayor y, por tanto, se introduce ya una dirección privilegiada, por lo que sería más adecuado denominar a estas

casi un siglo de distancia, es que el crédito del descubrimiento ha de ser atribuido a ambos científicos y que el objeto de investigación estaba ya madurado en parte de la comunidad científica de la época.

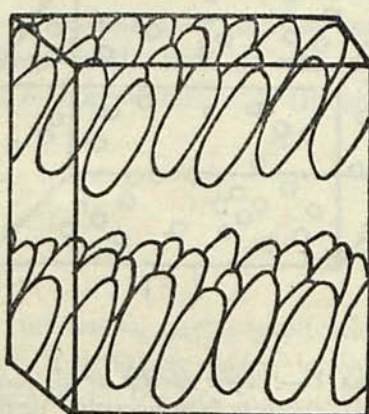
² Un ejemplo de compuesto sintetizado es el metoxi-benzilideno-butilanilina (MBBA). Fue sintetizado por primera vez en 1969.



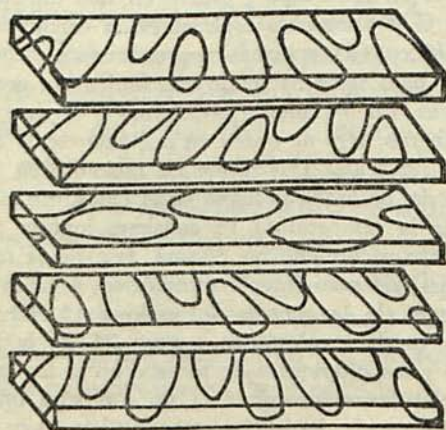
(a)



(b)



(c)



(d)



(d bis)

