

I cristalli liquidi

Un' introduzione critica - Parte II

Alessandro Marchetti^{a,b*}, Valentina Domenici^c

a. Scuola Normale Superiore, Piazza dei Cavalieri 7, 56127 Pisa (Italy).

b. Centre de RMN à Très Hauts Champs 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne (Francia).

c. Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli studi di Pisa,
via Risorgimento 35, 56126 Pisa (Italy).

Abstract

Liquid crystal (LC) is nowadays a very commonly-used term but, like many other words imported from scientific literature into common life, its deep meaning is poorly understood. In fact, this term is the product of an historical evolution and, although its composite form tends to suggest the concept of something between the two aggregation states, this idea is partially ambiguous and sometimes misleading. This is due to several reasons: 1) liquid crystals are a peculiar and not an intermediate aggregation state, they are more precisely "mesophases"; 2) liquid crystals are not the only class of materials showing properties attributable to the liquid and solid states, but they are part of the wider class of so-called "soft materials"; 3) "LC" implicitly refers to a "defined" type of substance (like an "alcohol", or a "base"), whilst it should be more correct to introduce the concept of "liquid crystalline properties", which are typical of pure substances as well as of mixtures, and specific of phases under a defined narrow or wide interval of thermodynamic conditions. All these statements should be kept in mind when introducing the basic concepts of the LC field to the newcomers: it is indeed very important to stress the principle that a popular explanation for a general audience is often differently targeted than a critical introductory explanation for people that really want to focus on the scientific aspects.

According to these guidelines, in this second part of our didactic review, following the basic concepts provided in the first part (A. Marchetti, V. Domenici, in 'La Chimica nella Scuola', Anno 2010, vol. III), we will go into details of the two main categories of Liquid Crystals: the "Thermotropic" and "Lyotropic" LC systems.

Thermotropic liquid crystalline molecules, called "mesogens", will be described in terms of their basic chemical and conformational features. Depending on their average shape, eventual molecular chirality and type of mesogen-mesogen interactions, several organized supra-molecular structures may be thermodynamically stable in a certain temperature range between the isotropic and the crystalline phases: starting from the calamitic (rod-like) mesogens to the more complex dendrimer and bent-shape molecules, we will briefly review the most commonly observed mesophases (i.e. nematic, smectic, ...), linking their structural and self-assembling properties to their possible technical applications.

Finally, in the last part of this review, we will introduce the definition of "lyotropic" systems, discussing their heterogeneous nature and variety of aggregation properties. The presence of one or more different molecular components diluted in a solvent, which very often is water, and the role of their relative concentration are key to understanding this class of "soft systems". The intrinsic complexity of lyotropic liquid crystals and their ability to form stable aggregates of different shapes (i.e. micelles, lamellar structures, ...) allows them to play a pivotal role in several applications spanning from medical and drug-delivery microsystems to minerals extraction methods.

Parole chiave:

materiali, cristalli liquidi, fluidi, anisotropia, mesofasi, classificazione, nematico, colesterico, smettico, storia, applicazioni.

Parte II

In questa seconda parte del lavoro inizieremo col prendere in esame le fasi liquido cristalline termotropiche, di cui vedremo le caratteristiche generali e i principali tipi di mesogeni. Ci concentreremo poi sui mesogeni calamitici, di cui vedremo la struttura generale e le principali mesofasi, usando queste nozioni per accennare brevemente anche alle altre mesofasi liquido cristalline, ottenute da mesogeni discotici e delle loro mesofasi, da dendriti e da policatenari, da cristalli liquidi "banana" e da cristalli liquidi polimerici. Nella seconda ed ultima Sezione tratteremo il settore dei liotropici, mostrando come questo settore delle scienze dei materiali sia molto interessante anche dal punto di vista applicativo. Per molti dei termini tecnici, forniremo una pratica traduzione in lingua inglese che possa meglio orientarvi nella comprensione delle fonti bibliografiche.

*Autore per corrispondenza: e-mail: a.marchetti@sns.it; tel: 0033-(0)4-26233873; fax: 0033-(0)4-78896761

1. CRISTALLI LIQUIDI TERMOTROPICI

Le mesofasi ottenute riscaldando un solido cristallino (oppure raffreddando un liquido isotropo) sono dette termotropiche, in quanto la transizione di fase è indotta dalla temperatura. Quando un normale cristallo ordinato viene riscaldato, il moto termico delle molecole all'interno del suo reticolo aumenta finché le vibrazioni divengono così intense da distruggerne la precedente disposizione, dando così luogo ad una fase completamente disordinata. La temperatura alla quale ciò avviene è detta temperatura di fusione, mentre il calore necessario a rompere il reticolo è detto calore latente di fusione. Nei cristalli liquidi termotropici questo processo di fusione avviene attraverso una o più fasi intermedie, dando origine quindi a degli ulteriori passaggi di fase, caratterizzati, come la normale fusione/solidificazione, da una precisa temperatura, da calore latente non nullo e da una variazione discontinua della densità (transizione del primo tipo secondo Ehrenfest)[1]. In genere le temperature di transizione ai margini inferiore e superiore dell'intervallo di esistenza di mesofasi liquido cristalline vengono denominate in modo più specifico 'temperatura di fusione' (T_f) e 'temperatura di isotropizzazione' (T_i).

Le fasi termotropiche si dividono a livello fenomenologico in due categorie:

- enantiotropiche, se la transizione di fase avviene sia raffreddando che scaldando il campione;
- monotropiche, nel caso in cui questa avvenga in una sola direzione, o in raffreddamento o in riscaldamento.

Ricordiamo che il diverso comportamento di un sistema lungo un percorso (termodinamico in questo caso) in due sensi distinti prende in letteratura scientifica il nome più generale di isteresi.

Il mesogeno

In modo schematico, in generale si abbina al concetto di fase termotropica il concetto di mesofase composta da sostanze pure, in cui quindi l'unità mesogenica non è altro che una semplice molecola, detta mesogeno. Non mancano eccezioni a questa visione, che accenneremo più avanti.

Per molti anni, tuttavia, i cristalli liquidi di sostanze pure sono stati gli unici cristalli liquidi davvero indagati a livello scientifico, soprattutto per quel che riguarda la relazione fra forma e "proprietà" delle molecole. Anni di letteratura scientifica forniscono un numero enorme di dati che permettono di tracciare una classificazione indicativa dei principali mesogeni in base alla loro forma[2]. Tuttavia, nonostante ci siano delle "linee guida" che accomunano le molecole appartenenti a certe classi di cristalli liquidi, non sempre quello che è prevedibile sulla carta si realizza nella pratica, e siamo quindi ben lungi dal poter stabilire se un composto non ancora sintetizzato possenga eventualmente proprietà liquido cristalline. In generale la peculiarità dei mesogeni termotropici è quella di avere anisotropia di forma, in altre parole essere non sferici, a differenza di quanto accennato nel caso dei cristalli plastici. Il modello geometrico di riferimento per molti di questi è l'ellissoide, cioè la superficie quadrica che costituisce l'analogo dell'ellisse in tre dimensioni. L'equazione dell'ellissoide in un sistema di coordinate cartesiane xyz è:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

dove a , b e c sono numeri reali positivi che determinano la forma dell'ellissoide, e sono i cosiddetti semiassi, legati per una molecola reale alle componenti del momento di inerzia tensoriale. Se tutti i valori sono differenti si ha un ellissoide scaleno, se due di questi numeri sono uguali (per l'approssimazione a livello "pratico" basta che siano "simili"), l'ellissoide si dice **ellissoide di rotazione**. Un'ulteriore distinzione in base alla forma è tra:

- *mesogeni calamitici*, in inglese *rod-like*. Le molecole sono allungate e vengono rappresentate da rotori detti prolati. La simmetria effettiva è cilindrica, con asse lungo molecolare parallelo all'asse del cilindro ($a > b = c$);
- *mesogeni discotici*, in inglese *disk-like*. Le molecole hanno forma di disco, con simmetria di rotori oblatti. La simmetria effettiva è sempre cilindrica, con l'asse perpendicolare al piano molecolare ($a < b = c$);

Tuttavia, il comportamento liquido cristallino termotropico è stato riscontrato in fasi di molecole di altra forma, *mesogeni* formati da molecole piegate, in inglese *banana-shaped* o *bow-shaped*, che danno luogo a fasi particolari non sempre riconducibili a quelle formate dagli altri termotropici, il cui studio è recente e tuttora aperto.

Unità mesogeniche non molecolari possono infine originare fasi termotropiche non costituite da sostanze pure, e questo riguarda, ad esempio, i *cristalli liquidi di tipo sanidico*, in inglese *lath-shaped* o *board-shaped*, che sono costituiti generalmente da dimeri di molecole interagenti attraverso legami a idrogeno, e i *cristalli liquidi di tipo polimerico* (PLC o *polymer liquid crystals*).

Struttura dei mesogeni

Vediamo ora quale struttura chimica è in genere associata ai mesogeni termotropici. I primi tipi di mesogeni studiati sono stati i calamitici con la loro caratteristica forma a bastoncino (**Fig. 1**).

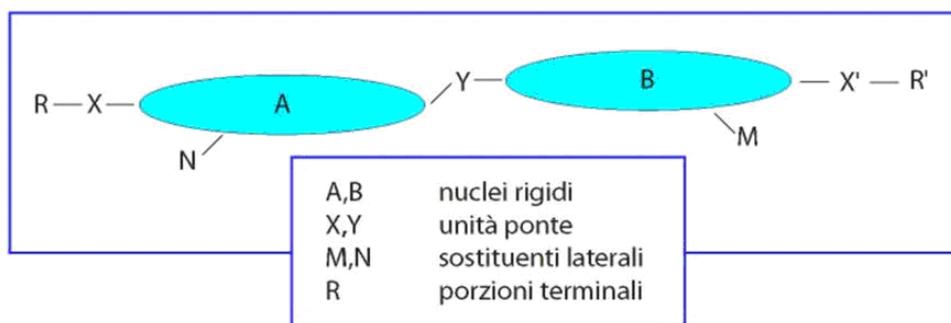


Figura 1. Struttura schematica di un mesogeno calamitico termotropico “standard”. Le sigle corrispondenti alle porzioni sono riportate, riquadrate, in legenda.

