



Università Politecnica delle Marche
Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze dell'Ingegneria
Corso di Dottorato in Ingegneria dell'informazione

Effetti della luce sui materiali liquido cristallini innovativi

Ph.D. Dissertation of:

Fabrizio Ciciulla

Supervisor:

Prof. Liana Lucchetti

XXXIII° Ciclo – Nuova Serie – Ottobre 2020

Università Politecnica delle Marche
Dipartimento di Scienza e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente e dell'Urbanistica
(SIMAU)
Via Brecce Bianche — 60131 - Ancona, Italy

Ringraziamenti

Un ricordo a tutti coloro del Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica che mi hanno aiutato nella stesura con suggerimenti, critiche ed osservazioni: a loro va la mia gratitudine.

Voglio qui ringraziare Prof. Danilo Paci, l'Ing. Andrea Rocchi e l'Ing. Paolo Spegni che sono stati compagni di corso e non solo.

Impossibile non citare Dott. Raouf Barboza, Dott. Giovanni Nava e Dott.ssa Nina Sheremet che mi hanno dato un prezioso supporto nello studio e in laboratorio.

Infine devo ringraziare Dott. Jack Dyson per avermi suggerito e invogliato ad intraprendere questa avventura indicandomi il giusto iter.

Ovviamente, un ringraziamento particolare al più solare, amichevole, gentile, curioso, e indubitabilmente autorevole Tutor che potessi sperare di avere: la professoressa Liana Lucchetti.

Abstract

Italiano

L'oggetto della tesi è lo studio, basato su tecniche ottiche, di nuovi materiali appartenenti alla famiglia dei "materiali soffici", quali cristalli liquidi liotropici di DNA, cristalli liquidi colesterici eliconici, e strutture ibride cristallo liquido/niobato di litio sia in configurazione microfluidica che in esperimenti di "optowetting". Si è vista la necessità di approfondire i detti argomenti per una duplice motivazione: da un lato la caratterizzazione di materiali di nuova generazione riveste un interesse di carattere fondamentale, dall'altro le proprietà ottiche non lineari dei materiali possiedono un particolare interesse multidisciplinare potendo trovare utilizzo oltre che nell'industria, in campo biologico e medico. Il lavoro di dottorato è stato articolato per fornire le basi teoriche ed il relativo set di esperimenti per la caratterizzazione di questi nuovi materiali.

English

The aim of the thesis is the study, based on optical techniques, of new materials belonging to the family of "soft materials", such as DNA lyotropic liquid crystals, heliconic cholesteric liquid crystals, and liquid crystal/lithium niobate hybrid structures both in microfluidic configuration and in "optowetting" experiments. The need to investigate these topics has a dual as well as multidisciplinary motivation: on one hand the characterization of new generation materials is of fundamental interest, on the other the non-linear optical properties of materials can be used in broad disciplines especially in industry, medicine and biology. The doctoral work has been developed to provide the theoretical basis and the related set of experiments for the characterization of these new materials.

Indice

Abstract	5
Italiano	5
English	5
Introduzione	9
1 Dispositivo opto-microfluidico di $LiNbO_3$	13
1.1 Dispositivo microfluidico	16
1.2 Substrato	16
1.3 Microcanale	17
1.4 Apparato sperimentale	18
1.5 Discussione e risultati	19
1.6 Niobato di Litio	21
2 Cristalli liquidi di DNA a sequenza corta	23
2.1 Misure delle costanti elastiche	24
2.2 Struttura del campione	24
2.3 Modellizzazione matematica	25
2.4 Pump-probe	31
2.5 Reticolo di polarizzazione	34
2.6 Analisi dati	35
3 Acquisizione dei segnali	37
3.1 Rumore	38
3.2 Adattamento impedenza	39
3.3 Elaborazioni dati	39
3.4 Teoria dell'errore nella media	42
3.5 Software	43
3.6 Risultati	43
4 Cristalli liquidi colesterici elicoidali	45
4.1 Torsione ottica nel cristallo liquido	45
4.2 Cristalli liquidi in fase nematica chirale	45
4.3 Scoperta e proprietà del colesterico elicoidale	47
4.4 Teoria Meyer-De Gennes	47
4.5 Comportamento del CL elicoidale in fase riorganizzativa	49
4.6 Riorientamento tramite campo ottico	50
4.7 Campione	51
4.8 Apparato sperimentale per le misure	52
4.9 Sistema di alimentazione	53
4.10 Prova di laboratorio	54
4.11 Risultati e Discussione	55
4.12 Studio dei CL colesterici elicoidali di Trasmissione	59

