

I cristalli liquidi.

Un' introduzione critica – Parte I

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

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

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 (Italia).

e-mail: a.marchetti@sns.it

Liquid crystal (LC) is nowadays a very commonly-used term but, like many other words imported from scientific literature into common life, it is poorly understood *in its deep meaning*. In fact, this name is more 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 because firstly, liquid crystals are a peculiar and not an intermediate aggregation state, they are more precisely "mesophases"; secondly 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"; thirdly "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 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 LC field to newcomers to the field: it is indeed very important to stress the principle that a popular explanation *for a general audience* is often differently targeted from a critical *introductory explanation* for people that really want to focus on the scientific aspects. According to these guidelines, in this didactic review we will try to provide to less expert readers some of the key concepts for the understanding of the LC "world". Our goal is not simply to list a series of definitions or to report some inevitably incomplete classification of all the types of mesophases that play a role in the natural sciences. We want here to provide a critical method for a correct contextualization of apparently simple concepts that can encompass very subtle undertones.

The key idea will be to focus attention on the microscopic-level of the description, which will have priority over every phenomenological property: emphasis will be put on the concepts of "isotropic", "anisotropic", "ordered" and "disordered", especially highlighting the limits of all the *modelisations and assumptions underlying them*. We will try, instead of giving a static picture of the status of the knowledge of these phases, to provide a more dynamic one, when progress clearly arises from attempts from the scientific community to overcome the limits of the previous models. In this way, we hope the right hierarchy will be introduced for a critical analysis of all the possible types of liquid crystalline mesophases;

Although this type of setting is only developed for the more important "definitions", we think that understanding the key concepts together with this "non static" view is a good way to fulfill the criteria both to popularize a concept to a non specific audience and to provide a formative view to people wishing to enter this field with simple but not simplified "building blocks".

In conclusion, in a very competitive world where the push for discovery of new and versatile liquid crystalline phases is a key target of basic and applied research, it is very important to provide a sound base on which to hierarchize all the aspects that can characterize mesophases, discriminating microscopic aspects to macroscopic ones and understanding the limits of the models that describe them. Firstly, because oversimplified or phenomenological-based explanations can be hard to overcome in a deeper understanding of the subject, secondly, because these concepts are relevant also in the understanding and the modelisation of all the possible aggregated phases composing soft matter (colloids, foams, émulsions ...), i.e. most part of living beings world: the more critical way they are introduced, the more they can be extended to other fields in a versatile way.

Parole chiave:

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

Sommario

In questo testo proveremo a fornire ai lettori meno esperti alcuni strumenti concettuali per un'analisi critica del mondo dei "cristalli liquidi" o più correttamente delle "mesofasi liquido-cristalline". Non si tratta solamente di elencare delle definizioni, né di riportare classificazioni (necessariamente incomplete) di tutte le tipologie di mesofasi possibili che

giocano un ruolo nelle diverse branche delle scienze naturali: l'obiettivo è fornire un metodo critico che permetta di contestualizzare un concetto, talvolta banalizzato, fino a coglierne le sfumature più rilevanti. In un mondo in cui, come accenneremo, la competizione tecnologica non cessa di sviluppare nuove fasi liquido cristalline sempre più esotiche e mutevoli, è importante individuare gli aspetti essenziali a livello microscopico per gestire in modo razionale una così vasta casistica e che non si limitano unicamente ai "cristalli liquidi" ma giocano un ruolo anche in tutte quelle fasi aggregate (le sospensioni, i colloidi, le schiume, le emulsioni...) che costituiscono la *soft matter*, ovvero la maggior parte del mondo dei viventi.

1. Introduzione

"Cristalli liquidi" (in abbreviazione IUPAC[1]: LC),¹ è una parola diffusasi oramai da molti anni nella nostra vita quotidiana, alla quale probabilmente molti si sono abituati senza entrare nello specifico del suo significato. Apparentemente semplice nel suo "binomio", che rimanda a un'idea generica di stato "intermedio" della materia, è in realtà una parola "difficile" che, a un'analisi profonda, rivela sottigliezze non banali. Per la "doppia" natura che la contraddistingue, non dovremmo esitare a definire "cristalli liquidi" una parola a tutti gli effetti "ambigua". I "cristalli liquidi" devono il loro nome soprattutto alle vicende storiche che hanno portato alla loro scoperta, tuttavia questo nome suggerisce al pubblico non specializzato alcuni concetti non del tutto corretti, in particolare:

- in conseguenza di questo nome, quando si tenta di contestualizzare il settore dei cristalli liquidi, lo si fa accentuando spesso la sua "collocazione" intermedia fra la fase liquida e quella cristallina della materia condensata, ma i cristalli liquidi non sono una semplice "via di mezzo". Come vedremo nella **Sezione 2** (Parte I) di questo articolo, la stessa comunità accademica internazionale, sulla falsariga di questa semplicistica interpretazione, si è divisa per molti anni prima di dare al settore dei "cristalli liquidi" una propria connotazione riconoscendo la sua "peculiarità".
- la definizione di "cristalli liquidi" fa erroneamente credere che essi siano l'unica tipologia di aggregazione intermedia fra lo stato cristallino e quello liquido, mentre questo, come accenneremo nella **Sezione 3** (Parte I), non è corretto. I cristalli liquidi appartengono infatti alla categoria assai più vasta dei materiali "soffici", dall'inglese "*soft materials*".
- il termine "cristalli liquidi" fa pensare che essi siano una categoria di sostanze, mentre sarebbe più corretto parlare di proprietà liquido-cristalline, che si manifestano non solo in sostanze pure ma anche in miscele e soluzioni.²

Esploreremo meglio questo concetto nelle **Sezioni 1 e 2 della PARTE II** di questo lavoro.

Oggigiorno le "mesofasi liquido-cristalline" sono presenti in modo crescente in molti ambiti sia teorici che tecnologici: dai diagrammi di fase ai termometri, dalle membrane cellulari ai farmaci, dalle vernici agli schermi della telefonia mobile.... Proprio per questo motivo, ciò che è importante è acquisire un metodo critico nel rapportarsi a una così vasta varietà di sistemi.

In sintesi, in questo lavoro, suddiviso in Parte I e Parte II, esporremo alcuni dei concetti più importanti sulle proprietà chimiche e fisiche dei cristalli liquidi (in particolare le interpretazioni modellistiche utilizzate per spiegarne il comportamento sia macroscopico che microscopico), ripercorreremo brevemente le tappe principali della loro storia, ci addenteremo in parte nella loro classificazione e nelle loro principali applicazioni.

2. Sviluppo storico

La ricerca nel settore dei cristalli liquidi, dalla loro fortuita scoperta fino alle odierne applicazioni tecnico-industriali, può essere suddivisa in tre fasi storiche:[2]

1. Il periodo che va dalla loro scoperta, nel 1888, fino al 1922,[3] anno in cui fu pubblicato il primo articolo contenente un primo tentativo di classificazione razionale di queste sostanze. Questa data segnò il passaggio da un iniziale scetticismo nei riguardi di questo settore a un interesse vivo e partecipato da parte della comunità scientifica per quello che stava divenendo un nuovo ambito delle scienze dei materiali.