Le molecole di mesogeno presentano uno o più frammenti rigidi, a scarsa mobilità conformazionale, che ne formano una sorta di nucleo centrale (detto *core*), a cui sono collegate estremità mobili con elevata flessibilità conformazionale. Le varie componenti, rigide e flessibili, possono essere legate tramite legami C-C o tramite gruppi funzionali, detti *linker*. In generale si possono individuare quattro tipi di componenti strutturali (il nucleo rigido, le porzioni terminali, le unità ponte e i sostituenti laterali).[2] Di queste solo le prime due sono essenziali e imprescindibili per conferire proprietà liquido cristalline. Il nucleo rigido non è quasi mai un unico blocco ma è formato da due (o più) sottostrutture di natura organica dotate di scarsa mobilità conformazionale (indicati in **Fig. 1**, come A e B). Queste porzioni rigide di base possono essere fra loro “fuse” (connesse eliminando alcuni legami delle unità di partenza, come nel caso del naftalene), oppure unite con formazione di nuovi legami, ad esempio un semplice legame C-C o da un gruppo Y (che chiameremo “nodo”), tale da garantire comunque una forma allungata. In genere queste unità strutturali sono di natura aromatica ed eteroaromatica, ma esistono anche mesogeni calamitici aventi anelli ciclici saturi, o anelli con legami a ponte di idrogeno tra due gruppi carbossilici. I nodi o *linking groups* (X, X' e Y, in **Fig. 1**) possono essere interposti all'interno del *core* o anche tra R e R' (i gruppi esterni) ed il nucleo rigido della molecola. Tradizionalmente il loro inserimento nelle strutture dei mesogeni fu dovuto a necessità di sintesi, ma ben presto ci si rese conto che essi non avevano solo un semplice ruolo connettivo, essendo fondamentali nel modificare la lunghezza dei mesogeni e per incrementare l'anisotropia di polarizzabilità molecolare. Per facilitare la formazione di fasi liquido cristalline questi gruppi devono avere struttura compatibile col resto della molecola (ad es. se connettono due unità rigide devono farlo preservando la linearità del *core*): in altri termini essi modulano, più che alterare, le proprietà chimico-fisiche del mesogeno. I gruppi esterni, R e R', svolgono il ruolo di porzioni terminali. Ne esiste una gran varietà: i più comuni sono rappresentati da atomi piccoli e fortemente polari quali i gruppi ciano (CN), tiociano (SCN) e l'atomo di fluoro (F), oppure da catene alchiliche ed alcossiliche di varia lunghezza. Oltre a ciò la funzione delle catene alchiliche e alcossiliche è quella di stabilizzare l'ordine orientazionale molecolare. Molti cristalli liquidi hanno strutture che presentano due catene terminali, uguali o diverse, con un numero pari o dispari di atomi di carbonio, caratteristica apparentemente irrilevante, ma in realtà di grande impatto sulla natura delle mesofasi di questi composti. L'aumentare del numero di unità rigide porta in genere a formare più facilmente fasi cristalline e ad innalzare il loro punto di isotropizzazione, mentre per le porzioni flessibili l'aumento della lunghezza determina una diminuzione delle temperature di transizione. Inoltre, le deviazioni dalla linearità delle catene alchiliche e alcossiliche, dovute alla loro conformazione “*all trans*”, rende meno stabili le fasi liquido cristalline abbassandone di conseguenza la temperatura di isotropizzazione. Anche la natura chirale delle fasi liquido cristalline spesso è legata alla presenza di centri chirali proprio sulle porzioni terminali dei mesogeni. Di natura decisamente diversa da R e R' sono invece i sostituenti laterali (M e N, in **Fig. 1**), come F, Cl, Br, CN, NO₂, CH₃ e CF₃, specificatamente inserite per modulare le proprietà chimico-fisiche della fase. L'effetto delle sostituzioni è molto più marcato sui frammenti rigidi, ad es. aromatici, piuttosto che sulle parti flessibili terminali. Fra i possibili gruppi laterali gli alogeni, soprattutto il fluoro per i sistemi aromatici, sono particolarmente adatti sia perché sono di più facile sintesi (e quindi disponibili commercialmente a basso costo), sia perché le loro dimensioni sono tali da non generare fasi instabili, oltre al fatto che la loro polarità genera cambiamenti molto interessanti nelle mesofasi.

Descrizione delle mesofasi

Indipendentemente da come la fase si sia formata, si distinguono due grandi categorie di fasi liquido cristalline termotropiche: le fasi *nematiche* e quelle *smettiche*. In questa sezione le tratteremo approfonditamente, per poi passare alle fasi definite *chirali*. Ricordiamo che la prima grande classificazione di Friedel, nel 1922, era originariamente tripartita, perché aggiungeva alle nematiche e smettiche le mesofasi colesteriche, che adesso vengono inserite nel settore

dei cristalli liquidi chirali. La classificazione che faremo è in linea con le trattazioni divulgative e i testi di chimica di base, anche se occorre ricordare che oggi si conoscono più di 30 fasi liquido cristalline diverse.

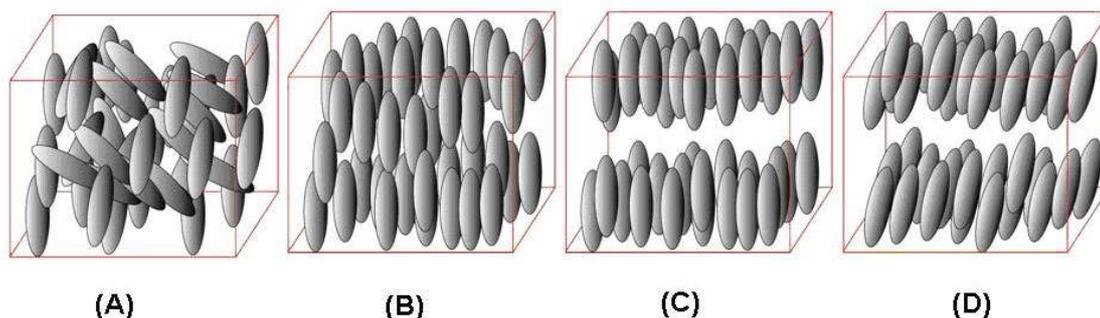


Figura 2. Principali tipi di mesofasi liquido cristalline termotropiche di un mesogeno molecolare calamitico “standard”, ordinate da sinistra a destra in funzione del crescente ordine al loro interno (temperatura decrescente): (A) fase liquida isotropa (*I*), (B) fase nematica (*N*), (C) fase smettica A (*SmA*) e (D) fase smettica C (*SmC*).

Fasi nematiche:

Sono in assoluto i cristalli liquidi sintetici più diffusi, tanto che al giorno d’oggi se ne conoscono svariate decine di migliaia. Generalmente si trovano indicati con la lettera *N*. Nematico viene dal greco $\nu\eta\mu\alpha$ (“filo”) e fu coniato da Friedel perché, osservando al microscopio ottico uno strato sottile di queste sostanze, notò strisce parallele simili a filamenti (si trattava più propriamente di difetti del tessuto ottico). In questa mesofase le molecole allungate tendono ad allinearsi mediamente lungo una direzione preferenziale, il già citato direttore, manifestando pertanto ordine orientazionale a lungo raggio, ma non posizionale (**Fig. 2B**). La simmetria della mesofase è uniassiale attorno al direttore: i.e. la natura della fase non cambia ruotando attorno a quest’ultimo. La direzione del direttore non è costante all’interno del campione se non in presenza di perturbazioni esterne, come campi elettromagnetici o particolari condizioni di superficie. In assenza di questi “agenti orientanti”, la direzione del direttore varia con continuità in modo da mantenere localmente (in piccoli microdomini) una simmetria uniassiale ma macroscopicamente una sostanziale isotropia. Nella fase nematica le molecole mostrano di regola una discreta mobilità intramolecolare congiuntamente ad una certa dinamicità conformazionale. I moti diffusivi traslazionali sono simili a quelli presenti nella fase liquida isotropa. Una delle conseguenze dirette di questa elevata mobilità è la bassa viscosità della fase nematica, molto simile a quella presente nei liquidi isotropi, anche se essa è anisotropa per effetto dell’ordine orientazionale. Alcune eccezioni sono state osservate recentemente per fasi nematiche formate da sistemi molecolari non calamitici, ad es. da mesogeni *banana-shaped* o da polimeri liquido-cristallini.

Fasi smettiche

Il nome deriva dal greco $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ (“sapone”), dovuto al fatto che le soluzioni di prodotti detergenti sono esempi di questa categoria di cristalli liquidi. In queste fasi le molecole sono allineate tra loro come in un nematico, ma anche disposte in strati paralleli in grado di scorrere l’uno sull’altro. Quindi, essi posseggono oltre ad un ordine orientazionale anche un ordine posizionale, perché nella direzione perpendicolare ai piani compare una distribuzione regolare e periodica dei centri di massa delle molecole. Rispetto alla nematica si tratta di una fase più ordinata, stabile a temperature più basse, con viscosità elevata nonostante una certa fluidità indotta dallo scivolamento dei piani gli uni sugli altri. Questo tipo di fase presenta un alto grado di polimorfismo, perché anche se l’ordine è globalmente maggiore, all’interno dei piani le molecole possono orientarsi in modi fra loro assai differenti dando origine a una gran varietà di mesofasi[3], denominate generalmente con la sigla **Sm** seguita da una lettera dell’alfabeto, attribuita in base all’ordine di scoperta, che individua la sottocategoria di fase smettica (A, B, C...). Queste mesofasi vengono caratterizzate principalmente tramite misure di diffrazione a raggi X, dalle informazioni ottenibili dalla miscibilità fra le fasi in sistemi binari, dalle immagini prodotte al microscopio ottico e dalle proprietà calorimetriche. Un’ulteriore suddivisione esiste tra le mesofasi smettiche con o senza ordine posizionale all’interno dei piani. Le mesofasi smettiche più fluide più comuni e meglio caratterizzate sono quelle che non hanno ordine posizionale nei piani e sono dette A e C[4] (**Fig. 2C e Fig. 2D**).

Nella smettica A (*SmA*) il direttore è perpendicolare al piano smettico e non c’è nessun particolare ordine posizionale all’interno degli strati, dove le molecole sono mediamente parallele e libere di ruotare attorno all’asse lungo molecolare (**Fig. 2C**). La fase è uniassiale, essendo le due direzioni perpendicolari a quella descritta dal direttore del tutto equivalenti in termini di proprietà elettroottiche e meccaniche. In alcune *SmA* lo spessore dei piani è più piccolo della lunghezza massima dei mesogeni. Assai più raro è invece il caso in cui lo spessore fra i due strati supera la lunghezza

molecolare, cosa che si verifica quando le molecole hanno gruppi fortemente polari in posizione laterale, tali da far assumere ai mesogeni una disposizione antiparallela per minimizzare le repulsioni intermolecolari.

La smettica C (SmC), a differenza della SmA , è caratterizzata dalla presenza di un angolo di inclinazione (*tilt*, in genere indicato con la lettera greca q) tra il direttore locale, interno ai piani smettici, e la normale ai piani stessi, fatto questo che la rende biassiale (e nel complesso monoclina) (**Fig. 2D**). Sebbene la mobilità molecolare fra piani sia simile alla fase smettica A, la rotazione attorno all'asse principale di simmetria molecolare sembra essere più impedita. L'angolo di inclinazione dipende dalla temperatura e tende a zero in prossimità della transizione $SmC-SmA$.