4.13	Apparato sperimentale per misure	60
4.14	Campione	60
4.15	Analisi dei dati	61
4.16	Discussione dei risultati	63
4.17	Switch ottico per laser	64
5	Electrowetting	67
5.1	Angolo di contatto	68
5.2	Principi di funzionamento	69
5.3	Apparato sperimentale per misure di electrowetting	70
5.4	Trattamento di superficie	72
5.5	Misura dell'angolo di contatto	75
5.6	Riscaldamento del substrato	75
5.7	Miscela cristallo liquido	76
5.8	Risultati	77
5.9	Misure automatizzate	79
5.10	Discussione dei risultati	80
6	Polarimetria	81
6.1	Teoria	81
6.2	Prova della lamina quarto d'onda	83
6.3	Setup da laboratorio	85
6.4	Risultati preliminari	85
7	Procedure da laboratorio	87
7.1	Interferometro di Fabry-Pérot	87
7.2	Tecniche di misure di campioni al microscopio ottico	90
7.3	Substrato di PVA	91
7.4	Misura del fascio laser	91
7.5	Soluzioni piranha	92
	Conclusioni	95
	Bibliografia	96
	Appendice A	103

Introduzione

In questo lavoro sono stati analizzati nuovi materiali liquido cristallini utilizzando tecniche ottiche. In particolare, gli effetti della luce su tali materiali sono stati studiati ed utilizzati al fine di caratterizzarne diverse proprietà fino ad ora non note come ad esempio la viscoelasticità dei cristalli liquidi di DNA o la possibilità di modulare otticamente la lunghezza d'onda della luce riflessa da cristalli liquidi eliconici.

L'interesse verso questi nuovi materiali, che includono cristalli liquidi liotropici di DNA, cristalli liquidi termotropici eliconici e strutture ibride che combinano cristalli di niobato di litio con un cristallo liquido termotropico nematico, ha una duplice motivazione. Da un lato la caratterizzazione di materiali di nuova generazione riveste un interesse di carattere esplorativo fondamentale, dall'altro le proprietà ottiche non lineari dei materiali soffici possiedono un particolare interesse multidisciplinare potendo trovare utilizzo oltre che nell'industria, in campo biologico e biomedico.

La tesi è articolata su diversi argomenti suddivisi in sette capitoli. Il primo capitolo è dedicato allo studio della riorientazione molecolare di un cristallo liquido confinato all'interno di un microcanale realizzato in un cristallo di niobato di litio, materiale fotorifrattivo molto usato nell'ambito dell'ottica non lineare. Nel secondo capitolo si parla degli aspetti teorici e ci si occupa di sviluppare gli esperimenti necessari per la misura delle costanti elastiche e delle viscosità di cristalli liquidi di DNA con un numero di basi inferiore al centinaio. Il terzo capitolo si concentra sull'aspetto dell'acquisizione dei segnali e della loro elaborazione al fine di attenuare il più possibile il rumore di fondo. Nel quarto capitolo l'analisi focalizza l'attenzione su cristalli liquidi con struttura elicoidale e sugli effetti della luce su questa nuova fase. Nel quinto capitolo il lavoro effettuato si è principalmente concentrato sullo studio del fenomeno dell'opto-wetting, cioè sulla possibilità di controllare la bagnabilità di gocce di cristallo liquido depositate su niobato di litio, sfruttando le proprietà ottiche di quest'ultimo. Il sesto capitolo è dedicato ad uno studio della fattibilità di un sistema di polarimetria applicato ai cristalli liquidi eliconici. Infine nel settimo capitolo sono state descritte tutte le procedure di laboratorio utilizzate per effettuare le misure descritte nei capitoli precedenti. L'attività di ricerca portata avanti nel periodo di dottorato ha permesso di produrre nove pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali, riportate di seguito.