2. Il periodo che va dal 1922 ai primi anni Sessanta del Novecento, durante il quale le ricerche in ambito accademico, anche se temporaneamente frenate dagli eventi bellici, portarono a una profonda razionalizzazione dei modelli teorici per l'interpretazione delle mesofasi (proprietà dei mesogeni, natura delle forze in gioco, proprietà di simmetria) ponendo le basi della scienza dei cristalli liquidi come è oggi conosciuta.

3. Il periodo che va dagli anni Sessanta del secolo scorso fino ai giorni nostri, durante il quale lo sviluppo delle ricerche ha avuto un impulso notevole a causa delle applicazioni tecnologiche, con finanziamenti sempre maggiori da parte di industrie, un numero crescente di brevetti e una marcata interdisciplinarietà.

Vediamole adesso con più dettaglio, anche se è doveroso avvertire che molti dei termini usati saranno definiti in un secondo momento.

1. Sebbene il suo uso non sia IUPAC, "LX" sarebbe meno ambiguo di "LC", che indica la cromatografia in fase liquida; la formula LC nell'accezione di "cristalli liquidi" compare in molte sigle composte (ad es. PLC per i polimeri liquido cristallini). Molte sigle sono ancora in corso di standardizzazione da parte della IUPAC, alla quale si rimanda per un corretto impiego dei termini.

2. Una frase come "il composto X è un cristallo liquido" non ha alcun significato se non si specifica in quale ambito si manifesta questa sua proprietà, ma viene spesso utilizzata per accentuare il fatto che tale composto la può possedere a differenza di altri.

Dalla scoperta fino al 1922

La storia dei cristalli liquidi viene fatta tradizionalmente iniziare con la scoperta ad opera di Reinitzer nel 1888 del fenomeno di “doppia fusione” negli esteri del colesterolo.[4] Friedrich Reinitzer era un botanico austriaco dell’Università di Graz, che studiava i colesteroli di origine vegetale (**Figura 1**).

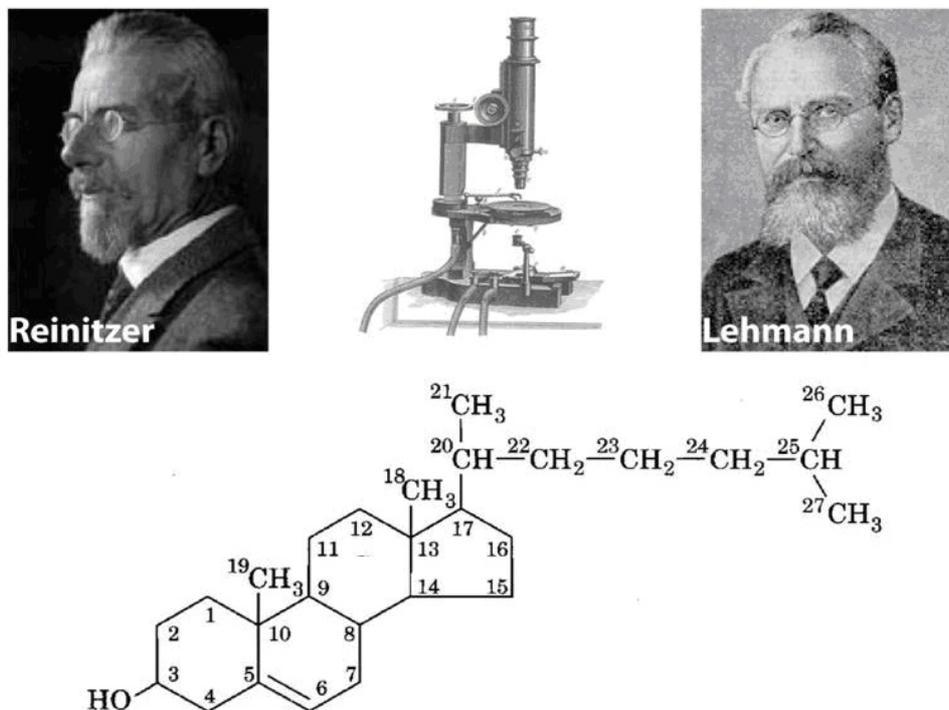


Figura 1: La molecola di colesterolo il cui derivato estereo fu studiato da Friedrich Reinitzer e da Otto Lehmann; al centro, disegno del microscopio con piastra riscaldante utilizzato da quest’ultimo.

All’inizio del 1888 aveva appena sintetizzato un estere di colesterolo che oggi ha nome IUPAC di benzoato chiamato oggi colesterico (o colesteril-benzoato o benzoato di colesterina), quando, analizzandolo, si imbatté nelle sue bizzarre proprietà fisiche. Per caratterizzarlo univocamente ed essere certo della sua purezza Reinitzer tentò infatti di determinarne l’intervallo di fusione, ma fu allora, sottoponendolo a riscaldamento, che si accorse della presenza di quello che in apparenza sembrava essere un duplice fenomeno di fusione: dallo stato solido i cristalli passavano, a 145.5 °C, ad uno stato di liquido viscoso e opaco e, solo in seguito, ad una seconda ma comunque anch’essa ben riproducibile temperatura di 178.5 °C, si otteneva un liquido trasparente. Fra i due punti di fusione si notava la presenza di colori iridescenti bluastri e di chiari fenomeni di birifrangenza. Reinitzer provò inizialmente ad attribuire questo fenomeno alla presenza di impurezze, ma il persistere di transizioni a temperature riproducibili anche in seguito a purificazioni successive lo fece ben presto scartare questa ipotesi. I risultati di Reinitzer furono pubblicati lo stesso anno in un articolo del 3 maggio. Va detto che fenomeni analoghi erano già stati notati in passato senza però destare particolare interesse e attenzione. Ad esempio, questo peculiare “comportamento cromatico” era già stato notato da Planar in Russia, da Raymann a Parigi, da Heintz studiando la stearina e, sempre in Germania, da Lobisch, che aveva notato la fluorescenza blu violacea della colesterilammia. Tuttavia, se escludiamo Heintz, fu Reinitzer a studiare nello specifico il comportamento di “doppia fusione” e soprattutto fu lui ad intraprendere nell’ambiente accademico il dibattito con cui nacque questa nuova branca della ricerca scientifica. Non sapendo infatti come procedere nello studio, Reinitzer ne parlò con un importante cristallografo di Praga, Van Zepharovich, il quale altrettanto stupito dalla natura di questo fenomeno, suggerì al giovane ricercatore di comunicarla a Otto Lehmann, un fisico che lavorava in Germania, al *Sächsisches Polytechnikum* di Dresda, una vera autorità sui fenomeni di transizione di fase. Si considera la “pietra miliare” della ricerca sui cristalli liquidi proprio la prima lettera che Reinitzer scrisse nello stesso anno a Lehmann, di cui riportiamo un breve estratto: ³

3. Dalla lettera spedita da Reinitzer a Lehmann il 14 marzo 1888.

“(appena al di sotto della seconda temperatura di fusione,⁴ 178.5°C) [. . .] appaiono i colori blu e violetto che rapidamente svaniscono appena il campione diventa più torbido, lattiginoso, ma pur sempre fluido. Se si raffredda ulteriormente, i colori blu e viola riappaiono per poi sparire di nuovo quando la sostanza solidifica a formare una massa bianca.”