Esistono poi mesofasi smettiche con ordine posizionale nei piani smettici. Tra queste vi sono sia fasi che presentano un'orientazione molecolare media perpendicolare ai piani, sia fasi dove i mesogeni sono inclinati (o *tiltati*) rispetto alla normale dei piani smettici. Nel caso di impaccamenti molecolari compatti le molecole tendono ad assumere una struttura esagonale all'interno dei piani dando origine alla fase smettica B (SmB), di cui esistono due varianti: con ordine a lungo raggio, quasi cristallina (detta anche SmL) o con ordine a corto raggio (SmB esatica o più semplicemente "fase esatica"). Nel caso di strutture inclinate, con ordine posizionale nei piani, si distinguono alcune varianti inclinate della SmB esatica (dette I, F e M) e varianti della SmB cristallina, ovvero G e J. In particolare, nella SmG è presente un ordine tridimensionale a corto raggio. Ci sono anche casi più complessi, come la SmE , in cui si ha una disposizione degli assi corti a lisca di pesce, a formare una mesofase biassiale. Due possibili strutture inclinate sono esibite dalla smettica H e dalla smettica K, che si differenziano per l'inclinazione dell'orientazione molecolare media. Riassumendo, le mesofasi smettiche più comuni sono la SmA e la SmC , a cui si affiancano varianti con ordine all'interno dei piani quali la SmB e i suoi derivati (I, F, J, G e M), fino alle fasi E, H e K, che somigliano a veri e propri cristalli per il loro marcato ordine posizionale.

La regola di Sackmann e le fasi rientranti

Il polimorfismo dei sistemi liquido cristallini non può essere predetto rigorosamente e non esiste una regola generale capace di mettere in relazione il manifestarsi delle varie fasi col variare della temperatura. Attualmente, comunque, data la grande quantità di cristalli liquidi sintetizzati, si possono trovare strette analogie fra sequenze di fasi distinte in composti polimorfici simili: questo lavoro di razionalizzazione è stato svolto da Sackmann. A lui si deve la seguente regola empirica sull'ordine di comparsa delle mesofasi termotropiche, che illustra come esse si manifestino in generale al crescere della temperatura (da sinistra verso destra):

{solido cristallino - SmH - SmK - SmE - SmG - SmJ - SmF - SmL - SmI - SmB_{Hex} - SmM - SmC - SmA - N - Isotropo}

La regola di Sackmann prevede un decremento dell'ordine molecolare avvicinandosi alla fase isotropa, con le fasi nematiche che seguono le smettiche, che vedono al loro interno manifestarsi prima quelle quasi-cristalline (SmH , SmK , SmE), poi quelle caratterizzate da minore ordine posizionale all'interno dei piani (SmG , SmJ , SmF , SmL , SmI , SmB_{Hex} , SmM) e infine quelle prive di ordine posizionale all'interno dei piani (SmC e SmA). Fino a oggi non è mai stata scoperta una sostanza capace di esibire tutte le mesofasi riportate nella regola di Sackmann: al momento si conoscono molti smettogeni aventi più di cinque fasi smettiche distinte e altre aventi cinque fasi smettiche e una nematica. La regola di Sackmann è sostanzialmente valida per tutti i mesogeni calamitici, con eccezioni interessanti che si manifestano in molecole con catene flessibili particolarmente lunghe, o con la tendenza a associarsi in dimeri. Si tratta di casi di *rientranza*, i.e. casi in cui fasi meno ordinate e meno viscosi si manifestano al calare della temperatura dopo una serie di fasi a simmetria maggiore. Occorre ricordare che la prima sequenza di transizione di fase a comportamento rientrante fu scoperta nel 1975 da Patricia Cladis, che ne è divenuta uno dei più importanti esperti mondiali.[5]

Fasi liquido cristalline chirali

Ad eccezione dei nematici colesterici, dei quali fa parte il primo cristallo liquido termotropico scoperto da Reinitzer, lo studio degli effetti della chiralità nei cristalli liquidi è piuttosto recente, anche se ha avuto negli ultimi trent'anni uno sviluppo tumultuoso: essa infatti conferisce alla fasi proprietà fisiche particolari di grande interesse tecnologico[6]. La chiralità di una fase viene indicata ponendo un asterisco alla sigla che ne indica l'analoga achirale (ad es. N^* , la fase nematica chirale detta anche colesterica). La chiralità di un mesogeno può essere messa in relazione alla chiralità della fase che forma, ma non sempre. L'introduzione di centri chirali nelle molecole mesogene può generare fasi chirali (purché non si usino miscele racemiche), ma esistono anche fasi chirali formate da mesogeni achirali. Le fasi chirali si possono anche formare per aggiunta di una quantità piccola di "drogante" chirale a mesogeni achirali. Ne è un esempio la fase colesterica indotta (indotta sempre con N^*) utilizzata per molti scopi applicativi. In questo caso, la chiralità non è più a livello nanometrico, i.e. molecolare, bensì al livello di dominio (gruppo di molecole in un intervallo di pochi micron) e si esplica in genere con la formazione di soprastrutture elicoidali. Si possono distinguere quindi: i) fasi chirali che sono una semplice variante delle corrispondenti achirali (i.e. le fasi colesteriche N^* e la SmA^*); ii) fasi a cui la chiralità conferisce una serie di varianti nuova e molto articolata (ad es. la fase ferroelettrica SmC^* e le sue sottofasi); iii) fasi di mesogeni a banana (in cui la chiralità è di tipo conformazionale) e iv) fasi "frustrate", che nascono dalla

competizione tra la tendenza a formare una soprastruttura elicoidale e la necessità termodinamica di riempire lo spazio in modo isotropo. Ne sono un esempio le fasi blu (BP), otticamente isotrope ma dalla struttura complessa con doppi arrangiamenti molecolari elicoidali e le fasi *twist grain boundary* (TGB), dove domini o blocchi smettici sono organizzati in soprastrutture elicoidali. Per la trattazione di queste fasi rimandiamo a testi specializzati,[7] mentre di seguito ci soffermeremo sulle fasi chirali più comuni, la fase N^* e la ferroelettrica SmC^* .

Fase nematica chirale (N^*)

La fase nematica chirale è detta storicamente colesterica, perché le mesofasi ricavate dai derivati del colesterolo furono le prime ad essere studiate, anche se oggi questo termine è stato limitato a definire una sottocategoria. Fasi di questo tipo non mostrano alcuna differenza all'analisi ai raggi X con le corrispondenti fasi achirali, ma hanno la particolarità di possedere una viscosità fortemente anisotropa, la capacità di riflettere selettivamente la luce e un potere ottico rotatorio circa mille volte superiore a quello di una normale sostanza chirale. L'origine della chiralità strutturale della fase si spiega ipotizzando che la presenza di un centro chirale induca forze intermolecolari che favoriscono l'allineamento delle molecole con un angolo di torsione sufficiente a indurre un effetto macroscopico nella fase: ne risulta una struttura che può essere vista come un insieme di piccoli strati localmente simil-nematici, ognuno ruotato di un piccolo angolo rispetto al precedente e al successivo. Di conseguenza, la loro direzione di allineamento locale non è costante nello spazio, ma segue una spirale, un *pattern* elicoidale continuo. La relazione fra la fase nematica e quella colesterica può essere evidenziata sperimentalmente. La struttura elicoidale della N^* può essere infatti "srotolata" per dare origine a una fase nematica ordinaria, ad esempio applicando un campo elettrico o un campo magnetico. La caratteristica identificativa della struttura elicoidale è il suo passo (in inglese *pitch*), che ne quantifica la periodicità posizionale: esso è definito come la distanza necessaria al direttore per eseguire un giro completo attorno all'asse dell'elica (**Fig. 3**). Nei nematici chirali il passo dell'elica è molto grande rispetto alle dimensioni delle molecole e risulta per lo più comparabile con la lunghezza d'onda della luce visibile. Per questo motivo alcuni colesterici assumono colore brillante se illuminati per riflessione con luce bianca e il colore varia con l'angolo di osservazione e soprattutto in funzione di agenti fisici esterni quali pressione, temperatura e campi elettrici, che modificano il passo. Per quanto riguarda la temperatura, in generale, il passo aumenta quando essa diminuisce, passando dal blu al rosso, perché l'aumento di energia termica aumenta l'energia torsionale e quindi gli angoli di rotazione fra i microdomini. Non mancano tuttavia comportamenti contrari, riportati in letteratura, di passo crescente con l'aumento della temperatura.

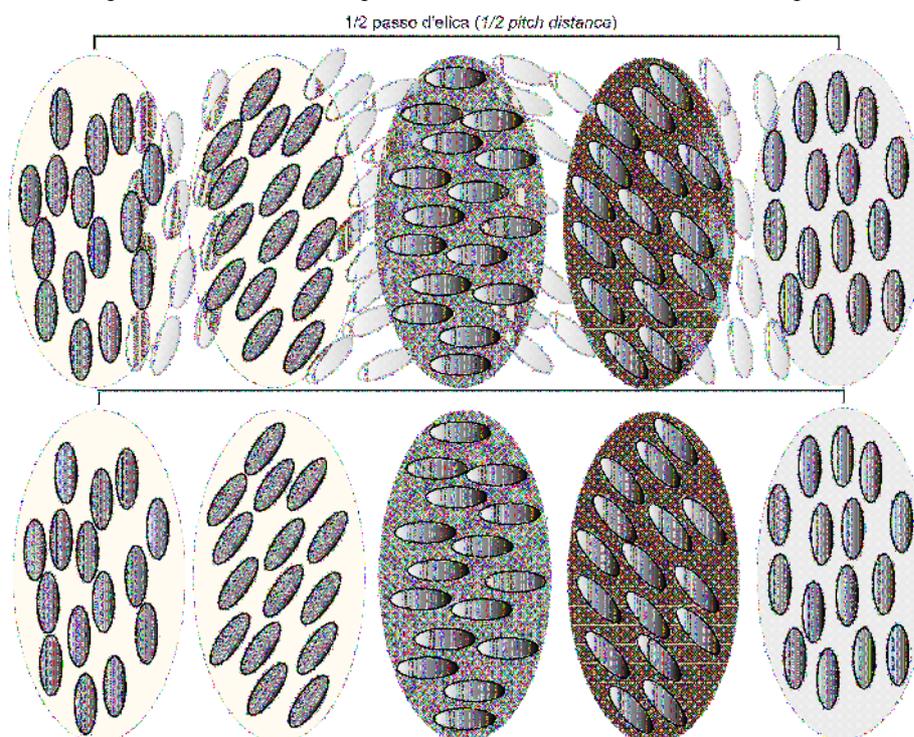


Figura 3. Raffigurazione schematica di una fase colesterica o nematica chirale: le molecole mostrate sono rappresentazioni di mesogeni chirali nematici, i quali nella realtà si collocano in strati di estrema sottigliezza, qui rappresentati con piani che sono dei semplici artifici grafici non esistenti in realtà (a differenza degli strati delle mesofasi smettiche).

