



CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

www.bassalo.com.br



Cristais Líquidos, Polímeros, de Gennes e o Prêmio Nobel de Física (PNF) de 1991.

O PNF de 1991 foi concedido ao físico francês Pierre Gilles de Gennes (1932-2007) por estudar formas complexas da matéria, principalmente a *matéria mole* (“soft matter”), como os cristais líquidos e os polímeros. De Gennes estudou na *École Normale Supérieure*, na qual entrou em 1949 e doutorou-se em Física em 1955. Embora sendo físico, entre 1955 e 1959, trabalhou como engenheiro-pesquisador na *Comissão de Energia Atômica Francesa*, em Saclay, participando do grupo de pesquisas sobre espalhamento de nêutrons e magnetismo, nos quais trabalhavam os físicos franceses André Herpin, Anatole Abragam (n.1914) (de origem russa) e Jacques Friedel (n.1921). Em 1959, realizou um estágio de pós-doutoramento na *Universidade de Califórnia*, em Berkeley, com o físico norte-americano Charles Kittel (n.1916). De volta à França, depois de servir à Marinha Francesa por 27 meses, de Gennes foi indicado como Professor de Física do Estado Sólido, na *Universidade de Paris*, em Orsay. Nessa Universidade, entre 1961 e 1968, de Gennes dirigiu um grupo experimental que pesquisa os metais supercondutores, juntamente com os físicos franceses P. Perio, A. Guinier e Friedel. A partir de 1968, de Gennes e seu grupo passou a estudar os cristais líquidos (CL), que era uma área ativa de pesquisa, em França. Vejamos o que são esses cristais.

Sabemos que, de um modo geral, a matéria se apresenta em três estados: **sólido**, que tem forma e volumes definidos; **líquido**, que tem volume definido, porém a forma é indefinida; e **gasoso**, de volume e forma indefinidos. Sabemos, também, que nos sólidos seus átomos estão próximos uns dos outros e formam um conjunto rígido. Eles são frequentemente “anisotrópicos”, pois suas propriedades variam conforme a direção segundo a qual as medimos. Nos líquidos, as moléculas não estão fixas, mas em constante movimento devido à agitação térmica. Eles podem ser deformados com facilidade com forças pequenas, e são “isotrópicos”, já que suas propriedades não variam, qualquer que seja a direção da medida. Por fim, os gases são também “desordenados”, mas suas moléculas estão muito mais afastadas umas das outras do que as moléculas dos líquidos.

A classificação apresentada acima é bastante resumida. Existem numerosos estados intermediários entre os **sólidos** e os **líquidos**. Por exemplo, os **cristais** são sólidos que apresentam uma forma poliédrica regular, isto é, apresentam uma ordem de longo-alcance (“long-range”) em suas redes (“lattices”), e os **amorfos** são sólidos não-cristalinos que apresentam apenas uma ordem de curto-alcance (“short-range”) em suas redes. Em 1922 (*Annales de Physique* **18**, p. 273), Friedel estudou esses dois tipos de sólidos e denominou de **mesomórfico** o estado da matéria intermediário entre eles. E mais, dividiu-o em dois tipos: os **nemáticos**, cujas moléculas alongadas que os constituem ficam paralelas a uma mesma direção no espaço, mas a posição relativa delas não é fixa, o que lhes confere uma “anisotropia” e baixa viscosidade; e os **esméuticos**, em que suas moléculas estão dispostas em camadas e o conjunto se apresenta como uma massa folhada. No interior de uma camada (“folha”), as moléculas estão bastante paralelas entre si formando um líquido bidimensional, mas guardam a liberdade de se deslocar sob a influência da agitação térmica. O nome **esméutico** deriva do grego “smêktikos”, que significa sabão. Esses dois estados **mesomórficos** são hoje conhecidos como **cristais líquidos** (CL).