Pubblicazione personale

- **Optical force-based detection of splay and twist viscoelasticity of CCN47 across the Nematic-to-Smectic A transition [1]**
Liana Lucchetti and Giovanni Nava and Raouf Barboza and Fabrizio Ciciulla and Tommaso Bellini
Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 2016
conference-paper DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115520
- **Elasticity and Viscosity of DNA Liquid Crystals [2]**
Liana Lucchetti, Tommaso P. Fraccia, Giovanni Nava, Taras Turiv, Fabrizio Ciciulla, Lucas Bethge, Sven Klussmann, Oleg D. Lavrentovich, and Tommaso Bellini
ACS Macro Letter 2021
journal-article DOI:10.1021/acsmacrolett.0c00394
- **Pitch tuning induced by optical torque in heliconical cholesteric liquid crystals [3]**
Nava, G. and Ciciulla, F. and Iadlovskaya, O. S. and Lavrentovich, O. D. and Simoni, F. and Lucchetti, L.
Phys. Rev. Research 2019
journal-article DOI: 10.1103/PhysRevResearch.1.033215
- **Characterization and optimization of level measurement by an ultrasonic sensor system [4]**
A. Rocchi; E. Santecchia; F. Ciciulla; P. Mengucci; G. Barucca
IEEE Sensors Journal 2019
journal-article DOI: 10.1109/JSEN.2018.2890568
- **Optofluidic platform using liquid crystals in lithium niobate microchannel [5]**
Bonfadini, S., Ciciulla, F., Criante, L., Zaltron, A., Simoni, F., Reshetnyak, V., Lucchetti, L.
Scientific Reports 2019
journal-article DOI: 10.1038/s41598-018-37351-7
- **Non-linear optical measurement of the twist elastic constant in thermotropic and DNA lyotropic chiral nematics [6]**
Liana Lucchetti, Tommaso Pietro Fraccia, Fabrizio Ciciulla, Tommaso Bellini
Scientific Reports 2017
journal-article DOI: 10.1038/s41598-017-05136-z
- **Light-induced electric field generated by photovoltaic substrates investigated through liquid crystal reorientation [7]**
Lucchetti, L., Kushnir, K., Reshetnyak, V., Ciciulla, F., Zaltron, A., Sada, C., Simoni, F.
Optical Materials 2017
journal-article DOI: 10.1016/j.optmat.2017.08.004

- **Giant optical nonlinearity in DNA lyotropic liquid crystals [8]**
Lucchetti, L., Fraccia, T.P., Ciciulla, F., Bellini, T.
Optics Express 2017
journal-article DOI: 10.1364/OE.25.025951

- **All-optical phase shifter with photovoltaic liquid crystal cell [9]**
Lucchetti, L., Kushnir, K., Ciciulla, F., Zaltron, A., Bettella, G., Pozza, G., Sada, C., Reshetnyak, V., Simoni, F.
Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 2016
conference-paper DOI: 10.1117/12.2235580

Capitolo 1

Dispositivo opto-microfluidico di $LiNbO_3$

In questo lavoro si è voluta studiare la riorientazione molecolare di un cristallo liquido confinato in un microcanale, realizzato all'interno di un substrato di Niobato di Litio[10], in particolare drogato con ferro.

I substrati di Niobato di Litio, grazie al drogaggio di ferro, hanno come caratteristica già nota[9, 11] un comportamento fotovoltaico, come si è già studiato in precedenza durante la tesi di magistrale.

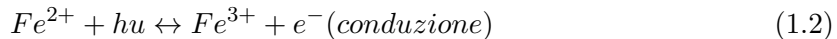
Inoltre è necessario tener conto della birifrangenza, che è già stata descritta parlando dei cristalli liquidi; si può aggiungere che nel caso del niobato di litio la legge di dispersione $n(\lambda)$ è complessa e dipende, oltre che dalla lunghezza d'onda e dalla temperatura T , anche dalla concentrazione di litio presente nel materiale. In letteratura [12] si trova che per i cristalli di Niobato di Litio composti dal 47% al 50% di LiO_2 , a $\lambda=532\text{nm}$ e $T = 20^\circ\text{C}$, come riportato in tabella, gli indici di rifrazione ordinario e straordinario valgono rispettivamente: $n_o = 2.31$; $n_s = 2.22$. L'effetto fotorifrattivo consiste invece nella variazione dell'indice di rifrazione di un materiale in seguito alla fotoeccitazione, e quindi alla redistribuzione dei portatori di carica nel caso di illuminazione non omogenea del materiale stesso. In particolare, illuminando disomogeneamente il cristallo, gli atomi donori presenti nella zona illuminata si fotoeccitano e gli elettroni emessi passano nella banda di conduzione, dove si spostano fino ad essere intrappolati da atomi accettori. Se l'accettore si trova ancora in una zona illuminata può essere a sua volta fotoeccitato ed il processo si ripete finché l'elettrone non viene intrappolato in una zona di buio, dove non si può avere ulteriore fotoeccitazione. Così facendo si va a creare all'interno del materiale una distribuzione non uniforme di carica, tra zone di buio e di luce, che provoca l'instaurarsi di un campo elettrico locale chiamato campo di carica spaziale (Esc). Grazie all'effetto elettrottrico si ha un cambiamento locale dell'indice di rifrazione ottenendo un reticolo di diffrazione che può essere cancellato illuminandolo con luce uniforme. Nel Niobato di Litio, oltre ad eventuali impurità, come il ferro, anche gli stessi ioni Nb_{Li}^{5+} e Nb_{Li}^{4+} svolgono i ruoli di donori ed accettori, ma l'effetto rimane comunque di bassa entità. Per migliorare sensibilmente tale effetto il Niobato di Litio puro può essere drogato con metalli di transizione come il ferro, il quale viene incorporato con due diversi stati di valenza, Fe^{2+} e Fe^{3+} , agendo così da donore e accettore di elettroni.