Otto Lehmann era appassionato di microscopia e si era costruito un microscopio che lui stesso aveva chiamato “microscopio da cristallizzazione”. Quest’ultimo permetteva, grazie all’aggiunta di una apposita piastra riscaldante, di estendere una tecnica fino ad allora utilizzata dai biologi a temperatura ambiente all’analisi delle transizioni di fase. Lehmann poté così confermare le affermazioni del collega austriaco e si convinse ben presto di avere davanti a sé un nuovo stato della materia, con un ordine caratteristico, seppur inconsueto, ben diverso da quello tipico dei solidi cristallini. Lo stato, o fase, compreso fra le due temperature individuate da Reinitzer nel colesterilbenzoato non era né solido né liquido, pur conservando alcune delle caratteristiche di entrambi gli stati della materia e mostrandone di particolari del tutto nuove come la birifrangenza.

Un anno dopo fu Lehmann a coniare per primo la definizione di **cristalli liquidi** per descrivere questo nuovo stato intermedio,[5] anche se non fu l’unico: tra i vari termini adoperati dal fisico tedesco possiamo leggere *Fließende Kristalle* (cristalli che scivolano), *Schlemigflüssige Kristalle* (cristalli liquidi scivolosi) e anche *Kristalline Flüssigkeiten* (fluidi cristallini). Dal 1890 al 1910 Lehmann pubblicò altri lavori, fra cui nel 1907 il libro *Die scheinbar lebenden Krystalle* (“I cristalli apparentemente viventi”), in cui riassume le sue osservazioni sul colesterilbenzoato e su altre sostanze che mostravano una o più temperature di transizione, riportando numerose immagini e spiegazioni. La sua attività di ricerca continuò fino al 1922, l’anno della sua morte, e si concentrò anche su materiali esclusivamente sintetici fra cui gli azossietteri sintetizzati da Gattermann e Ritschke, l’acido p-metossicinnamico e il p-azossibenzoato di etile, il primo cristallo liquido *smettico*, sintetizzato da Meyer e Dahlem (si veda la **Figura 2** per uno schema delle fasi termotropiche studiate e caratterizzate per prime, su cui torneremo con dettaglio nella Parte II del lavoro).

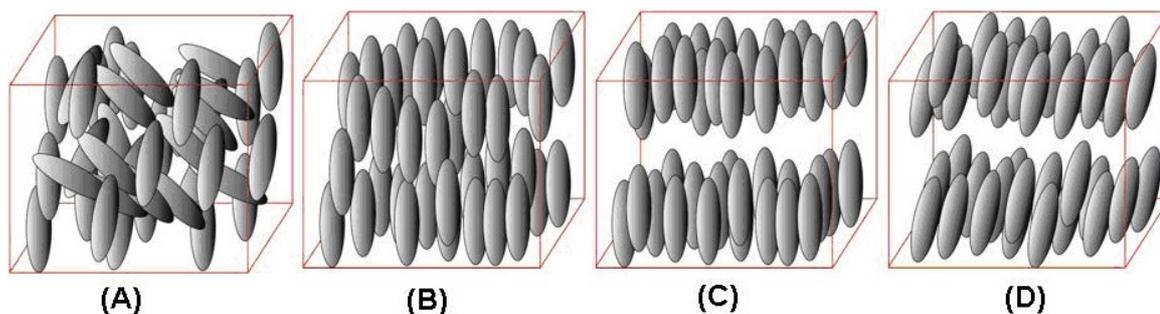


Figura 2: Principali tipi di mesofasi liquido cristalline termotropiche di un mesogeno calamitico “standard”, ordinate da sinistra a destra in funzione del crescente ordine al loro interno (temperatura decrescente): (A) fase liquida isotropa (I), (B) fase nematica (N), (C) fase smettica A (SmA) e (D)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

Come spesso avviene con le grandi scoperte anche in questo caso molti scienziati e studiosi dell’epoca rimasero scettici e sminuirono gli studi di Lehmann.[5] In particolare il mondo accademico si divise fra coloro che ritenevano questi sistemi semplici sospensioni colloidali e coloro che li reputavano vere e proprie nuove fasi omogenee. Non mancarono tuttavia altri scienziati, che oltre a Lehmann apportarono novità sia trovando altri sistemi (F. Grandjean) sia migliorando i metodi di studio (F. Wallerant).

Dal 1922 al 1959

Il 1922 fu un anno cruciale non solo per la morte di Lehmann ma anche perché fu pubblicato allora il saggio con cui si pose fine a questa prima lunga fase gestatoria dello studio delle sostanze liquido cristalline.[6] Tale famosa pubblicazione apparve sugli *Annales de Physique* col titolo *Les États mésomorphes de la Matière* ad opera di uno dei fisici (esperto in mineralogia) che più studiarono e caratterizzarono i cristalli liquidi, Georges Friedel⁵. Oltre a chiarire definitivamente la natura omogenea delle fasi liquido cristalline, egli imputò in parte allo stesso Lehmann le cause di una certa confusione nel mondo accademico nel raffrontarsi a questo nuovo fenomeno, e quindi dell’iniziale scetticismo al suo interno. Così, infatti, scriveva nel suo saggio:

4. Come si può vedere il giovane botanico utilizzava ancora impropriamente il termine temperatura di fusione, che descrive correttamente solo il passaggio netto da solido cristallino a liquido. In questo caso si dovrebbe più parlare correttamente di temperature di transizione.

5. Georges Friedel (1865-1933), era il figlio di Charles Friedel (1832-1899), anch’egli chimico e noto invece per la famosa reazione di Friedel-Crafts.

“Designerei sotto questo termine [mesomorfico] quegli stati della materia osservati da Lehmann negli anni seguenti al 1889, e per i quali lui inventò i nomi di cristallo liquido o liquido cristallino. Stando a queste denominazioni, assai sfortunate ma ripetute ininterrottamente da trent’anni, molti si immaginano che i corpi così curiosi su cui Lehmann ha avuto il gran merito di attirare l’attenzione, ma che ha avuto il torto di nominare male, non siano altro che delle sostanze cristallizzate, differenti semplicemente da quelle note in precedenza dal loro più o meno elevato grado di fluidità. In realtà si tratta di tutt’altra cosa, e di qualcosa di infinitamente più interessante rispetto al caso in cui fossero dei semplici cristalli più o meno fluidi.”