Fase smettica C chirale (SmC^*)

La fase SmC^* è la più importante di tutte le mesofasi smettiche chirali per le sue grandi ricadute applicative. Studiata fin dai primi anni '70[8], conserva, come la propria analogia chirale, una struttura lamellare. Le molecole all'interno degli strati smettici sono piegate, con un angolo di *tilt*, rispetto alla normale ai piani smettici, dipendente dalla temperatura. La chiralità molecolare inoltre induce una leggera e graduale torsione della direzione del tilt molecolare passando di strato in strato e questo cambiamento direzionale del *tilt* descrive un andamento elicoidale, con l'asse dell'elica perpendicolare ai piani stessi. (Fig. 4)

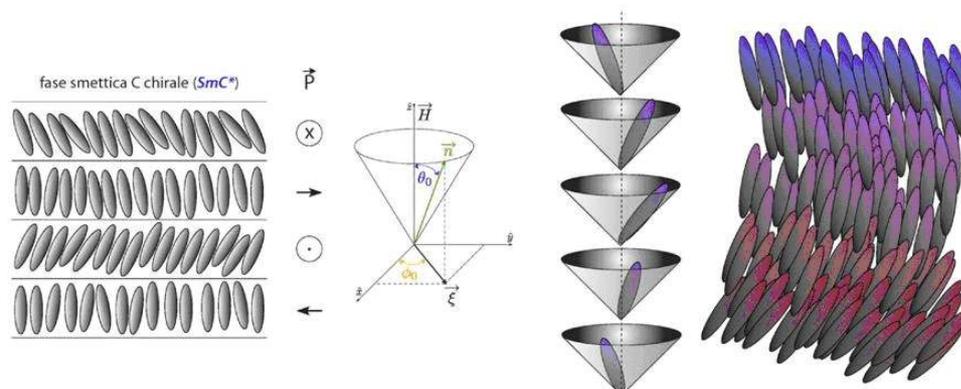


Figura 4. Fase smettica C chirale (SmC^*). A sinistra e a destra, due diverse visualizzazioni dell'allineamento dei mesogeni in strati smettici consecutivi (il vettore di polarizzazione \mathbf{P} è indicato per ogni piano smettico); al centro, due schematizzazioni della soprastruttura elicoidale.

L'effetto termico sul passo della struttura elicoidale è opposto rispetto a quello nella fase nematica chirale. In genere se una molecola presenta sia una fase nematica chirale che una fase SmC^* , il passo dell'elica è più lungo nella fase smettica. Nella fase SmC^* , la chiralità delle molecole determina una riduzione della simmetria rispetto alla SmC non chirale, e questo ha enormi ripercussioni sulle proprietà macroscopiche di questa fase e sui suoi possibili utilizzi in campo tecnologico. Effetti interessanti della riduzione della simmetria si hanno, ad esempio, sulla polarizzazione spontanea, \mathbf{P} , che deriva dai singoli dipoli elettrici delle molecole e dalla simmetria della struttura, della quale determina le proprietà in presenza di campi elettrici esterni. La biassialità della fase fa sì che esista un vettore di polarizzazione spontanea nel piano smettico non nullo e con una precisa orientazione (Fig. 4). Il direttore \mathbf{n} e la polarizzazione \mathbf{P} ruotano, andando da un piano smettico all'altro, descrivendo una sovrastruttura elicoidale. Macroscopicamente, la fase SmC^* presenta una polarizzazione nulla, ma ogni suo singolo strato può essere ritenuto ferroelettrico, come predetto già nel 1975 da Meyer.[8] Studi successivi hanno evidenziato che l'applicazione di campi elettrici perpendicolarmente all'asse dell'elica della fase sono in grado di "srotolare" la struttura elicoidale. Se il campo elettrico applicato srotola l'elica, è vero altresì che invertendo la polarità di quest'ultimo cambia il verso con cui l'elica viene srotolata: il vettore \mathbf{P} cambierà il suo verso di 180° . L'interesse nei confronti della polarizzazione spontanea e alla natura delle mesofasi SmC^* è legato infatti alle possibili applicazioni tecnologiche connesse al tempo di *switch*, ovvero il tempo richiesto per l'inversione del vettore \mathbf{P} in seguito all'inversione del campo elettrico applicato. La ferroelettricità è solo uno dei fenomeni che possono originarsi in una fase SmC^* , della quale esistono numerose varianti non ferroelettriche. Risale al 1989 la scoperta di Chandani *et al.*[9] di fasi liquido cristalline antiferroelettriche (SmC^*_A) e più tardi di altre varianti smettiche intermedie tra la ferroelettrica e l'antiferroelettrica, dette ferri-elettriche (SmC^*_{FI} , SmC^*_{FII} , ...), il cui studio è tuttora aperto.

Applicazioni dei cristalli liquidi termotropici

Importante per l'applicazione dei cristalli liquidi termotropici è la peculiarità delle loro mesofasi di essere estremamente sensibili alle perturbazioni esterne che possono indurre drastici cambiamenti nella struttura supramolecolare. Ad esempio, esistono sensori ambientali a base di cristalli liquidi colesterici, che cambiano colore in funzione del passo dell'elica, che a sua volta può essere influenzato da fattori ambientali come la temperatura, la pressione e i campi elettromagnetici. Il settore in cui i sensori a cristalli liquidi hanno maggiore impatto economico è quello industriale, dove essi sono utilizzati per il monitoraggio dei cicli produttivi (flussi del calore, stress meccanico, sovraccarichi elettrici). Alcune applicazioni più specialistiche riguardano la regolazione termica degli impianti di nuoto, il controllo qualità nell'industria dei semiconduttori, l'utilizzo in medicina clinica e diagnostica per individuare processi cicatriziali interni postoperatori, fratture, infiammazioni o tumori che danno luogo a forti ipertermie cutanee localizzate.

La principale applicazione tecnologica dei cristalli liquidi è tuttavia quella dei display ovvero quelle superfici in grado

di far passare la luce sotto determinate condizioni e utilizzate nello specifico per rappresentare visivamente i dati forniti o elaborati da un'apparecchiatura elettronica. Per l'esattezza i display a cristalli liquidi (abbreviati in inglese LCDs) sono una delle tecnologie più impiegate per la realizzazione di schermi digitali, assieme agli schermi al plasma (PDP), i LED/OLED, i FED e gli ormai desueti *nixies*, che si contrappone al vecchio settore degli schermi a tubo catodico (CRT), ormai minoritario nel mercato globale. Senza addentrarsi nello specifico, può essere utile descrivere qui in breve il principio di funzionamento degli LCD (**Fig. 5**).

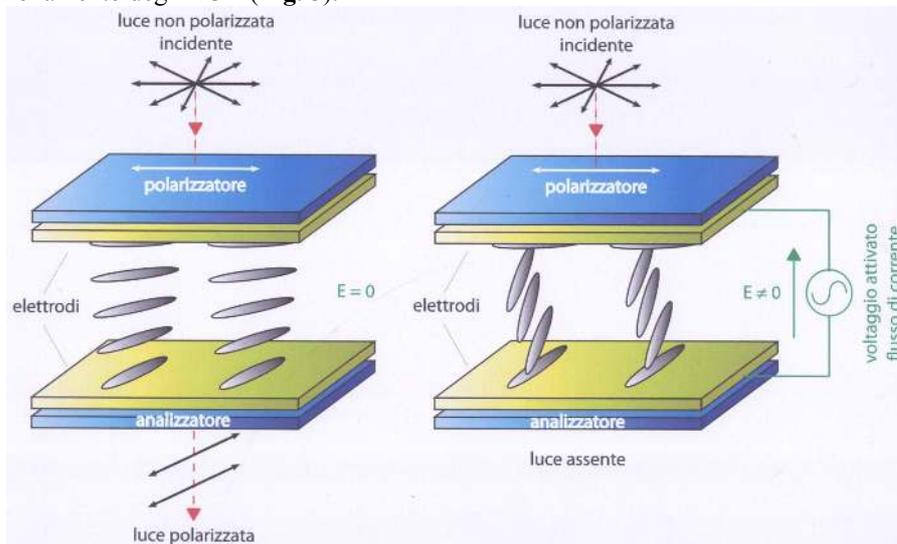


Figura 5. Rappresentazione schematica del funzionamento di una cella TN “*twisted nematic*” (“*nematico avvitato*”). In blu un rivestimento di polimero, normalmente polimide, scanalato che forza ad allineare le molecole di mesogeno all’interno della cella. In azzurro strato conduttivo (*ITO, indium tin oxide*) stratificato sul rivestimento di polimero (senza alterarne la trasparenza) che funge da armatura di condensatore permettendo di applicare un campo elettrico fra le estremità della cella. In arancio le lastre di vetro

La struttura di base di questi schermi è la cella a cristalli liquidi, una costruzione a sandwich in cui la mesofase liquido cristallina, tipicamente un colesterico, è incapsulata fra due substrati vetrosi con funzione di polarizzatore, a loro volta ricoperti da uno strato conduttivo e uno polimerico, entrambi trasparenti (sono dei condensatori aventi per dielettrico il cristallo stesso). Le celle di dimensioni particolarmente piccole, disposte a mosaico regolare sui monitor dei moderni apparecchi, prendono il nome di *pixel*. La mesofase liquido cristallina assume diverse orientazioni spaziali in funzione del campo elettrico applicato: la luce che passa attraverso la cella può quindi essere o no ruotata e quindi passare o meno dai filtri polarizzatori, incrociati a 90 gradi, posti alle due estremità. In altri termini la mesofase consente un meccanismo ON/OFF di *switching*, che ha caratteristiche diverse in funzione della natura di quest’ultima (**Fig. 5**). I primi display a cristalli liquidi che arrivarono sul mercato furono gli schermi degli orologi digitali negli anni Ottanta. Questi erano dei semplici apparati “TN” (*twisted nematic*, o *nematico “avvitato”*) basati su comuni cristalli liquidi colesterici. Negli ultimi vent’anni ci sono stati grossi passi in avanti soprattutto per aumentare la risoluzione, gli effetti di contrasto, la brillantezza e la velocità di risposta (legato al tempo di *switching*) nonché aspetti legati al consumo energetico. Independentemente dalla tecnologia che sta alla base degli LCD, ci sono due fondamentali modalità di illuminazione: *transmissive* (la luce proviene dallo strato interno e viene proiettata verso lo schermo, con alti consumi ma buona visibilità in ambienti poco luminosi) e *reflective* (gli schermi usano la luce presente nell’ambiente, che viene riflessa da uno specchio posto dietro lo schermo con bassi consumi, ma un basso contrasto di immagine). Esistono infine schermi LCD *transflexive*: gli schermi di questo tipo cercano di unire le caratteristiche migliori dei *transmissive* e dei *reflective*. Hanno un semi-specchio posto dietro il display, in grado di riflettere la luce frontale (come i *reflective*), ma di far passare la luce proveniente da un illuminatore posto nella parte posteriore (come i *transmissive*). Questo tipo di display si va diffondendo rapidamente, soprattutto negli apparecchi mobili (telefoni cellulari e computer palmari), per la sua buona leggibilità in tutte le condizioni di luce.