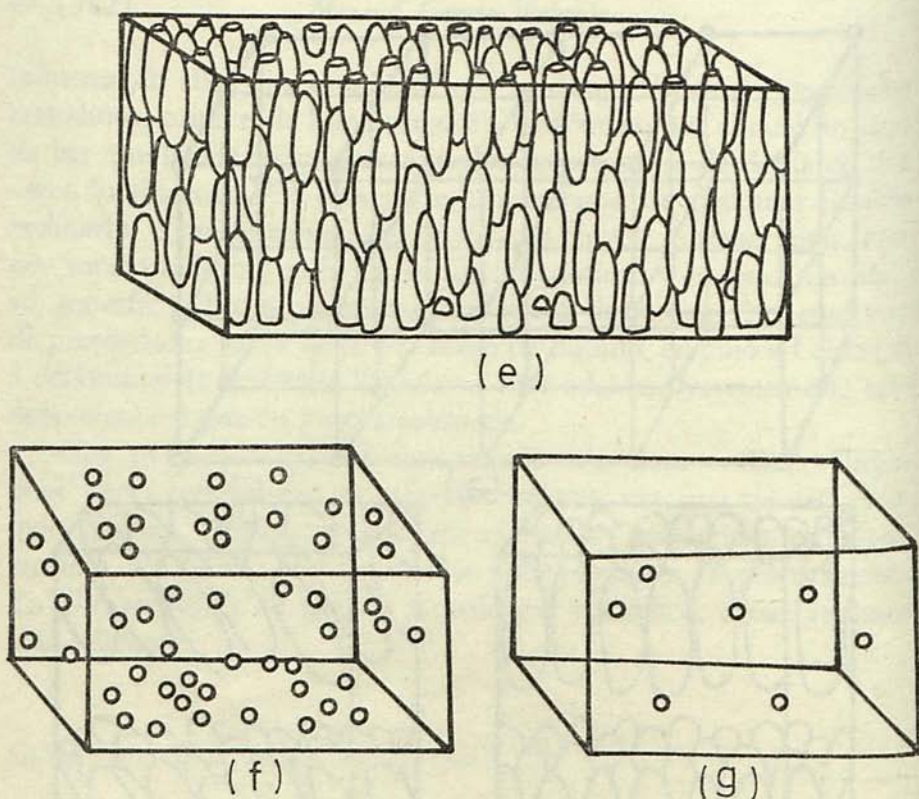


FIGURA 1.—Formas ideales de algunas fases de la materia y su estructura molecular [al aumentar la temperatura desde (a) hacia (g)]. Una red cristalina ideal de sal gema, (a), define el orden perfecto en equilibrio a temperaturas más bien 'bajas'; es el orden a gran distancia en las tres dimensiones espaciales [O : átomo de cloro; ● : átomo de sodio]. En un líquido esméctico, (b) y (c), los centros moleculares sólo se hallan *casi* alineados en cada capa ['orden' en una dimensión], habiendo orden a gran distancia en el *alineamiento* espacial de la orientación de sus moléculas. En un nemático-colestérico, (d), o nemático propiamente dicho, (e), los centros moleculares están al azar, pero sigue habiendo alineamiento a gran distancia de las orientaciones moleculares. En un líquido ordinario (f) no hay orden alguno a gran distancia. Hay, sin embargo, *algo de orden* en pequeña escala debido a un cierto *apelotonamiento* de sus moléculas [en forma de racimos; en inglés, *clustering*]. Un gas (g) es el ejemplo del desorden perfecto en el equilibrio a 'altas' temperaturas. Aumentando aún más la temperatura se consigue ionizar parcial o totalmente el gas. En el último caso se obtiene un plasma, fase de la materia en el interior del Sol y otras estrellas; de gran interés tecnológico, a causa de la llamada reacción termonuclear [fuente de la energía del siglo XXI]. La figura (d bis) ilustra la periodicidad de la escalera colestérica o paso $2L$ de la hélice. Las figuras no están hechas a escala y las diferencias de tamaño entre las moléculas [o átomos, si pensamos en moléculas monoatómicas] no son sino un puro azar del dibujo y ello no significa nada desde el punto de vista físico.

sustancias «líquidos anisótropos» (dícese anisótropo un cuerpo cuando su estructura y propiedades varían según la dirección; en nuestro caso, las propiedades varían según que la dirección sea la del eje mayor de la molécula o perpendicular a este eje).

Es fácil convencerse de la razón de algunos autores en calificar los cristales líquidos como estados intermedios de la materia entre el sólido y el líquido. Estos estados intermedios se denominan «mesofases». Fue el físico francés G. Friedel (1865-1933) el primero en dar, ya en 1922, la primera clasificación de estas mesofases o de los cristales líquidos en nemáticos, colestéricos y esmécticos (tratemos más adelante uno por uno).

Hecho notable es que las moléculas de un cristal líquido suelen tener dos o más átomos de carbono (y en particular anillos bencénicos) y que su temperatura de clarificación depende de este número, así como la temperatura de fusión o la temperatura de transición entre las diferentes mesofases.

LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Nemático viene del griego $\nu\eta\mu\alpha$ (nematos), cuyo significado es hilo o hebra. En la sección anterior insistíamos sobre la forma alargada de las moléculas en los cristales líquidos. En los nemáticos estas moléculas alargadas tienden a ponerse (estadísticamente) paralelas entre sí. Esto no significa que el paralelismo sea perfecto, pudiendo haber moléculas cuyos ejes están desviados entre sí hasta 40 grados; hay quien ha comparado un nemático con una gavilla de mies. Por otra parte, el que las moléculas estén dispuestas paralelamente no indica que sus moléculas formen filas o columnas perfectamente definidas. Esta alineación de orientación ha sido subrayada, entre otros, por el físico francés P. G. de Gennes (nacido en 1932). El paralelismo entre las moléculas, como se comprenderá, va a ser la causa principal de las características de los nemáticos: birrefringencia (antes señalada), conducen el calor más rápida y eficazmente en la dirección del eje de orientación. Además, en presencia de un campo magnético las moléculas tienden a orientarse con sus ejes principales en la dirección de aquél.

Aplicaciones.—Si se coloca una pequeña capa de nemático entre dos placas conductoras transparentes, a partir de una tensión eléctrica aplicada a estas dos placas y que puede ser tan pequeña como cinco voltios, el líquido que era transparente se enturbia; lo que ha ocurrido es que sus moléculas, que estaban orientadas paralelas a un eje, al aplicarles la tensión eléctrica se perturba localmente su paralelismo colectivo. Si tuviéramos una capa de nemático, de pocos centímetros de altura, colocada entre dos placas tan grandes como queramos, y en estas placas aplicásemos a diferentes puntos diferentes tensiones eléctricas, en cada punto el líquido será más o menos turbio según la tensión aplicada a cada punto particular y el conjunto de todos los puntos bien pudiera darnos una imagen (la formación de imágenes por puntos la encontramos en los cuadros de la escuela puntillista [posimpresionismo]; en particular en la *Parade de cirque*, de Seurat, museo de «Jeu de Paume», París).