Friedel parlava con cognizione di causa essendo un esperto di mineralogia di grande livello. Applicò pertanto al mondo dei cristalli liquidi lo stesso scrupolo classificatorio che è impiegato nello studio dei cristalli naturali. Fu grazie a lui che nacquero i termini *mesofase*, per descrivere una fase liquido cristallina (oltre agli aggettivi *mesofasico* e *mesomorfico*) e *mesogeno* per indicare un componente di tale fase. Gli apporti di Friedel non furono gli unici in questo periodo. Negli anni Venti vennero scoperti nuovi composti liquido cristallini che possedevano un numero sempre più grande di transizioni mesofasiche, permettendo l’elaborazione delle prime teorie di relazione struttura-proprietà. Vorlander e il suo gruppo di Halle misero in luce per la prima volta come una struttura molecolare allungata (che definiremo in seguito calamitica) fosse particolarmente adatta alla formazione di mesofasi. Il lavoro di Vorlander si protrasse fino agli anni Cinquanta trovando compimento nelle ricerche sistematiche di Weygand e Gabler (1948) che chiarificarono le componenti principali di un mesogeno. Questi furono gli anni in cui furono formulate le prime ipotesi riguardanti la natura delle mesofasi e le loro proprietà termodinamiche, cinetiche e fisiche: Freedericksz negli anni ‘30 studiò l’effetto dei campi elettrici nell’indurre fenomeni di deformazione a valori critici, mentre gli studi di Zucher e Oseen, del 1938, segnarono l’inizio della moderna teoria del continuo; lavori poi riesaminati e portati avanti da Ericksen, Leslie, de Gennes, e dal gruppo di Orsay in Francia. Negli anni Cinquanta, Chatelain e Falgueirettes, usando tecniche di allineamento superficiale, misurarono gli indici di rifrazione di un gran numero di mesofasi nematiche, proponendo anche un trattamento teorico dei valori ordinari e “straordinari” trovati in queste ultime. In sintesi, in questo periodo, malgrado il numero limitato dei fondi e delle persone che vi lavorarono, furono sviluppati fondamentali aspetti del settore dei cristalli liquidi, quali:

1. proprietà fisiche anisotrope come la viscosità, il modulo elastico, la suscettività elettrica e magnetica;
2. l’effetto dei campi esterni (elettrici e magnetici);
3. classificazione e relazione struttura/proprietà mesomorfe;
4. teorie e modelli sulle proprietà caratterizzanti le mesofasi;
5. tecniche di microscopia ottica per l’identificazione delle tessiture caratteristiche delle fasi (**Figura 3**).

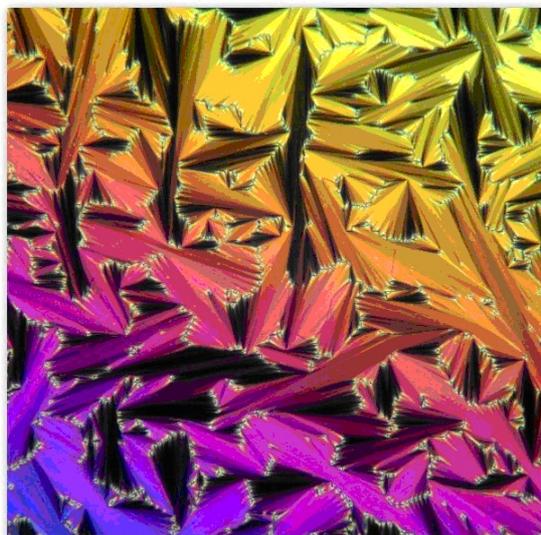


Figura 3: Esempio di tessitura osservata al microscopio ottico in presenza di un doppio polarizzatore per selezionare la lunghezza d’onda della luce polarizzata che attraversa un campione di cristallo liquido smettico.

Dal 1960 a oggi

Sebbene inizialmente la crescita nel campo dei cristalli liquidi fosse stata tumultuosa, dal dopoguerra alla fine degli anni ‘50 il ritmo sembrò rallentare notevolmente: i cristalli liquidi non erano ancora parte dei libri di testo o dei corsi di base, e il loro futuro ruolo tecnologico era ancora lontano da manifestarsi. Verso la fine del decennio, tuttavia, alcune

I cristalli liquidi – Un'introduzione critica. Parte I

reviews monografiche rivitalizzarono l'interesse per il settore: una fu pubblicata nel 1958 in America da Glenn Brown dell'Università dell'Ohio sul *Chemical Reviews*, mentre un'altra è il libro *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals* del tedesco Demus del 1962. Se queste date possono essere viste come la "fine" di un primo periodo di indagine, tramite un'organica razionalizzazione, un'altra alternativa potrebbe essere invece considerare come un inizio di una fase successiva il primo convegno internazionale sui cristalli liquidi (ILCC, *International Liquid Crystals Conference* nel 1965 al *Kent State University*), organizzato dallo stesso Glenn Brown e che prosegue ancora oggi. Fra i più importanti avanzamenti nel campo della ricerca teorica è doveroso citare il modello statistico Maier-Saupe (elaborato per il lavoro di tesi dottorale di Wilhelm Maier e Alfred Saupe), che chiarificò il ruolo delle forze di dispersione, e il modello di Gelbart e Cotter, che unificò tale modello e quello precedente (a bastoncini lunghi e rigidi) nelle teorie di Van der Waals. A livello pratico invece molto importanti furono gli articoli sempre di Saupe dei primi anni Sessanta:[7] nel 1962 si gettarono i semi dello studio NMR in fasi liquido cristalline parzialmente orientate, che produsse fin da subito un filone ricco di risultati nel giro di pochi anni.[8] Sempre in ambito sperimentale sono da citare gli studi di spettroscopia a raggi X condotti da de Vries e Diele sulle fasi smettiche. Con il contributo di Levelut in Francia e Leadbetter in Inghilterra, negli anni Ottanta si arrivò a una chiara classificazione strutturale delle mesofasi conosciute sino allora. Altri, come Kleman e Cladis, focalizzarono l'attenzione sulle tessiture microscopiche delle fasi, sui loro difetti, sulle forme e i colori: grazie al loro contributo si individuarono per la prima volta le fasi rientranti e quelle frustrate. Blumstein e Finkelmann inaugurarono invece il settore di ricerca nel settore dei cristalli liquidi polimerici. Altri campi di sviluppo successivo furono lo studio dei mesogeni discotici e dei metallomesogeni, fino ai più "esotici" mesogeni "a banana" e ai dendrimeri liquido cristallini. Nel 1991 la definitiva consacrazione di questa branca della scienza fu sancita dall'attribuzione al fisico teorico francese Pier-Gilles de Gennes del premio Nobel per la Fisica per la sua quarantennale attività sulle analogie fra cristalli liquidi e materiali magnetici e superconduttori:⁶ i "cristalli liquidi" non erano più una curiosità accademica, ma erano divenuti un vero e proprio campo delle scienze dei materiali. A inizio secolo si contano ormai più di 7000 specie con proprietà liquido cristalline,[9] un elenco a cui ogni giorno non cessano di aggiungersi nuove fasi liquido cristalline sempre più esotiche e particolari, mutevoli e versatili.