As primeiras experiências que permitiram o entendimento dos CL foram realizadas, entre 1910 e 1914, pelo mineralogista e físico francês Charles Victor Mauguin (1878-1958). Com efeito, ele notou que quando um tipo desse cristal, o **nemático**, conforme foi definido posteriormente por Friedel, conforme vimos antes, era colocado entre duas lâminas paralelas de vidro, nas quais são realizadas

ranhuras, também paralelas, porém perpendiculares entre si quando vistas de cada lâmina, as moléculas daquele CL se arrumam paralelamente a cada ranhura. Contudo, para se adaptar a essa situação de paralelismo com as ranhuras, o CL se torce formando uma hélice. A esse novo arranjo Mauguin deu o nome de **grupo torcido**. Ele também percebeu que quando esse grupo era colocado entre os polos de um eletroímã (ver verbete nesta série), ele se comportava, opticamente, como um **crystal uniaxial birrefringente**, com o eixo óptico paralelo ao campo magnético. Note que, em 1911 (*Bulletin de la Société Française de Mineralogie* **34**, p. 71), Mauguin discutiu a possibilidade de propagar a luz através dessa estrutura helicoidal.

Voltemos ao trabalho de de Gennes. Em maio de 1968, ele leu um artigo em uma revista russa no qual havia uma descrição completa dos trabalhos realizados pelos físicos então soviéticos sobre os CL, nas décadas de 1930 e 1940. Contudo, ele logo percebeu que havia muitas lacunas nesses trabalhos e, imediatamente, reuniu seu grupo de pesquisa em Orsay e, juntos, passaram a realizar pesquisa sobre esses cristais. Por exemplo, perceberam que em alta temperatura eles apresentam uma fase isotrópica. Contudo, na medida em que a temperatura é diminuída, aparece uma **transição de fase nemático-isotrópica**, com o tempo de relaxação de orientação das moléculas nessa fase tornando-se divergente. Para entender essa dinâmica, de Gennes usou a **Teoria de Landau-Ginzburg** (TL-G).

Segundo vimos em verbete desta série, em 1950 (*Zhurnal Eksperimental'noi i Theoretiskoi Fiziki* **20**, p. 1064), os físicos russos Lev Davidovich Landau (1908-1968; PNF, 1962) e Vitaly Lazarevich Ginzburg (1916-2009; PNF, 2003) apresentaram uma descrição quanto-mecânica das teorias fenomenológicas da supercondutividade. Ao aplicar a TL-G no entendimento dos CL – a hoje conhecida **Teoria de Landau-Ginzburg-de Gennes** (TL-G-dG) – de Gennes descobriu a transição de fase de um líquido para um cristal sob a ação de um campo elétrico externo, bem como descobriu a similaridade entre os CL e os supercondutores. Essas descobertas foram reunidas por de Gennes no livro intitulado **The Physics of Liquid Crystals**, editado pela Clarendon Press, Oxford, em 1974.

É oportuno destacar que, em 1971 (*Applied Physics Letters* **18**, p. 127), os físicos alemães Martin Schadt e Wolfgang Helfrich (n.1932) anunciaram a descoberta de que os **cristais nemáticos** têm a propriedade de se orientar numa mesma direção quando sob a ação de um campo elétrico e a de propagar a luz polarizada sem girar o seu plano de polarização, giro esse que ocorre quando não há campo elétrico. Essa descoberta, que passou a ser conhecida como **efeito Schadt-Helfrich**, foi a base da invenção dos mostradores (“displays”) de CL, os famosos LCD (“Liquid-Crystal Displays”), em 1979 (*Studii si Cercetari de Fizica* **31**, p. 1021), por T. Beica, S. Frunza, M. Giurgea, L. Matei, T. Serban e M. Voda.

Agora, vejamos os trabalhos de de Gennes, sobre os **polímeros**, que o levaram ao Nobelato. Percebendo que o estudo sobre CL se tornava cada vez mais técnico e industrial, de Gennes voltou-se, no começo da década de 1970, a algumas questões relacionadas com as moléculas de cadeias longas, os **polímeros**, principalmente com os fenômenos críticos, ou seja, como essas cadeias se comportavam em um solvente. Vejamos como surgiram esses problemas.