Tal efecto puede ser utilizado en anuncios luminosos, formación de números en relojes, cajas registradoras y calculadoras de bolsillo. Obviamente, para la formación de la imagen de un televisor. En este último caso su empleo es extraordinariamente interesante por las razones siguientes:

- i) Se elimina el tubo de rayos, por lo que el televisor se reduce al grosor de un cuadro.
- ii) La luz de la imagen puede provenir de luz exterior. Nada mejor, pues, que la luz solar para ver la imagen.
- iii) Apenas hay consumo eléctrico y además no es preciso acudir a las enormes y peligrosas tensiones eléctricas, de diez a quince mil voltios, precisas para el normal funcionamiento de un tubo de televisión actual. Para un cristal líquido las tensiones serían de decenas de voltios, no necesariamente de corriente continua.
- iv) No hay restricciones en cuanto al tamaño de la pantalla, pudiéndose hacer ésta tan grande como se quiera. De ahí su utilización para anuncios.

Asimismo, si sobre una delgada película de nemático llega una perturbación ultrasonora, digamos de diez megaciclos, el nemático difunde extraordinariamente la luz ambiente, si la potencia sonora es superior a unos quince milivatios. De este modo, el ultrasonido se transforma para el espectador en luz visible.

Ejemplos de nemáticos son lo que los técnicos denominan PAA (para-azoxi-anisol), APAPA (p-aminofenil acetato de anisilideno) y MBBA, antes mencionado.

LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

Hablábamos de los cristales líquidos nemáticos como formados de moléculas alargadas situadas paralelamente. En el caso de los colestéricos esta imagen se complica, a saber: imaginemos una capa muy delgada de nemático (algo así como un conjunto de lápices, que serían las moléculas, situados paralelamente sobre una mesa); sobre esta capa añadimos otra capa de nemático, pero cuyo eje de orientación esté desviado un cierto ángulo respecto al eje de orientación de la capa anterior (en el ejemplo expuesto esto equivaldría a poner un conjunto de lápices transversales encima de los que ya teníamos, pero paralelos entre sí); y así sucesivamente vamos añadiendo delgadas capas de nemático tales que se diferencian de la anterior en que el eje de orientación forma un cierto ángulo con el eje de orientación de la capa anterior. De ahí que un colestérico posea una estructura helicoidal, o sea, de escalera de caracol. El eje vertical de la escalera es el eje principal del colestérico. Las moléculas se orientan perpendicularmente a dicho eje. Así, al desplazarse a lo largo del eje, es decir, al subir o bajar la escalera, se observa que la dirección de alineamiento molecular va girando. Es como si a una persona con los brazos al frente la observáramos subir o bajar la escalera. A la distancia vertical que hay entre una postura y la misma próxima inmediata vertical o inferior se la denomina paso de hélice, $2L$, de la escalera. En lo anteriormente expuesto, hablar de capas, por supuesto delgadas, simplemente significa que, en media, las moléculas de cada capa tienden a alinearse paralelamente entre sí. Un colestérico se presenta, pues, como una superposición de capas nemáticas. De ahí que Friedel, en 1922, les llamase nemático-colestéricos.

Ejemplos de sustancias colestéricas son casi todos los derivados del colesterol, aunque tal sustancia no lo sea: ésteres de colesterol, el nonaoato de colesterol o el cinamato de colesterol.



Aplicaciones.—Un colestérico iluminado con luz blanca (que contiene al menos del violeta al rojo) posee un aspecto irisado bellísimo y su color varía según la dirección en que se le observe (esta propiedad se conoce por el nombre de reflexión selectiva de la luz). El color observado depende de lo que hemos llamado el paso de la hélice (véase sección anterior), y así, al variar dicho paso de hélice varía el color (pudiendo ir del violeta al rojo, pasando por el azul, verde y amarillo). El paso de la hélice puede ser cambiado mediante perturbaciones externas: de temperatura, de presión, etc. De ahí su posible utilización para detectar tumores cancerígenos o la actividad anómala de un centro ganglionar. Para ello basta embadurnar de colestérico la región de interés y establecer, a partir del color que tome el cristal líquido, el mapa de temperatura superficial del paciente. De manera análoga se pueden detectar defectos en soldaduras, defectos en estructuras metalúrgicas, anomalías en circuitos eléctrico-electrónicos de difícil acceso. Una zona de calentamiento anómalo corresponde a una región azulada. Hay en el mercado mezclas colestéricas capaces de medir intervalos de tres grados entre 20° C y 70° C o de cinco grados entre 20° C y 65° C.