3. Soft matter e cristalli liquidi: definizioni

Definire non è mai semplice, soprattutto nel caso di concetti complessi e in divenire. Nel caso delle scienze sperimentali le chiavi di lettura spesso abbondano e le definizioni sono fluide, portate a evolversi con la complessità della visione del mondo che possiamo cogliere, e quindi più che la nozione in sé vale soprattutto il metodo critico: ricordiamo che il lettore deve sempre accertarsi che nella fonte la parola utilizzata sia ben definita, e che molte associazioni internazionali, come la IUPAC, lavorano costantemente per dirimere purismi lessicali.⁷

"Soft matter" è un termine che ne racchiude molti altri, e in questo paragrafo proveremo a presentarne i principali, partendo ovviamente dai mattoncini più semplici della nostra definizione: quegli aggettivi "solido", "liquido" e "gassoso" che conosciamo o pensiamo di conoscere fin dall'infanzia. Vediamo quindi di "dare un nome" ai nostri concetti, senza mai dimenticare che la natura spesso rifugge le classificazioni più nette, e che in quella zona "grigia" di materiali e sostanze che non sembrano appartenere a uno stato specifico sono passati secoli di sviluppi tecnologici e, soprattutto, prospera la vita.

Definizioni fenomenologiche: cristallino, liquido e solido

Fino alla fine del XIX secolo era universalmente accettata nel campo delle scienze naturali la classificazione degli stati di aggregazione della materia in base a due distinzioni di tipo fenomenologico:

- Una prima distinzione si ha fra stati fluidi e stati coesi. Per stato fluido si intende uno stato di aggregazione che ha bassa viscosità e pertanto assume in tutto o in parte la forma del recipiente che lo contiene.
- Una seconda distinzione si ha fra stati condensati e stati espansi. Per stato condensato si intende uno stato di aggregazione che ha forze di aggregazione interne sufficientemente elevate da occupare un preciso volume, mentre uno stato espanso tende a occupare tutto lo spazio a sua disposizione.

La combinazione di queste distinzioni porta a definire tre differenti stati di aggregazione della materia per una sostanza pura: cristallino, liquido e gassoso. Come spesso avviene, la definizione "scientificamente rigorosa" ha ormai solo alcuni punti di contatto con l'originale etimo che si perde nella storia dell'alchimia.

- **stato cristallino**: stato d'aggregazione coeso (e quindi anche condensato). La parola originale proverrebbe dal greco χρυσταλλωζ, "corpo rappreso o congelato";

- **stato liquido**: stato d'aggregazione fluido e condensato. Dal latino *liquidus* "scorrevole";

- **stato gassoso**: stato d'aggregazione espanso (e quindi anche fluido). "Gas" è forse la parola più affascinante di tutte.

6. Curiosamente, anche Lehmann fu a partire dal 1912 un pretendente al premio Nobel, ma pur essendo nominato per oltre dieci anni fino alla sua morte, non lo ottenne mai.

7. anisotropo, ad esempio, nella nostra trattazione viene usato per indicare qualcosa di microscopicamente ordinato e macroscopicamente omogeneo, intendendo per "isotropo" qualcosa di microscopicamente disordinato e macroscopicamente omogeneo. Altri autori preferirebbero indicare anisotropo come qualcosa di macroscopicamente disomogeneo.

Assai più recente, venne riportata per la prima volta dall'alchimista fiammingo Jean Baptiste Van Helmont (1577-1644) nel 1630, per indicare il vapore che si sviluppava nella fermentazione vinosa. L'etimo è incerto: sembra derivi, come spiegò Leo Meyer, dalla trascrizione della sua pronuncia della parola greca $\chi\alpha\omega\zeta$ (caos) che Van Helmont avrebbe fatto diventare con gusto alchemico *Geist* ("spirito"), ma se ne sospetta anche un'origine onomatopeica, quanto una provenienza dal Tedesco, dallo Slavo o dall'Ebraico. Per arrivare comunque al concetto di gas come noi lo utilizziamo oggi si deve giungere al chimico irlandese Robert Boyle (1627-1691). Lo stato gassoso è quindi una delle ultime allegorie dell'alchimia e allo stesso tempo uno dei primi concetti della chimica-fisica moderna.

Il limite della descrizione fenomenologica che abbiamo riportato risiede nella sua natura intrinsecamente macroscopica, fatto questo che era già chiaro nel XIX secolo, quando si iniziò lo studio di stati di aggregazione eterogenei più complessi quali per esempio i colloidali, le sospensioni, gli aerosol o le polveri. Ciascuno di essi fu distinto in base a proprietà anch'esse macroscopiche e fenomenologiche (l'assenza di effetto Tyndall per le soluzioni o il processo di dialisi di Graham per i colloidali), tuttavia non sufficienti a caratterizzarli in un modo soddisfacente per gli sviluppi successivi delle scienze naturali. Si riteneva comunque che un impianto di tipo fenomenologico fosse sufficiente almeno per la caratterizzazione degli stati di aggregazione delle sostanze pure (un esempio tipico: l'acqua, che è anche presente come ghiaccio o vapore). Questo rimase vero finché a fine secolo comparvero due "quarti stati" anche per le sostanze pure: lo stato liquido cristallino, che ci proponiamo di introdurre, e lo stato di plasma, di cui in questa sede non parleremo.

Definizioni strutturali: proprietà microscopiche (mesoscopiche) e macroscopiche

A questo punto è necessario addentrarsi nel cuore della materia per comprendere meglio come essa sia strutturata. Possiamo ritenere caratterizzante per lo studio degli stati di aggregazione quella porzione di materia compresa fra il nanometro, subito sopra le dimensioni molecolari, e il micrometro, ovvero al limite della risoluzione di un microscopio ottico (ca. 0.1-1 μm), di fatto il limite inferiore di qualunque descrizione fenomenologica. Questa dimensione può essere definita "microscopica" o più correttamente, per metterne in risalto la natura intermedia fra il mondo visibile e macroscopico e l'infinitamente piccolo delle molecole e degli atomi, *mesoscopica*, ed è una porzione sufficiente per avere un numero statisticamente rilevante di particelle (da 10^3 a 10^6 in funzione della loro dimensione), nonché sufficientemente estesa da garantire che il raggio d'azione delle forze chimico-fisiche in gioco vi sia pienamente contenuto. Infatti, in questa regione:

- 1) le proprietà chimico-fisiche possono essere modellizzate in modo soddisfacente: si possono predire proprietà termodinamiche, proporre interpretazione per i passaggi di stato e determinare gli elementi di simmetria più caratteristici sia della fase che delle molecole che la compongono;
- 2) i sistemi eterogenei possono essere trattati correttamente perché diviene possibile quantificarne l'eterogeneità su base statistica;
- 3) le situazioni macroscopiche possono comunque essere descritte espandendo i modelli su scala maggiore.