2. CRISTALLI LIQUIDI LIOTROPICI

All’inizio di questo articolo abbiamo detto che lo studio sistematico dei cristalli liquidi ebbe inizio su sostanze pure e che solo successivamente stati mesomorfici con comportamenti liquido cristallini furono riscontrati anche in miscele di sostanze in determinate condizioni. In realtà, le prime osservazioni sulla birifrangenza di miscele sono più antiche degli studi di Reinitzer, risalgono infatti al periodo che va dal 1834 al 1861 e furono condotte su campioni biologici del sistema nervoso da Virchow (si veda Parte I di questo lavoro). La scarsa riproducibilità di campioni così complessi ostacolò la ricerca di Reinitzer e Lehmann su questa sottoclasse di fluidi anisotropi, per la quale una vera “data di inizio”

precisa come quella dei cristalli liquidi termotropici puri non esiste. Le prime miscele mesofasiche indagate in modo sistematico furono quelle di tensioattivi, che vennero considerate all'inizio un ambito di studio completamente diverso. Solo in seguito il concetto di "liotropico" nacque per racchiudere in una denominazione comune questi filoni di ricerca inizialmente frammentari. Ma cosa significa esattamente? I cristalli liquidi termotropici vengono spesso identificati con le mesofasi in cui il carattere liquido cristallino è indotto dalla variazione di temperatura, mentre i "liotropici" con cristalli liquidi in cui l'agente termodinamico che induce la comparsa della fase liquido cristallina è la variazione di composizione. Questa semplificazione porta però ad erronee conclusioni, sia perché i termotropici non sono solo sistemi puri, sia perché anche i liotropici sono influenzati dalla temperatura. Inoltre, nel mondo dei cristalli liquidi bisogna necessariamente arrivare ad una descrizione a livello sopramolecolare per poter capire i diversi comportamenti e le svariate proprietà di questi sistemi complessi, come ricordato in precedenza. Se ci limitiamo alla definizione di "liotropico", vediamo che "lio" proviene dal greco ("liein") che significa sciogliere alludendo al cristallo liquido come prodotto di un "scioglimento" di una sostanza in un'altra. In generale una delle componenti della miscela "liotropica" possiede un carattere più fluido delle altre e svolge il ruolo di solvente. In tale ambiente gli altri componenti possono aggregarsi spontaneamente in strutture nanometriche, che si organizzano nello spazio in diverse strutture in funzione della concentrazione. Il concetto di "scioglimento" alla base della natura liquido cristallina, riportato anche dalla IUPAC, a livello molecolare è diverso dalla semplice "mescola" a livello macroscopico. In questo caso, si sottolinea il fatto che le interazioni fra molecole di due componenti diversi siano assai differenti da quelle fra molecole di uno stesso componente. Ad esempio, in un fase termotropica le unità mesogeniche, anche non molecolari, come dimeri, o leggermente differenti come nel caso di miscele di mesogeni simili, manifestano nello spazio un'omogeneità di interazioni con le altre unità a loro simili o uguali. La concentrazione farà variare il carattere medio di queste interazioni, ma non la loro natura. Questo invece non è vero nel caso di un liotropico. Qui, il concetto di "unità mesogenica" si evolve a quello di aggregato di molecole, che attraverso specifiche interazioni con aggregati a lui simili, stabilisce l'ordine posizionale e la natura della fase, originata dal complesso equilibrio fra le molecole che compongono l'aggregato e il mezzo, o "solvente". A differenza dei termotropici, nei liotropici, a livello molecolare, non c'è più omogeneità di interazioni (i.e. un tensioattivo a catena ha comportamento molto diverso in presenza di molecole di acqua o di altri tensioattivi). L'aumento dei gradi di libertà microscopici rende le fasi liotropiche più delicate delle mesofasi termotropiche, ed incredibilmente più modulabili, perché la distanza fra aggregati e la loro dimensione sono tutt'altro che fisse. Nei prossimi paragrafi analizzeremo in dettaglio le due categorie generali di liotropici: tensioattivi e polipetidici.

Proprietà generali delle molecole di tensioattivi

Sebbene, come vedremo più avanti, esistano altri tipi di fasi liquido cristalline liotropiche, non è scorretto in via introduttiva associare queste ultime al settore dei tensioattivi. Sotto il nome di tensioattivi (o "surfattanti") si collocano tutti quei composti in grado di diminuire la tensione superficiale di un liquido (Fig. 6). La tensione (o anche "energia") superficiale di un liquido (generalmente indicata con γ e misurata in dine/cm) misura la resistenza che questo oppone all'aumentare della sua superficie e la sua origine può essere ricercata nella discontinuità della densità di molecole di sostanza in corrispondenza dell'interfaccia aria-soluzione.

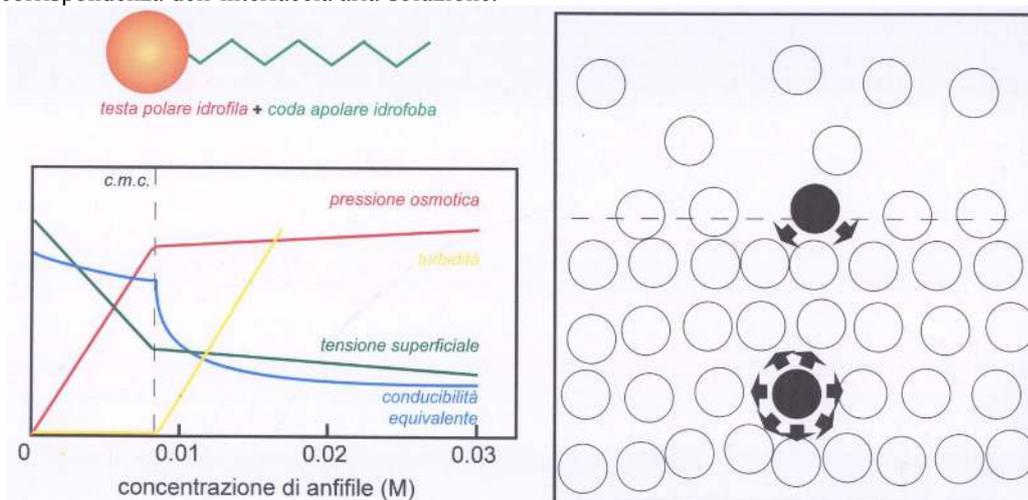


Figura 6 In alto a sinistra, rappresentazione schematica di una molecola di tensioattivo, con la testa polare idrofoba in blu e la catena alchilica lipofila in verde. In basso a sinistra, variazione con la concentrazione di alcune proprietà di una miscela di tensioattivi ed acqua, la discontinuità indicata dalla linea tratteggiata in corrispondenza della variazione di derivata prima corrisponde alla concentrazione micellare critica (indicata con c.m.c.). A destra, grafico esplicativo dell'origine della tensione superficiale in una soluzione.

Possiamo infatti pensare che in una regione interna del liquido ogni molecola sia soggetta a forze attrattive esercitate da tutte le molecole intorno: data la distribuzione isotropa delle molecole la risultante di tali forze sarà mediamente nulla. Una molecola posta all'interfaccia con l'aria invece si trova ad avere sopra di sé tutta una zona dove la densità di molecole è sicuramente minore rispetto a quella del liquido, così che la risultante delle forze attrattive agenti su di essa non è più nulla, determinando una forza complessiva di richiamo verso l'interno del liquido (**Fig. 6**).

I tensioattivi sono molecole che per loro stessa natura preferiscono disporsi non all'interno del liquido in cui vengono poste, generalmente acqua, bensì alla superficie, dove possono rivolgere una parte all'interno del liquido e un'altra all'aria soprastante. In questo modo il loro effetto è quello di diminuire l'energia libera dell'interfaccia liquido-aria, ovvero di abbassare la tensione superficiale del liquido in cui sono immerse. L'attività superficiale dei tensioattivi deriva dalla loro doppia natura: nella molecola convivono infatti una parte idrofila e una idrofobica. Questa loro caratteristica strutturale giustifica per loro anche il nome di "anfifili" e gli aggettivi "anfifilico", "anfipatico", che pongo l'accento sul loro comportamento "misto" di solubilità. In genere la parte idrofila è un gruppo carico o polare di piccole dimensioni indicato col termine "testa" mentre la porzione idrofobica è una catena alchilica, indicata per la sua forma come "coda". Il mondo dei tensioattivi è assai vario. La vera distinzione da fare è in base alla natura della testa idrofila. Se essa è carica può essere cationica (es. -NH_4^+) o anionica (es. -COO^-). Nei tensioattivi non ionici la testa polare è spesso costituita da una catena polieterea con terminazioni idrossiliche e talvolta anche gruppi estere. La parte idrofoba è in genere una catena alchilica, con un numero di unità metileniche compreso fra 6 e 20. I primi surfattanti a essere caratterizzati furono i saponi, che nella loro versione più "naturale" precedente alla produzione di tensioattivi industriali non erano altro che un prodotto dell'idrolisi alcalina dei legami esterei dei trigliceridi, che origina glicerina e sali sodici o potassici degli acidi grassi.[10] I saponi a base di grassi naturali sono un esempio di come composti con proprietà tensioattive esistano anche allo stato naturale. Fra questi possiamo sicuramente elencare i glicerofosfolipidi, gli sfingolipidi, il colesterolo e i già citati acidi grassi. Tutti questi composti fanno parte della categoria dei lipidi o grassi. Col termine lipide si indicano composti di origine biologica (prevalentemente idrocarburici) solubili in solventi organici non polari, come l'etere o l'acetone, ed insolubili in acqua, sulla quale galleggiano in virtù di una loro ridotta densità. I lipidi si suddividono in tre categorie: lipidi semplici, lipidi complessi o lipoidi, e lipidi derivati. Le ultime due sono anfifile e meritano di essere citate in questa trattazione. Tra i lipidi semplici ricordiamo appunto i **trigliceridi** o **triacilgliceroli**, i più diffusi, utilizzati come riserva di energia, prodotto dell'esterificazione del glicerolo (1,2,3-propantriolo) con acidi grassi fra loro eventualmente distinti. Col termine acidi grassi si indicano composti monocarbossilici a catena lunga, in genere lineare, che differiscono o per la lunghezza della catena (ha un numero pari di atomi di C che varia da 12 a 20), o per la natura dei legami carbonio-carbonio al suo interno (si hanno con terminologia intuitiva acidi grassi saturi, monoinsaturi o poliinsaturi). In tutto ne sono presenti in natura ca. 500 varianti. Tra i lipidi complessi vale la pena citare i **glicerofosfolipidi** o **fosfogliceridi**, composti da glicerolo, con un gruppo -OH esterificato con un'unità di acido fosforico, a cui è legato un gruppo -OX di varia natura, che caratterizza le varie sottoclassi generalmente polare, e i due gruppi rimanenti esterificati con acidi grassi a catena lunga: il primo acido grasso è in genere saturo, mentre il secondo, in posizione centrale, è tipicamente insaturo in conformazione *cis*. I fosfogliceridi sono componenti delle membrane cellulari e vengono impiegati nell'industria alimentare come emulsionanti e stabilizzatori. I lipidi derivati includono prevalentemente gli steroidi, lipidi policiclici derivati del ciclopentanoperidrofenantrene, un sistema estremamente rigido di anelli condensati (tre anelli a sei lati e un anello a cinque lati) a cui sono legati gruppi polari. Il loro esemplare più caratteristico, il colesterolo, componente essenziale delle membrane cellulari eucariotiche, precursore di molti ormoni, oltre che precursore della vitamina D3 e degli acidi biliari, possiede ad esempio un solo gruppo idrossilico, responsabile del suo debole carattere anfifilico.