Es decir, cualquier agente que perturbe el paso de hélice de un colestérico puede, en principio, ser detectado mediante un cambio de color. De esta manera pueden ser empleados en la visión nocturna, debido a que la luz infrarroja (invisible) perturba este paso de hélice, o como detectadores de gases nocivos. Así, por ejemplo, con una mezcla roja de varios colestéricos, gases de cloroformo, de benceno, de éter, de petróleo o de tricloroetileno, pueden ser detectados por el cambio a color azul. Un pequeño tanto por millón del gas basta para producir un espectacular cambio de color. Asimismo, el ultrasonido actúa sobre el paso de hélice, y, por tanto, cabe pensar en los colestéricos para la detección y análisis de bandas sonoras inaudibles por el hombre.

LÍQUIDOS ESMÉCTICOS

Esméctico («jabonoso») viene del griego *σμηγμα* (smectos), que equivale a grasa o fango.

Los esmécticos poseen un ordenamiento de sus moléculas mayor

al que existe en los colestéricos y en los nemáticos (solamente paralelismo). Mediante difracción de rayos X (técnica muy utilizada para el estudio de la materia, tanto en estado sólido como en líquido) se ha podido comprobar que un esméctico está formado por capas paralelas de unos 0 a 30 Å (1 Å es la diezmillonésima de milímetro) de espesor. A diferencia de los colestéricos, las capas son ahora paquetes de lápices o cigarrillos, unos sobre otros, según el eje más grande. Hasta al menos tres (probablemente ocho) tipos distintos de líquidos esmécticos se han descubierto:

i) En el esméctico llamado *A*, las moléculas de cada capa se orientan según la perpendicular al plano principal de las mismas. Hay, pues, una sola dirección privilegiada.

ii) En el esméctico *C*, las moléculas situadas en una capa forman un mismo ángulo con la perpendicular a la propia capa. Este ángulo puede variar con la temperatura. Contrariamente a lo que ocurría en el esméctico *A*, en este caso hay dos direcciones privilegiadas (la dirección perpendicular a la capa y la que forma un ángulo fijo con ésta, y es la dirección según la cual se orientan las moléculas); se habla, pues, de cristales biáxicos. Parece ser importante en todos los casos que las moléculas de cada capa no son libres de moverse arbitrariamente en ella.

Este mayor ordenamiento hace que los esmécticos sean la mesofase (fase intermedia entre estado sólido y líquido) más próxima al estado sólido. De aquí que su viscosidad³ sea muy grande frente a la de los nemáticos. Es, pues, la etapa de líquido más próxima a los sólidos.

La mesofase esméctica parece ser más fácilmente obtenible enfriando un nemático que calentando el sólido orgánico correspondiente. En general, las más frecuentes y sencillas secuencias que se conocen al calentar un sólido orgánico, si es que hay etapas intermedias, ocurre según los esquemas: a) *sólido* → *esméctico* → *nemático* → *líquido ordinario*; b) *sólido* → *colestérico* → *líquido ordinario*.

La razón de que, en general, no sean posibles las transiciones

³ Propiedad que tienen los flúidos de ofrecer resistencia al cambio de «forma». Así, el aceite se dice ser más viscoso que el agua.

térmicas de colestérico a nemático hay que buscarla en la simetría. En un nemático o bien no se puede distinguir entre derecha e izquierda de sus moléculas (son moléculas cuya imagen en un espejo es idéntica al original; esto no es lo que ocurre con las manos del hombre, pues la mano izquierda vista al espejo *da* la mano derecha), o bien, si la distinción fuera posible, el líquido contiene, en media, tantas de unas como de otras, formando lo que se llama una mezcla racémica. Un colestérico, por la estructura helicoidal, posee la *quiralidad* derecha-izquierda; esto se debe a que si miramos una hélice en un espejo, la imagen que vemos no es la misma que la original, sino que gira en sentido contrario. Una sustancia con esta característica es *ópticamente activa*, por la influencia que su estructura tiene sobre la luz que incide sobre ella, forzando el giro de polarización de la luz. Si lo gira a la derecha, la sustancia se denomina dextrógira, y si lo hace hacia la izquierda, levógira⁴. Cuando la sustancia no es ni dextrógira ni levógira, se dice quiralmente simétrica (es lo que ocurre en un nemático).

Por tanto, el proceso *sólido* → *esmético* → *nemático* → *líquido ordinario* se da para sustancias quiralmente simétricas, mientras que el proceso *sólido* → *colestérico* → *líquido ordinario* es para sustancias ópticamente activas.