Questo terzo punto è particolarmente critico, anche per il tipo di descrizione qualitativa che ci accingiamo a fare nei prossimi paragrafi. Abbiamo detto, infatti, che la descrizione deve essere microscopica per essere realmente discriminante. Ovviamente questa visione microscopica deve comunque essere estesa su una scala maggiore, ed è a questo punto che compaiono proprietà fenomenologiche di interesse: queste proprietà sono conseguenza della situazione microscopica che abbiamo descritto che è spesso necessaria perché esse sussistano, ma la natura microscopica di per sé non è una condizione sufficiente perché queste proprietà macroscopiche si manifestino: non sempre una proprietà a livello microscopico permane a livello macroscopico e diviene "fenomenologicamente" rilevante.

In sintesi, abbiamo due passaggi nella nostra descrizione: il primo definisce la situazione a livello dei microdomini di base, il secondo estende o integra le proprietà dei suddetti microdomini su larga scala. A livello scientifico si hanno modelli distinti per la descrizione delle due situazioni, e stabilirne il limite di validità nonché far "comunicare" questi due livelli della descrizione è la vera chiave di lettura e la vera "sfida". A livello microscopico o mesoscopico in genere si ha una caratterizzazione di tipo strutturale che porta a distinguere gli stati d'aggregazione in due grandi famiglie in base alla presenza o meno di ordine a lungo raggio relativamente alle ridotte dimensioni delle particelle che costituiscono la materia (gli atomi e le molecole): fasi disordinate e fasi ordinate. A livello macroscopico invece si hanno due tipi di fasi: quelle omogenee, in cui le proprietà di ordine o di disordine del dominio vengono riprodotte a livello macroscopico, e quelle non omogenee, in cui a livello macroscopico appare un effetto "statistico" di situazioni diverse fra un microdominio e l'altro.

In genere la natura a livello microscopico è indotta da forze intrinseche della materia sotto l'effetto di fattori di tipo termodinamico (la temperatura, la pressione o la composizione), mentre quella a livello macroscopico da agenti e forze prettamente esterni (attriti, campi elettromagnetici, modalità di formazione,...). Intersecando le due "visioni" si arriva quindi a "caratterizzare" quattro tipologie fondamentali di fasi di aggregazione.

Le proprietà chimico-fisiche apparenti sono quindi un prodotto finale di equilibri differenti ed è sempre meglio usarle con giudizio per caratterizzare una fase, perché esse racchiudono informazioni parziali di entrambi questi livelli: fasi

I cristalli liquidi – Un'introduzione critica. Parte I

intimamente diverse possono quindi comportarsi in modo identico, e fasi “simili” microscopicamente in modo assai differente. Immaginate quindi di avere una fase mai comparsa prima: nessuna proprietà sperimentale vi potrà dire da sola la sua natura: ne serviranno parecchie per farsi un'idea esatta. L'isotropia di una proprietà ad esempio è peculiare tanto di fasi disordinate omogenee che di fasi ordinate disomogenee, anche se per queste ultime essa si manifesta solo per determinate proprietà. Quello che stiamo presentando in fondo è il concetto alla base dell'evoluzione delle scienze dei materiali: constatando l'inadeguatezza di caratterizzazione fenomenologiche e accettando la necessità di nuove metodologie di indagine e/o di modelli più raffinati, avanza la nostra comprensione del mondo naturale.

Per riassumere, definire la natura di una fase non è solo collocarla in una specifica casella, ma inevitabilmente chiedersi che cosa può determinare analogie di comportamento con altre fasi, come individuarla rispetto a fasi in apparenza simili, come modularne le proprietà, come indurne la presenza e infine capire a quali altre fasi essa è più affine, in particolare se è di nuova o recente scoperta.

Definizioni strutturali: il livello microscopico

- **fasi disordinate**: sono fasi in cui l'ordine, se presente, è a corto (< 1 nm) o a medio raggio (1-1000 nm) e includono: gas (puri e miscele), liquidi isotropi (puri e soluzioni), colloidi, dispersioni, vetri e amorfi. Nel caso di fasi omogenee si possono misurare proprietà chimico-fisiche isotrope.

- **fasi ordinate**: sono fasi in cui l'ordine è a lungo raggio (> 1000 nm) e includono: solidi cristallini di varia natura, cristalli liquidi e cristalli plastici. L'ordine può essere limitato a piccole porzioni (dell'ordine del μm), o estendersi anche “all'infinito”, come nel caso di fasi omogenee, in cui le proprietà misurate macroscopicamente sono talvolta caratterizzate da anisotropia, ovvero dipendono dalla direzione lungo la quale sono misurate. In termini matematici questo equivale a dire che le proprietà chimico-fisiche hanno natura tensoriale.

Principali fasi disordinate

Per quanto riguarda le fasi non ordinate si possono suddividere ulteriormente in questo modo:

a) Vetri e sostanze amorfe: fasi solide prive di ordine, descrivibili come liquidi isotropi ad elevata viscosità. Sono composti di atomi o molecole che in normali condizioni ambientali sarebbero solidi cristallini, e sono, di fatto, strutture metastabili, termodinamicamente meno stabili di strutture cristalline ordinate, ma cineticamente inerti. I vetri sono ottenuti da rapida solidificazione (non cristallizzazione) di un liquido, gli amorfi in qualunque altra maniera (reazione chimica, radiazioni, rapida rimozione di solvente . . .).

b) dispersioni: sistemi eterogenei di componenti distinguibili al microscopio ottico, quindi in cui il mezzo disperso è facilmente separabile dalla fase continua “disperdente” con mezzi meccanici. Ne sono esempio le sospensioni liquide, trattabili per filtrazione, o le polveri più grandi con diametro compreso fra 0.25 e 500 μm . (**Tab. 1**)

c) colloidi: sostanze che si trovano in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione omogenea e la dispersione eterogenea. Questo stato microeterogeneo consiste quindi di due fasi: una sostanza di dimensioni microscopiche non rivelabili al microscopio ottico (diametro da 10^{-9} a 10^{-6} m) e una fase continua, in cui la prima è dispersa. Entrambe possono essere solide, liquide o gassose e assumere nomi differenti.

Tabella 1: Principali tipologie di dispersioni colloidali.

fase dispersa	fase continua	nome	esempio
Liquido	gas	aerosol liquido	nebbia, spray liquidi
Solido	gas	aerosol solido	fumo, particolato, polvere sottile
Gas	liquido	schiuma	schiuma da barba, panna montata
Liquido	liquido	emulsione	latte, maionese
Solido	liquido	sol	pasta dentifricia, Au e AgI colloidali
Gas	solido	schiuma solida	aerogel, polistirene, poliuretano espansi
Liquido	solido	gel	opale, formaggio
Solido	solido	sospensione solida	plastiche pigmentate, vetro, leghe metalliche

d) gas e liquidi isotropi: valgono le definizioni fenomenologiche viste nel paragrafo precedente, specificando unicamente che la fase in esame deve essere omogenea.