Le micelle

Per le caratteristiche descritte nel paragrafo precedente, le molecole di tensioattivo, poste in acqua, vanno a disporsi prevalentemente all'interfaccia aria-acqua, rivolgendo all'acqua la propria testa polare e all'aria la coda idrofobica. Questa situazione è quella che si realizza quando comincia l'aggiunta di un tensioattivo all'acqua con valori bassi di concentrazione (per esempio inferiori a 0.008 M per il sistema Sodio Dodecil Solfato/Acqua). Aumentando al concentrazione però ci sarà sempre una frazione di molecole che si troveranno all'interno della soluzione in rapido scambio con quelle alla superficie. A queste basse concentrazioni si registrano andamenti regolari, continui, di tutta una serie di proprietà fisiche. Già nel 1913[11] si osservò invece che, in corrispondenza di una certa concentrazione, caratteristica del singolo sistema anfifile/acqua, questi andamenti manifestavano una brusca discontinuità (**Fig. 6**). Venne introdotta in questa circostanza da McBain l'ipotesi che le molecole di tensioattivo in acqua, al di sopra di una certa concentrazione, andassero a formare degli aggregati, simili a sferette costituite da un guscio esterno sul quale si dispongono le teste polari degli anfifili e da un interno in cui vanno a sistemarsi le code idrofobiche e dal quale l'acqua viene quasi totalmente esclusa (**Fig. 7**).

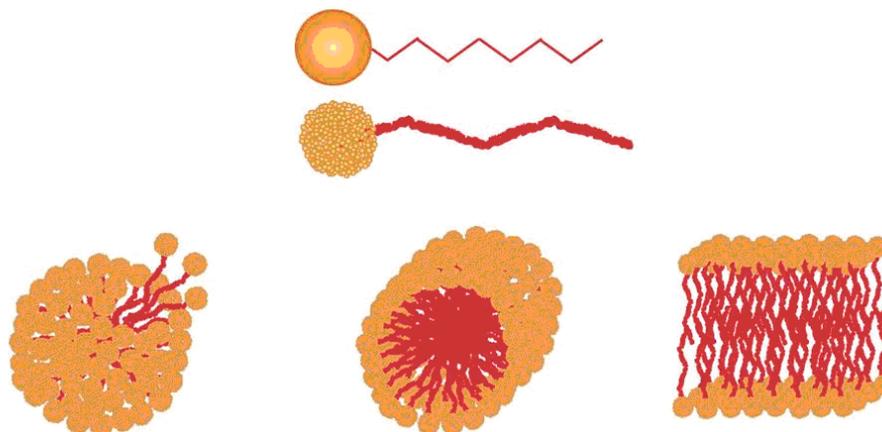


Figura 7. Principali unità di aggregazione di tensioattivi in ambiente acquoso. In alto al centro è schematizzata una semplice molecola di tensioattivo con testa idrofila e coda idrofobica. In basso, da sinistra verso destra: micella/cilindro/doppio strato.

Tali aggregati sono chiamati micelle e la concentrazione di tensioattivo alla quale cominciano ad esistere “concentrazione micellare critica”, o *cmc*. Tipicamente i valori di *cmc* cadono nell’intervallo 10^{-4} - 10^{-1} M. All’origine della formazione delle micelle c’è il tentativo di escludere il più possibile le catene idrofobiche dal contatto con l’acqua. L’insieme di forze e fattori che determinano questa tendenza prende il nome di effetto idrofobico, ed ha origine entropica, associato un notevole “aumento del disordine”. Questo effetto entropico è stato attribuito al carattere del tutto peculiare del solvente acqua e, in particolare, alla sua elevata tendenza a formare legami a idrogeno: una molecola anfifilica disciolta in acqua occupa necessariamente, con la sua coda idrofobica, una piccola cavità, che interrompe la normale ampia possibilità di formare legami a idrogeno tra le molecole di solvente circostanti. Per compensare almeno in parte questa situazione energeticamente sfavorevole, le molecole di acqua creano, per quanto possibile, attorno alla cavità una rete di legami a idrogeno. Questa situazione è tuttavia ben più obbligata e quindi ordinata rispetto a quella in assenza di cavità. L’aggregazione di un certo numero di catene idrofobiche genera nell’acqua una cavità la cui superficie è complessivamente minore della somma delle superfici che si creerebbero se ogni molecola dovesse occupare una sua cavità e questo è presumibilmente non solo il motivo per il quale nel caso degli anfifili si creano le micelle, ma anche quello che spiega la separazione in acqua di piccoli aggregati di composti del tutto apolari nonché in parte la conformazione nativa di molte proteine in ambiente acquoso.

Su scala microscopica si vengono a creare in soluzione tre diverse regioni di sistema chiaramente identificate: [12] (I) consiste nelle catene idrocarburiche, con una limitata quantità di acqua e eventuali controioni in essa dispersi; (II) regione di interfaccia dove si collocano le teste polari o cariche delle molecole di tensioattivo, che interagiscono fortemente con solvente e eventuali controioni; (III) consiste nell’acqua intermicellare con controioni e una limitata presenza di anfifili monomeri.

Per completare la descrizione del diagramma di fase di un tipico anfifile in acqua dobbiamo citare l’esistenza di fasi che spesso compaiono a concentrazioni estremamente alte di anfifile: in tali condizioni le molecole si aggregano in micelle sferiche o di altra forma in cui rivolgono all’“esterno” le catene idrofobiche e all’interno le teste polari. L’acqua viene inglobata all’interno degli aggregati, detti *micelle inverse*. Si può manifestare una successione di fasi micellari e liquido cristalline analoga a quella manifestata dalle micelle “dirette”.

I diagrammi di fase

Superata la *cmc*, le molecole di surfattante aggiunte in soluzione vanno a inserirsi negli aggregati micellari, la quantità di “monomeri” in soluzione rimane cioè pressoché invariata. Le micelle sono però aggregati dinamici: è stato stimato che mentre il tempo caratteristico di formazione/distruzione di una micella va dai millisecondi ai secondi, quello mediamente trascorso da una molecola nell’aggregato è dell’ordine dei microsecondi. Per quanto riguarda la coesistenza di monomeri e micelle in soluzione, questa è possibile e si mantiene, a patto che la temperatura rimanga superiore alla cosiddetta temperatura di Krafft, T_K , funzione della composizione del sistema. Questa temperatura infatti determina, ad ogni concentrazione, la solubilità dell’anfifile in acqua: al di sotto di questa sono presenti, in sospensione, solo piccoli cristalli di anfifili, variamente idratati. Otticamente questo passaggio, nel caso in cui la soluzione micellare apparisse lattiginosa, si manifesta con il suo improvviso schiarimento. L’esistenza di questa soglia di temperatura è stata attribuita alla situazione conformazionale delle catene idrocarburiche: la formazione di aggregati micellari, soprattutto sferici, ri-

chiede infatti una certa flessibilità delle catene, una sorta di loro “fusione”: questa fusione ha un costo energetico che non è più sostenibile al di sotto della T_K . Risultò chiaro fin dall’inizio delle ricerche sui comuni tensioattivi che le dimensioni delle micelle cominciano in genere ad aumentare solo a concentrazioni dieci o venti volte superiori alla *cmc*, dunque le aggiunte di surfattante vanno fino a quel momento ad aumentare prevalentemente il numero degli aggregati in soluzione. Del resto la prima fase micellare che più comunemente si presenta è quella costituita da aggregati globulari. Ci sono quindi vincoli geometrici abbastanza forti che si oppongono alla crescita della micella e che riducono il numero di aggregazione in un intervallo relativamente piccolo (~50 molecole per aggregato). È termodinamicamente prevista anche la formazione di micelle ellissoidali prolate o oblate (si parla schematicamente di micelle a cilindro e a disco, queste ultime dette anche bicelle), e infine anche di micelle biassiali, in cui i tre assi sono distinti. Micelle di questo tipo in realtà si osservano raramente in sistemi binari anfifile/acqua, ma frequentemente quando al sistema binario viene aggiunto un terzo componente (per esempio un alcool a catena lunga). Per queste micelle il numero di aggregazione è molto meno vincolato geometricamente e dunque, aumentando la concentrazione, le loro dimensioni possono crescere più liberamente. Spostandosi a valori alti di concentrazione (generalmente almeno 0.5×10^{-1} M) gli aggregati micellari (globulari o no) crescono in dimensioni e cambiano forma tentando di mantenere la necessaria separazione fra domini idrofili e idrofobi. Nella maggior parte dei sistemi studiati questa crescita comporta la fusione delle micelle sferiche in aggregati cilindrici e/o a doppio strato, entrambi di dimensioni decisamente superiori a quelle delle micelle presenti a basse concentrazioni, tanto che si è soliti parlare in modo schematico di aggregati “infiniti”.

Fasi liquido cristalline di tensioattivi

I tipi di aggregati visti nella paragrafo precedente non forniscono ancora una descrizione completa della natura delle fasi formate da tensioattivi, perché non sono altro che unità strutturali di cui deve essere presa in analisi la disposizione relativa nello spazio, e l'ordine in essa presente. Le combinazioni possibili divengono molteplici e qui cercheremo di esaminare quelle più comuni. Buona parte di queste fasi sono a tutti gli effetti mesofasi liquido cristalline perché fluide ma anisotrope. Salendo in concentrazione di anfifilo, gli aggregati compaiono in genere con questa progressione: a) fase cubica discontinua o fase micellare isotropa fase colonnare esagonale; b) fase cubica discontinua; c) fase cubica continua; d) fase lamellare; e) fase cubica bicontinua; f) fase colonnare esagonale inversa; g) fase cubica (o fase micellare) inversa.