Conforme vimos em verbete desta série, logo no começo do Século 20, em 1904, o químico alemão Carl Dietrich Harries (1866-1923) deu uma grande contribuição para o entendimento da constituição da borracha ao descobrir a **molécula de borracha** – dimetilciclooctadieno (C_8H_{12}) – e, em vista disso, afirmou que muitas dessas moléculas são combinadas, por intermédio da ação de “valências parciais”, em grandes agregados. Essa descoberta foi desenvolvida pelo químico alemão Hermann Staudinger (1881-1965; PNQ, 1953) em importantes trabalhos realizados entre 1920 e 1927, nos quais há a proposta de que certos produtos naturais com propriedades semelhantes (borracha, celulose, proteínas, seda e amido) devessem ser tratados como **polímeros**, que são moléculas com estruturas em cadeias longas, lineares ou ramificadas (**macromoléculas**, como as denominou em 1924), e que resultam de ligações químicas de um grande número de **monômeros**, repetidas de maneira regular ou aleatória.

Apesar dessa grande contribuição de Staudinger para o entendimento dos **polímeros**, ele cometeu um equívoco ao supor que as **macromoléculas** eram bastonetes rígidos de, em média, um

micrômetro ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) de comprimento. Esse equívoco foi corrigido pelo físico-químico suíço Werner Kuhn (1899-1963) em trabalhos realizados entre 1930 e 1936, nos quais mostrou que as **macromoléculas** eram flexíveis e na forma espiralada, daí a grande elasticidade da borracha. Em 1934, Kuhn havia previsto, usando métodos da Física Estatística, que um **polímero** colocado em um solvente incharia devido às forças de interação entre seus **monômeros**. É oportuno destacar que Kuhn havia se tornado célebre por haver descoberto, em 1925 (independentemente de Willy Thomas), a famosa **regra de Thomas-Kuhn**, aplicada na soma das intensidades das linhas espectrais de sistemas atômicos.

Na década de 1940, um outro importante resultado sobre **polímeros** foi encontrado pelo físico-químico norte-americano Paul John Flory (1910-1985; PNQ, 1974) ao descobrir, em 1942, que quando a temperatura de uma **solução polimérica** diminui então as forças atrativas de longo-alcance entre os **monômeros** tornam-se maiores que as forças de curto-alcance, até que, numa determinada temperatura conhecida como **ponto teta** (Θ) **de Flory** (Θ_F), elas se compensam. Assim, para $T \leq \Theta_F$, a solução separa-se em duas fases, fenômeno esse que ficou conhecido como **desmisturação** (*demixtion*). Em 1949, Flory calculou a inchação de uma **cadeia polimérica** em um bom solvente, encontrando o valor crítico: $\nu_F = 3/(d + 2)$ para o expoente do tamanho d-dimensional do volume excluído.

O colapso de uma **cadeia polimérica** em uma solução quando a temperatura diminui foi tratado por métodos perturbativos nos trabalhos de M. Fixman, em 1955 (*Journal of Chemical Physics* **23**, p. 1656; 2074), e por M. Kurata e H. Yamakawa, em 1958 (*Journal of the Physical Society of Japan* **13**, p. 78; 87). Contudo, a adoção desses métodos em trabalhos subsequentes (por esses mesmos pesquisadores, bem como por outros) demonstrou que tais métodos só se aplicavam a pequenas cadeias ou a cadeias com interação fraca, já que a série perturbativa considerada era divergente. Todavia, a situação descrita acima mudou radicalmente com os trabalhos do físico inglês S. F. Edwards, em 1965 (*Proceedings of the Physics Society* **85**, p. 1; 613; **86**, p. 977; 1365), nos quais demonstrou haver uma profunda analogia entre a Dinâmica dos Polímeros e a Mecânica Quântica Não-Relativista (sobre esta Mecânica, ver verbetes nesta série), ao notar uma correspondência entre o tempo (t) de uma partícula quanto-mecânica e o **índice de polimerização** N (número de **monômeros**) de uma **cadeia polimérica**. Com essa analogia, demonstrou que o peso estatístico dessa cadeia correspondia ao **propagador de Feynman** de dada partícula. Desse modo, na presença de potenciais externos, ambos os sistemas são tratados exatamente pela mesma **equação de Schrödinger**.