Principali fasi ordinate: cristalli liquidi e cristalli plastici

Per quanto concerne le fasi anisotrope bisogna chiarire meglio cosa si intende con la parola “ordine”: esso è ovviamente di natura statistica (le particelle salvo che a $T = 0$ K si muovono sempre) e può essere di due tipi principali: ordine posizionale e ordine orientazionale. Il primo riguarda la disposizione relativa dei centri di massa delle unità-base (atomi o molecole o aggregati) componenti la fase, ovvero le coordinate cartesiane di queste ultime, ed è caratterizzato da specifici elementi di simmetria (piani, assi, punti di inversione,...) che ne “sintetizzano” la regolarità spaziale. Il secondo si ha quando le unità-base non sono approssimabili a punti e riguarda le coordinate azimutali: le molecole possono ad esempio essere allineate con i loro assi lungo una direzione preferenziale dello spazio, chiamata direttore[10] e spesso indicata con \mathbf{n} .

Possiamo allora distinguere, oltre allo stato solido cristallino, due altre categorie di fasi anisotrope e parzialmente ordinate:

• Cristalli plastici

In questo tipo di sistemi le molecole non hanno ordine orientazionale, ma solo posizionale. Il motivo dell'esistenza dei cristalli plastici può esser fatto risalire alla temperatura di congelamento dei vari gradi di libertà di una molecola: se questa temperatura è la stessa per ogni grado di libertà, si ha la formazione di un cristallo (o di un vetro), ma quando i gradi di libertà traslazionali si “congelano” prima dei gradi di libertà rotazionali si forma una fase solida caratterizzata da ordine traslazionale per i centri di massa, ma disordine orientazionale.[11] Le molecole che la compongono devono essere globulari, ad esempio tetraedriche (come il neopentano o il tetraclorometano), ottaedriche (i.e. tetrametilbutano), cicliche (i.e. ciclobutano) o a ponte (i.e. canfora e adamantano). Questi cristalli hanno proprietà ottiche isotrope e molto spesso possono essere tagliati con facilità.

• Cristalli liquidi

Nelle fasi liquido cristalline si mantiene l'ordine orientazionale, mentre può non mantenersi quello traslazionale. Tuttavia quest'ultimo, a differenza di quello orientazionale per i cristalli plastici, può comunque essere presente parzialmente, divenendo sempre più spiccato avvicinandosi alla cristallizzazione e determinando una gran varietà di mesofasi.

Le mesofasi liquido cristalline nel contesto della soft matter

Col termine *soft matter* (materia soffice) si indica per praticità l'insieme di tutti quegli stati d'aggregazione che spaziano dai colloidi ai cristalli polimerici alle fasi liquido cristalline e che pur nella sostanziale differenza strutturale sono tutti condensati anche se né liquidi né solidi.[12] Si tratta dunque di una descrizione fenomenologica, mentre “cristallo liquido” è un termine basato su una descrizione strutturale. I cristalli liquidi possono essere visti fenomenologicamente come fluidi altamente anisotropi che esistono fra la fase solida cristallina e quella liquida: se a prima vista le molecole di cristallo liquido sembrano mantenere una libertà tale da conferire loro le proprietà meccaniche e reologiche caratteristiche dei liquidi (essere fluidi seppure con una certa viscosità, formare gocce, assumere la forma del recipiente che le contiene), a un esame più accurato presentano contemporaneamente proprietà fisiche analoghe a quelle dei solidi cristallini (resistività e permittività dielettrica/indice di rifrazione anisotropi). Ovviamente conviene sempre puntualizzare come a queste proprietà si aggiungano caratteristiche peculiari dei cristalli liquidi che non ne fanno una semplice “via di mezzo”. Quando l'ordine mesoscopico diviene macroscopico si hanno importanti ripercussioni sulle proprietà fisiche decisive per le applicazioni tecnologiche.[13] Tra queste vedremo la possibilità di variarne il grado di ordine orientazionale e l'allineamento delle molecole per mezzo di stimoli esterni come forze elettromagnetiche o forze di contatto o di ancoraggio (ad esempio si possono orientare i cristalli liquidi confinandoli in strutture porose o sfregando i cristalli liquidi su superfici rugose). La velocità di questi processi di allineamento e di orientazione macroscopica dipende dal tipo di fase e dalle dinamiche molecolari, più o meno veloci, che permettono dunque non solo di indurre un determinato ordine in un microdominio, ma anche di unificare tra loro i microdomini e ricondurre il campione ad un ordine macroscopico.

Classificazione di mesofasi termotropiche e liotropiche

Ci stiamo addentrando nel cuore dei cristalli liquidi, ma, prima di proseguire, dobbiamo fare un ultimo sforzo concettuale: fino ad ora infatti non siamo entrati nel dettaglio “chimico” di un cristallo liquido. Sappiamo che la definizione dell'ordine microscopico è cruciale, ma come si lega questo agli atomi e alle molecole che compongono la materia? Se stessimo trattando un cristallo, ci riferiremmo al concetto di cella elementare (la cella primitiva di Wigner-Seitz attorno ad un punto di un reticolo di Bravais) come “unità” di base, ma questo approccio non è del tutto compatibile con le nostre mesofasi. Questo concetto infatti è intrinsecamente statico e le energie di legame “chimico” prevalgono su tutti gli altri termini primo fra tutti l'energia cinetica. In un cristallo liquido un modello statico che ignori questi fattori non ha senso, perché il cristallo liquido origina proprio dall'equilibrio fra questi ultimi.

L'unità di base della mesofase, “l'unità mesogenica” che contribuisce alla “nascita” della mesofase stessa può quindi essere molto difficile da definire, soprattutto in certi sistemi meno convenzionali, perché non deve solo essere un modello delle molecole che contribuiscono a creare la fase, ma anche di tutti i possibili agenti esterni (a livello micro-

I cristalli liquidi – Un'introduzione critica. Parte I

scopico, principalmente termodinamici) che ne possono indurre la (s)comparsa. Questa unità non si definisce solo perché si ripete nello spazio, ma per le interazioni che stabilisce con altre unità simili: l'ordine del microdominio è dato dal carattere medio di tali interazioni.

Nel quadro di questo modello, ci sono quindi tre modi possibili a livello microscopico di caratterizzare o classificare una mesofase, tra loro molto intrecciati:

- in base alla forma o alla natura delle unità mesogeniche;
- in base all'ordine posizionale e orientazionale che le caratterizza microscopicamente;
- in base agli agenti termodinamici che regolano la comparsa della mesofase liquido cristallina perché agiscono sulla formazione dell'unità mesogenica o sull'interazione fra unità mesogeniche distinte.