Il processo può essere visto anche al contrario, come se il solvente “penetrasse” una struttura cristallina inizialmente pura: questa intercalazione del solvente è ovviamente possibile solo a determinate temperature, perché, come già detto, la composizione è un grado di libertà aggiuntivo che si affianca alla temperatura del sistema nel determinare l'energia in gioco.

Possiamo dividere le più comuni fasi liquido cristalline liotropiche ottenibili ad alte concentrazioni di anfifile essenzialmente in tre gruppi, uno per ogni tipo di aggregato (**Fig. 8**)

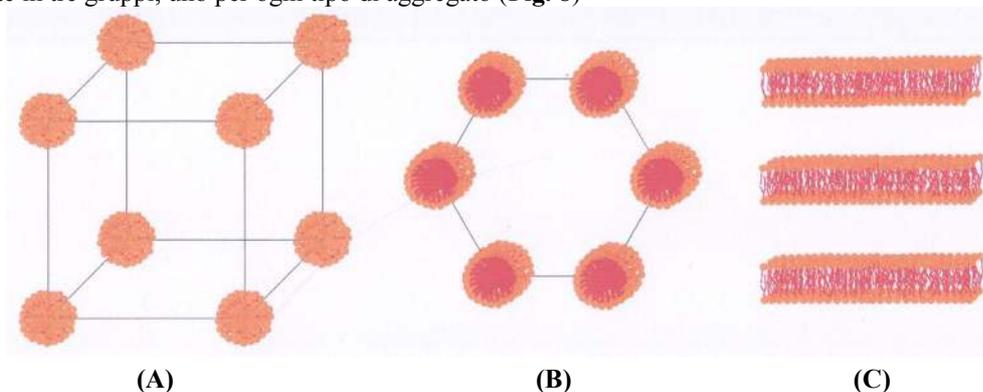


Figura 8. Principali tipi di mesofasi liotropiche formate da aggregati di tensioattivi in soluzione già riportati in fig. 7: da sinistra verso destra: fase cubica (composta di micelle), fase esagonale (composta da cilindri), fase lamellare (composta da doppi strati). Tutte le mesofasi mostrate in figura mostrano ordine posizionale al loro interno.

Fasi lamellari: Queste fasi, definite anche *neat soap phase*, sono composte di grandi aggregati a forma di doppio strato (detti appunto lamelle), con le catene idrofobiche contenute all'interno e le porzioni idrofile all'esterno. Tali lamelle tendono a impilarsi in parallelo, intervallate da strati di acqua, in una struttura decisamente più densa ma non più viscosa delle altre, dal momento che gli strati lamellari possono scorrere l'uno sull'altro. Queste fasi possiedono dunque un ordine orientazionale e uno traslazionale (posizionale) monodimensionale (corrispondono alle fasi *SmA* dei termotropici). Si indicano con L_a e L_b a seconda che le catene siano libere dal punto di vista conformazionale o fissate in conformazione *trans*, anche se altri autori usano per le fasi lamellari il termine *D*.

Fasi cubiche: Collocate fra le fasi lamellari e quelle esagonali, posseggono dei veri e propri reticoli cubici di micelle globulari (**Fig. 8A**). A causa dell'elevata viscosità sono dette anche fasi isotropiche viscosi e si indicano con I_2 o L_2 . Le micelle possono anche essere connesse l'una all'altra, generando le cosiddette fasi cubiche bicontinue. Le fasi cubiche compaiono in genere fra la fase lamellare e quella esagonale e risultano, al microscopio polarizzatore, indistinguibili da quella isotropa, per questo la loro struttura non è ancora ben nota.

Fasi esagonali e rettangolari: gli aggregati sono in questo caso dei lunghi cilindri a sezione circolare o ellittica, tendenzialmente allineati uno con l'altro e organizzati in reticoli bidimensionali rispettivamente esagonali (definite anche *middle soap phase*) o rettangolari, in cui la spaziatura tra i cilindri va in generale da 1 a 5 nm a seconda del contenuto di acqua. (**Fig. 8B**). Queste fasi, sebbene si trovino generalmente a concentrazioni minori rispetto alle precedenti, hanno una viscosità maggiore, possiedono un ordine orientazionale e un ordine traslazionale bidimensionale. Si indicano con H_1 (o E_1) e R.

Come per le micelle, anche in questo caso sono possibili fasi inverse, a cui abbiamo già accennato nell'elenco generale all'inizio di questa sezione. Il loro significato è abbastanza intuitivo, se ci si rifà alla falsariga delle micelle inverse.

Tra la fase isotropa di micelle sferiche e le fasi liquido cristalline sopra descritte è stata riscontrata, almeno nei più comuni sistemi binari, una discontinuità abbastanza forte: da aggregati piccoli di forma pressoché sferica si passa a strutture infinite di varie forme geometriche. Dal confronto con la serie di fasi dei sistemi termotropici emerge la mancanza, nel caso dei liotropici, di fasi in cui le unità mesogeniche siano dotate solo di ordine orientazionale, quelle fasi che per i termotropici sono dette nematiche. In effetti nella "storia" dei liotropici la mancanza di una fase nematica non ha permesso per molto tempo di avere campioni facilmente orientabili in un campo magnetico, le fasi lamellari ed esagonali oppongono infatti una notevole resistenza a raggiungere la situazione di equilibrio termodinamico. Nel 1967 venne osservata l'orientazione omogenea in campo magnetico di un campione di SodioDodecilSolfato/Acqua/Decanolo/SodioSolfato,[13] l'anno dopo questo campione al microscopio mostrò una *texture* tipica delle fasi nematiche. Solo nel 1979 Charvolin, Levelut e Samulski, con misure di diffrazione ai raggi X, dimostrarono che questa fase, ed altre simili trovate nel frattempo, erano fatte di aggregati "finiti" discotici o cilindrici, privi di ordine traslazionale, i cui assi di simmetria tendevano al reciproco allineamento: erano dunque a tutti gli effetti delle fasi nematiche. Tutti i primi esempi di fasi liotropiche nematiche, in sistemi anfifilici idrocarburici, richiedevano la presenza di un terzo e a volte un quarto componente, in genere un alcool a catena abbastanza lunga e un sale.

Solo nel 1979 Boden *et al.* [14] trovarono la prima fase nematica stabile in un sistema binario costituito da cesio perfluorooctanoato e Acqua (CsPFO/ H_2O).

Oggi siamo in grado di proporre una classificazione delle fasi nematiche liotropiche, fatta in analogia a quella delle termotropiche: a) Fase Nematica Canonica, costituita da aggregati cilindrici, ossia ellissoidi prolatti o cilindri con estremità emisferiche; si indica con N_C e corrisponde alla fase nematica dei termotropici calamitaci; b) Fase Nematica Discotica, costituita da aggregati a "disco", ossia ellissoidi oblatti o dischi con bordi ricurvi; si indica con N_D e corrisponde alla fase nematica dei termotropici discotici; c) Fase Nematica Biassiale, costituita da aggregati con forma a "tavoletta", si indica con N_B . Nelle prime due fasi si ha un allineamento reciproco e lungo una direzione preferenziale degli assi di simmetria degli aggregati: l'asse di rotazione dei cilindri per la fase N_C , le normali ai dischi per la fase N_D . Nella terza due assi di simmetria risultano ordinati, si parla perciò di fase nematica biassiale. L'orientazione relativa di uno o di due assi (caso N_B) rispetto ai campi esterni determina un'ulteriore classificazione dei nematici liotropici (**Fig. 9**)

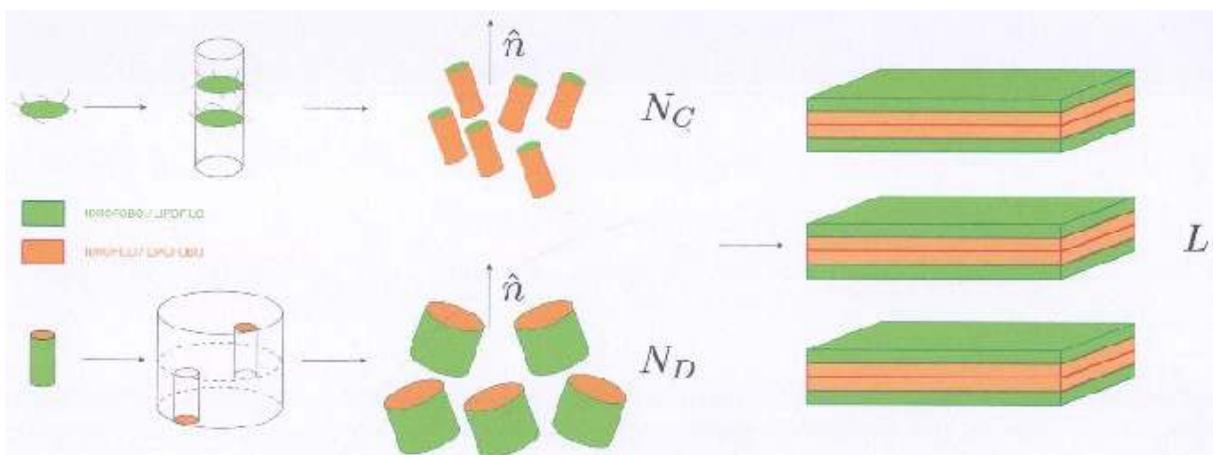


Figura 9. Rapporto fra la struttura anfifilica dei tensioattivi e le più comuni mesofasi liotropiche: nematica colonnare (N_C), nematica discotica (N_D) e lamellare (L).

Attualmente non sono chiari i fattori che potrebbero impedire la crescita esplosiva di micelle sferiche ad aggregati infiniti, fenomeno che si riscontra nei più comuni sistemi binari anfifilo/acqua, e che determina la mancanza di una fase nematica. Dopo la preparazione di una fase nematica stabile in diversi sistemi binari di anfifili fluorurati/acqua, è stato ipotizzato che la minor flessibilità delle catene fluorurate rispetto a quelle idrocarburiche sia un fattore strutturalmente favorevole alla formazione di micelle di dimensioni finite. Attualmente la ricerca di fasi liotropiche nematiche in sistemi binari è orientata alla scelta di anfifili che siano il più possibile vincolati a formare aggregati di forma cilindrica o discotica.

Applicazioni dei cristalli liquidi liotropici

Sebbene i cristalli liquidi liotropici siano stati scoperti e utilizzati ben prima dei termotropici, la ricerca su questi ultimi ha avuto una crescita più rapida, soprattutto per le importanti implicazioni tecnologiche. La ricerca sui liotropici deve ancora svilupparsi compiutamente, ma molti sono i settori in cui può rivelarsi cruciale, anche se ben diversi dalle normali applicazioni fisico-tecnologiche che associamo ai cristalli liquidi termotropici:

• *campo igienico-sanitario*

Storicamente il primo campo di applicazione di molecole anfifiliche è stato quello della detergenza, campo che rimane tuttora al centro di molta parte della ricerca su questi sistemi: c'è infatti un continuo sforzo per lo sviluppo di sistemi detergenti il più possibile efficaci e un'attenzione crescente all'impatto ambientale. Per citare qualche esempio, i saponi "classici" (sali di acidi grassi) sono stati oggi sostituiti nei detersivi dai solfonati, questo perché gli ioni bivalenti Ca^{2+} e Mg^{2+} presenti nelle acque dure precipitano facilmente in presenza di carbossilati, mentre i corrispondenti solfonati hanno una solubilità in acqua molto maggiore. Per quanto riguarda l'impatto ambientale vengono preferiti tensioattivi a catena idrocarburica non ramificata, in quanto biodegradabili, digeribili cioè in condizioni aerobiche dai batteri presenti nelle acque dei fiumi.