Voltemos ao trabalho de de Gennes. Em vista do exposto acima, de Gennes passou a usar a **Teoria de Landau-Ginzburg**, descrita acima, para estudar a Dinâmica dos Polímeros. Com efeito, em 1972 (*Physics Letters* **A38**, p. 339), ele estabeleceu uma correspondência precisa entre um **polímero** e um sistema magnético em um campo magnético nulo, isto é, que um **polímero** em solução poderia ser descrito como um sistema crítico **tipo Landau-Ginzburg**. Em vista disso, e nesse mesmo trabalho, de Gennes mostrou que tal sistema poderia ser tratado pela mesma técnica – a **teoria da renormalização** da Teoria Quântica de Campos – utilizada pelo físico norte-americano Kenneth Geddes Wilson (n.1936; PNF, 1982), em 1971, para descrever sistemas magnéticos críticos em Mecânica Estatística. Em 1974 (*Journal of Chemical Physics* **60**, p. 5030), de Gennes estudou o estiramento de **polímeros enrolados** e, em 1975, demonstrou que no ponto Θ_F uma solução polimérica pode ser considerada como um sistema tri-crítico. Por fim, em 1979, de Gennes reuniu suas pesquisas sobre **polímeros** no livro intitulado **Scaling Concepts in Polymer Physics**, editado pela Cornell University Press.

A partir de 1980, de Gennes começou a se interessar, inicialmente, pela Dinâmica da Molhagem (*Dynamics of Wetting*) e, posteriormente, pela Teoria da Adesão. Esses estudos envolvem, basicamente, as substâncias **superfactantes** (substância ativa dos detergentes), formadas por moléculas relativamente pequenas [um a dois nanômetros ($1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$) de comprimento], possuindo uma cabeça polar **hidrófila** (que gosta de água) seguida de uma cadeia alifática **hidrófoba** (que não gosta de água). É interessante notar que os primeiros estudos sobre **molhagem** e **desmolhagem** foram realizados pelos físicos, o inglês Thomas Young (1773-1829) (também médico), e o francês Pierre Simon, Marquês de Laplace (1749-1827), por volta de 1805. Nos meados de 1890, o

físico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903) interessou-se pelo estudo de filmes e bolhas, ocasião em que observou ser as substâncias **superfactantes** “autocicatrizantes”.

Por outro lado, a química das superfícies foi estudada pelo químico norte-americano Irving Langmuir (1881-1957; PNQ, 1932), na década de 1930 e, nessa oportunidade, introduziu a ideia de **adsorção** relacionada com a pressão exercida pelas substâncias **superfactantes** nas interfaces entre materiais diferentes. Mais tarde, na década de 1950, um estudo das forças envolvidas na formação de filmes foi realizado pelo químico Karol J. Mysels (1914-1998) e reunido no livro intitulado **Soap Films** (Pergamon Press, 1950), escrito com a colaboração de Kozo Shinoda e Stanley P. Frankel. O problema de interfaces também foi objeto de pesquisas por parte de de Gennes. Contudo, dessa vez ele usou grãos e não moléculas, como no caso das **superfactantes**. Os primeiros grãos, que apresentavam duas faces, uma que “gosta” de água e outra que “não gosta”, foram inicialmente trabalhados pelas físicas francesas C. Casagrande e Madeleine Veyssié, e seus resultados foram publicados em 1988 (*Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris* **306II**, p. 1423). Como esses grãos apresentavam propriedades semelhantes às substâncias **superfactantes**, de Gennes e seus colaboradores passaram então a desenvolver a Mecânica dos Grãos de Janus, nome dado em homenagem à Divindade Romana que apresentava duas faces viradas em sentidos contrários. Para maiores detalhes das pesquisas de de Gennes ver sua **Nobel Lecture** (09 de Dezembro de 1991).

Concluindo este verbete, é oportuno registrar que depois de de Gennes ganhar o PNF ele ministrou uma série de palestras nas escolas secundárias da França e de além-mar (inclusive Martinica), por um período de 18 meses, para divulgar a Ciência e, em particular, as pesquisa realizadas por ele e seu grupo de colaboradores no que denominou de **matéria mole** (*soft matter*), título de sua **Nobel Lecture**. A história dessa saga foi descrita de maneira didática no livro intitulado **Os Objetos Frágeis** (EDUNICAMP, 1997). Este livro foi originalmente escrito em francês [**Les Objets Fragiles** (Librairie Plon, 1994)] por de Gennes com a colaboração do físico francês Jacques Badoz.



[ANTERIOR](#)

[SEGUINTE](#)