Questo ultimo punto è il più critico, perché suggerisce implicitamente, dato che la loro comparsa dipende talvolta dagli stessi parametri, che i due aspetti separati in cui scomponiamo il problema (unità mesogenica e ordine microscopico) sono puramente modellistici, pertanto come tutti i modelli devono confrontarsi con un mondo fisico "dinamico". Non mancano certo casi più semplici in cui questi aspetti sono ben distinti, ma è proprio nei casi più complessi e nella loro comprensione che i modelli devono, con i loro "limiti", valere. Spesso come in molti ambiti sono possibili definizioni più semplici e definizioni più sofisticate, che tentano di inglobare quanti più tipologie di casi possibile. Nella Parte II di questo lavoro proveremo a presentare le cose proprio ponendo l'attenzione sul fatto che le definizioni si sono "modificate" o "ampliate" nel corso del loro sviluppo storico. Per ulteriori approfondimenti indichiamo anche alcuni testi [14,15,16] e i siti web riportati a fondo pagina.

Il caso più semplice da cui partiremo per questa classificazione è quello in cui l'unità mesogenica è una molecola semplice: in quel caso essa prende il nome di "mesogeno" e la mesofase altro non è che il prodotto dello scioglimento del "cristallo" ordinato del mesogeno indotto dal semplice aumento di temperatura, come il caso visto col colesterilbenzoato da Reinitzer. Questo tipo di cristallo liquido è detto termotropico, ed è lo "standard" su cui i primi studi sono partiti. Solo in seguito questa visione fu ampliata a casi più complessi, come le miscele, in cui al diminuire della temperatura potrebbero manifestarsi solidi amorfi e non cristallini, o addirittura separazioni di fase. Sono proprio questi tipi di fase che ci fanno capire come un cristallo liquido non sia una semplice "via di mezzo", ma uno stato di aggregazione peculiare frutto di molteplici equilibri.

Nella Parte II del lavoro prenderemo in esame le fasi termotropiche, che manifestano comportamento liquido cristallino al variare della temperatura. Di queste vedremo le caratteristiche generali e i principali tipi di mesogeni con particolare attenzione per i mesogeni calamitici, di cui vedremo la struttura generale e le principali mesofasi. Accenneremo anche alle mesofasi liquido cristalline ottenute da mesogeni discotici, da dendriti e da policatenari, da cristalli liquidi "banana" e da cristalli liquidi polimerici. L'ultima Sezione della PARTE II tratterà il settore dei liotropici, che manifestano comportamento liquido cristallino al variare della composizione di una miscela, di cui la **Figura 4** riporta alcune delle fasi più comuni.

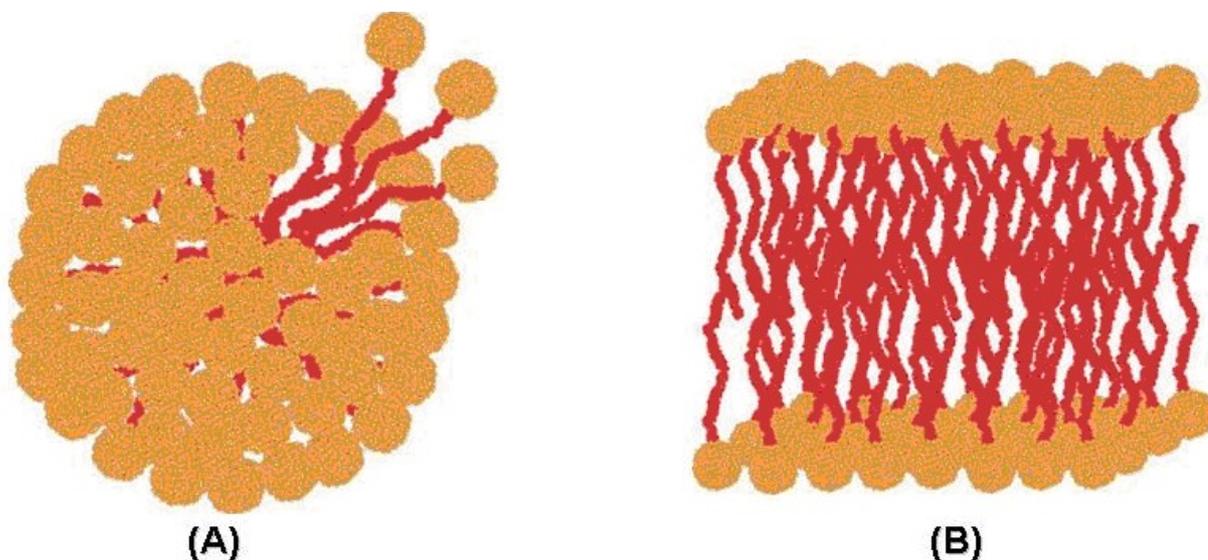


Figura 4: Rappresentazione schematica di due dei principali stati di aggregazione di tensioattivi in ambiente acquoso (costituenti le mesofasi liotropiche): (A) micella, (B) doppio strato.

Siti web consigliati:

<http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7403x0493.pdf>
<http://www.mc2.chalmers.se/pl/lc/engelska/tutorial/contents.html>
http://nobelprize.org/educational_games/physics/liquid_crystals/history/
<http://www.fyslab.hut.fi/kurssit/Tfy-3.363/lectures/lecture09a.pdf>
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>
http://www.personal.kent.edu/~mgu/LCD/discovery_lc.htm
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm>
http://www.eng.ox.ac.uk/lc/introduction_1.html
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm>
<http://bly.colorado.edu/lcphysics/lcintro/>
<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/IPSE/educators/activities/supplements/lcSensors-Transparencies.pdf>
http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_dlc/node9.html
<http://www.uh.edu/~chembi/liquidcrystals.pdf>
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid_crystals/intro.php
<http://tetide.geo.uniroma1.it/ottimet/did-cristalli%20liquididi.htm>
http://euromin.w3sites.net/Nouveau_site/histoire/20eme/20_2i.htm

Riferimenti bibliografici

- [1] M. Barón, R. F.T. Stepto, *Pure App. Chem.*, 2002, 74, 493.
- [2] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray., H.W. Spiess, V. Vill, *Physical Properties of Liquid Crystals, Chapter I: Introduction and Historical Development*, , p. 5–16. Wiley-VCH, New York: 1999.
- [3] 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.
- [4] F. Reinitzer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1909, p. 213–224.
- [5] O. Z. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, p. 462–472.
- [6] G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)*, 1922, 18, 273.
- [7] H. Pleiner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 292, 1.
- [8] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.*, 1963, 11, 462; G. R. Luckhurst, *Rev. Chem. Soc.*, 1968, 22, 179; C. S. Yannoni, G. P. Ceasar, B. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2833.
- [9] P. Silvestroni. *Fondamenti di Chimica. C.E.A. - Zanichelli*, 6^a Edizione, Milano: 1999.
- [10] M. Hird, P. J. Collings, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Ltd, London: 1997.
- [11] <http://www.chim.unifi.it/~cardini/plastic.html>.
- [12] I. W. Hamley. *Introduction to Soft Matter*. John Wiley & Sons Inc., London: 2000.
- [13] Kumar S., "Liquid Crystals", Cambridge University Press, Cambridge: 2001.
- [14] Y. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, London: 1992.
- [15] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, New York: 1995.
- [16] J. A. Castellano, *Liquid Gold: The Story Of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*, World Publisher, London: 2005.