Parece ser que aún no han sido encontradas aplicaciones industriales, u otras, de los esméticos. Conste, sin embargo, que esta mesofase es de gran interés en la investigación biológica, porque simula muy bien a las capas dobles de las moléculas lípidas (membranas lipídicas).

Conviene distinguir los líquidos orgánicos cuyas características varían según varía la temperatura (fases termotrópicas), que son de los que nos hemos ocupado, de aquellos compuestos cuyas peculiares propiedades aparecen cuando apropiadamente se disuelven (fases liotrópicas); de estos últimos son, por ejemplo, los auténticos jabones y las membranas lípidas.

⁴ El carácter levógiro (zurdo) o dextrógiro de una sustancia es importante en la Naturaleza. La quiralidad (como la de nuestras manos) es básica para la vida. Así, los aminoácidos vitales son levógiros; el ácido ascórbico dextrógiro es la vitamina C. El azúcar de la uva o glucosa es también dextrógiro; pero el azúcar de los frutos es levógiro. El azúcar de caña o de remolacha no es ópticamente activo.

ALGUNOS DATOS DE INTERÉS ECONÓMICO

Puede afirmarse que el interés tecnológico y económico de los cristales líquidos sólo es, o será, comparable a lo ocurrido con los transistores. Así, aunque entre 1936 y 1967 a lo más se registró, en Estados Unidos y Gran Bretaña, una patente por año, hubo siete en 1968, once en 1969, al menos dos en 1970 y más de once en 1971. El mayor esfuerzo en investigación en cristales líquidos se debe a las multinacionales Marconi y R. C. A. Esta última compañía lleva en el asunto desde los años sesenta. Sus laboratorios de Princeton (Estados Unidos) han llegado a conseguir nemáticos estables entre 0 y 100° C. Además, parece que tienen ya a punto un modelo, no industrializable aún, de televisor del grosor de un cuadro.

En Estados Unidos, aparte de las compañías mencionadas, se interesan seriamente por los cristales líquidos las compañías Optel (organizada por ex miembros de la R. C. A.), Rank Xerox, Vari-Light, Eastman-Kodak, Procter and Gamble, I. B. M., National Cash Register, Westinghouse, entre otras. Optel anunció ya en 1972 una cartera de pedidos de cristales líquidos para relojes electrónicos por valor de diez millones de dólares (esta compañía comenzó sus ventas en 1970). Se espera que en 1980 el mercado de cristales líquidos para relojes electrónicos oscile entre lo necesario para 100 a 300 millones de unidades. Nótese que la producción mundial de relojes en 1972 fue de 150 millones, de los cuales sólo medio millón eran electrónicos. De ese total, Suiza fabricó unos 72 millones de unidades. Añadamos que la Unión Soviética y otros países, como Japón, las dos Alemanias, Francia, Inglaterra y Holanda, poseen centros, tanto académicos como industriales y militares, de investigación de los cristales líquidos. Por último, aunque sea un dato de 1971, un estudio de la compañía Arthur D. Little Inc. preveía para 1975 un mercado mundial de cristales líquidos de entre quince y veintidós millones de dólares. Todo ello muestra su extraordinario porvenir tecnológico.

* * *

Agradecimientos.—Es con placer como agradezco a P. G. de Gennes (del College de France, París), a A. Rapini, E. Dubois-Violette, E. Guyon y P. Pieranski (de la Universidad París-Sur, Orsay, Francia) el haberme iniciado, en múltiples conversaciones a lo largo de los últimos meses, a los innumerables aspectos y sutiles propiedades de estas fascinantes fases de la materia, cuyo descubrimiento se debe, en numerosas ocasiones, a ellos mismos. La presente nota divulgadora de los cristales líquidos no habría sido posible sin la ayuda de mi colaborador José L. Ibáñez.

REFERENCIAS DE INTERES GENERAL

1. G. Friedel: *Annales de Physique*, 18 (1922), 273.
2. I. G. Chistyakov: *Soviet Physics Uspekhi*, 9 (1967), 55.
3. G. W. Gray: *Molecular Structure and the properties of Liquid Crystals*, Academic Press, Londres, 1962. Aunque un poco antiguo, este libro sigue siendo una enciclopédica fuente de información físico-química.
4. Hay dos libros anunciados muy interesantes: *a)* uno de P. G. de Gennes, Oxford University Press (aparecerá en 1974); *b)* otro de H. Kelker, Verlag Chemie (aparecerá en 1975). En ambos casos, el título será algo así como «Liquid Crystals».