• *campo estrattivo*

Ultimamente si è cominciata a studiare la possibilità di utilizzare dei liotropici per un migliore sfruttamento dei pozzi petroliferi. Si è infatti stimato che almeno il 30% del petrolio di un giacimento non possa essere estratto perché infiltrato nel terreno, quindi l'impiego dei liotropici per il lavaggio dei pozzi petroliferi esauriti e la successiva separazione del greggio dalle molecole anfifili renderebbe possibile l'estrazione del petrolio residuo. Se la sperimentazione avesse successo, l'impatto economico sarebbe consistente.

• *campo biomedico*

In ambito biologico le fasi liquido cristalline liotropiche hanno un ruolo basilare, che si può cogliere elencando l'enorme complessità degli ambiti in cui esse si manifestano: DNA, zuccheri, proteine, componenti delle membrane cellulari (fosfolipidi, sfingolipidi e colesterolo). I modelli per le mesofasi di mesogeni artificiali possono essere estesi a questo ambito di ricerca razionalizzando due categorie di comportamenti generali: i fenomeni di assemblamento, in cui l'oggetto di indagine è la formazione stessa dell'ambiente liotropico (organizzazione di materiale genetico, colorazione cutanea, formazione mediante estrusione negli invertebrati di esostrutture quali ragnatele, bozzi e banchi, insorgenza di malattie come l'anemia falciforme e l'arteriosclerosi), e i fenomeni in cui l'ambiente liotropico è sede di particolari reazioni e processi coadiuvati dalle sue proprietà chimico-fisiche (es. qualità plastico-dinamiche delle strutture cellulari e permeabilità delle membrane cellulari ai farmaci). L'esempio più citato sono le membrane plasmatiche delle cellule, costituite dalle molecole anfifiliche biologiche. La struttura delle membrane è un perfetto esempio di fase liquido cristallina, la cellula risulta infatti rivestita di un doppio strato di anfifili (**Fig. 10**), in composizione variabile da cellula a cellula, all'interno del quale è possibile la diffusione laterale e - sebbene più lenta - anche quella trasversale.

Questa struttura a doppio strato conferisce alla membrana una perfetta funzionalità, infatti risulta dotata della rigidità necessaria a far da involucro al complesso apparato cellulare, ma anche di una giusta permeabilità alle sostanze per consentire gli scambi fra cellula e ambiente, grazie alla sua fluidità interna. Il transito delle molecole tra esterno e interno della cellula è regolato e spesso fisicamente realizzato da apposite proteine legate alla membrana, distinte tra integrali e periferali a seconda del tipo di associazione alla membrana (**Fig. 10**). Queste membrane liquido cristalline sono soggette, ad una caratteristica temperatura (generalmente intorno ai 10-20°C), ad una transizione da fase liquido cristallina a fase gel: sotto la temperatura di transizione le molecole di anfifilo non sono più tanto libere di diffondere lateralmente nel doppio strato, assumono anzi disposizioni ordinate, in genere esagonali, e le catene idrocarburiche assumono una conformazione estesa più rigida. A seguito di questa transizione, le cellule possono perdere la loro funzionalità e morire, per questo gli organismi hanno molti sistemi di controllo della temperatura dell'ambiente intorno alle cellule. Lo studio dei liotropici è quindi di grande importanza per chiarire sempre di più struttura e funzionamento dei tanti tipi di membrane cellulari. Infine fra le tante biomolecole che mostrano comportamento liotropico possiamo citare anche il materiale genetico: per esempio l'RNA del virus del mosaico del tabacco. Da un punto di vista più applicativo dai doppi strati di fosfolipidi si ottengono con opportuni metodi (ad esempio bombardamento con ultrasuoni) i liposomi, aggregati sferici costituiti da uno o più doppi strati, con un interno acquoso (**Fig. 10**). I liposomi costituiscono un semplice modello per la cellula e per questo sono utili a fini di studio, ma anche ritenuti una struttura

chiave di certi processi biologici di duplicazione cellulare di trasporto; sono infatti validi “trasportatori” di sostanze alle cellule in ambito farmaceutico e cosmetico: i liposomi inglobano infatti la sostanza, raggiungono la cellula, si legano alla membrana fosfolipidica dove rilasciano il farmaco. In questo senso la ricerca è molto aperta: il primo obiettivo è quello di rendere selettivi i liposomi, ossia in grado di riconoscere la cellula bersaglio e rilasciare solo là il farmaco, il secondo di ottenere un controllo sulla velocità di rilascio. È possibile preparare strutture analoghe ai liposomi non a base di lipidi, ma di altri anfifili, si parla allora più genericamente di vescicole; anche in quest’ambito la ricerca è ancora in fase di sviluppo.

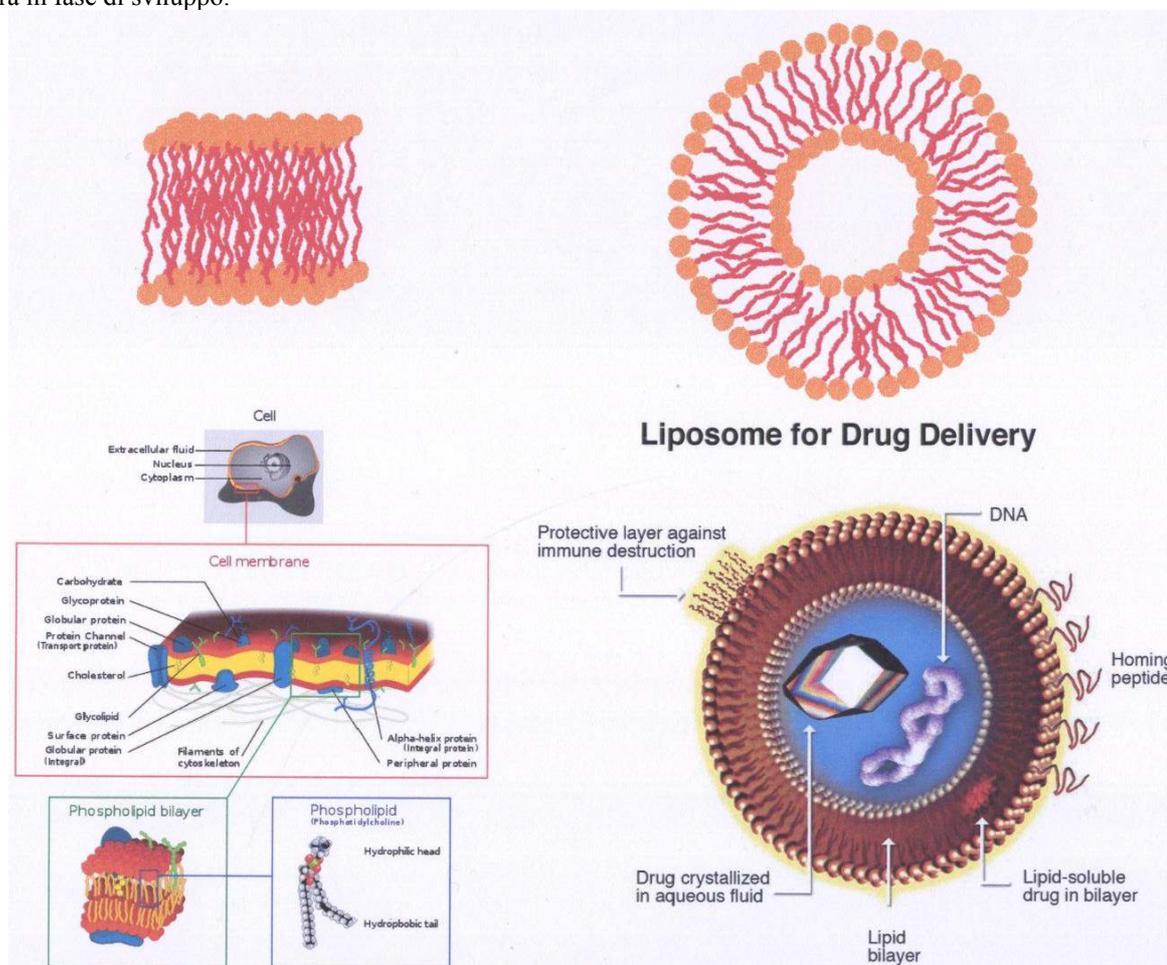


Figura 10. Il doppio strato di anfifile (in questo caso lipide) in natura: il liposoma (doppio strato chiuso circolarmente) e la membrana cellulare (doppio strato esteso) [per le immagini biochimiche, fonte: Wikipedia]

Riferimenti bibliografici

1. P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. W.H. Freeman & Company, New York: 1994.
2. V. Domenici. L'affascinante mondo dei cristalli liquidi, in *Ulisse, la rete della Scienza*, Biblioteca dei 500, 2007: ulisse.sissa.it/biblioteca/saggio/2005/Ubib050401s003/atdownload/file/Ubib050401s003.pdf.
3. Petrie S. E. B. *Liquid Crystals: The Fourth State of Matter*, Chapter IV. Xerox Corporation, Webster Research Center, New York: 1979.
4. W. G. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*. Leonard Hill, Heyden & Sons, London: 1984.
5. P. E. Cladis, *Liq. Cryst.*, 1998, 24, 15.
6. J. W. Goodby, I. Nishiyama, A. J. Slaney, C. J. Booth, K. J. Toyne, *Liq. Cryst.*, 1993, 14, 37.
7. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge: 1993.
8. R. B. Meyer, G. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller. *J. Phys. Lett. (Paris)*, 1975, 36, L69.
9. A. D. Chandani, E. Gorecka, *Jpn. J. App. Phys.*, 1989, 28, L1265.
10. D. Voet, J. G. Voet. *Biochemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York: 1995.
11. <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=982482361&dokvar=d1&dokext=pdf&filename=982482361.pdf>
12. C. L. Khetrapal, A. C. Kunwar, A. S. Tracey, P. Diehl. *Lytropic Liquid. Crystals*, vol. 9, pp. 1. Springer-Verlag, Berlin: 1993.
13. D. Lawson, T. J. Flautt. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5489.
14. N. Boden, P. H. Jackson, K. McMullen, M. C. Holmes. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 65, 476.