Il principale meccanismo responsabile della fotorifrattività nel Niobato di Litio è l'effetto fotovoltaico di volume. Come già accennato, questo effetto consiste nell'apparizione di una corrente fotoindotta generata dall'illuminazione del cristallo avente densità pari a:

$$j_i = \sum_{lk} \alpha_{ikl} E_l E_k^* \quad i, l, k = x, y, z \quad (1.1)$$

dove E_l e E_l^* sono le componenti complesse del campo ottico associato alla radiazione incidente, e le componenti α_{ikl} del tensore fotovoltaico sono tali che le correnti j_x e j_y sono trascurabili rispetto a j_z .

In particolare, se un cristallo di Niobato di Litio viene illuminato con luce blu o verde (350-550 nm), i portatori di carica presenti in difetti, impurità, e soprattutto eventuali droganti, vengono fotoeccitati. Se il cristallo è drogato con metalli di transizione, come nel nostro caso, i portatori di carica sono essenzialmente elettroni provenienti dal drogante, che è presente in due stati di valenza diversa. Nel caso del ferro:



Perciò nel caso di Niobato di Litio drogato con ferro, gli ioni Fe^{2+} sono donori di elettroni, mentre gli ioni Fe^{3+} fungono da 'trappole' per gli elettroni. In un monocristallo gli elettroni fotoeccitati si muovono con maggior probabilità nella direzione $+\hat{c}$, cioè lungo la polarizzazione macroscopica. Ogni Fe^{2+} , ad esempio, può essere considerato come una buca di potenziale asimmetrica contenente un elettrone, che, una volta fotoeccitato, si muove in una direzione privilegiata (+C). Poiché l'asimmetria in un monocristallo è uguale per ogni sito donore, la somma di questi effetti microscopici dà luogo ad una corrente macroscopica.

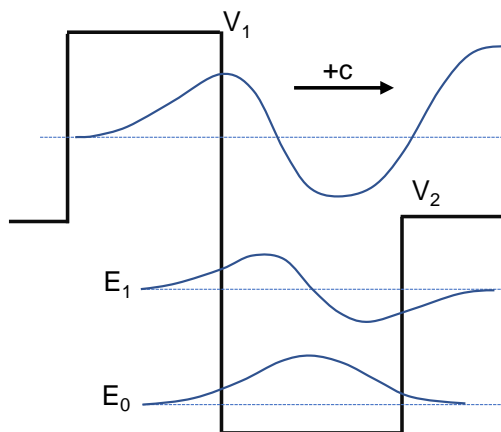


Figura 1.1: Illustrazione dei movimenti delle cariche rispetto alle bande di conduzione.

Nel modello a buca di potenziale asimmetrica i portatori di carica fotoeccitati (dagli stati legati E_0 e E_1) si muovono con maggior probabilità nella direzione dell'asse ottico; molto spesso la corrente fotovoltaica è rappresentata nella sua forma scalare:

$$j_{pv} = K_G \alpha I \quad (1.3)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento del cristallo, che si assume isotropo in questa formula, e che è legato alla concentrazione di ioni Fe^{2+} , I è l'intensità della radiazione incidente e K_G è la cosiddetta costante di Glass caratterizzante l'attività fotovoltaica del cristallo. La costante di Glass nel Niobato di Litio drogato con ferro assume tipicamente il valore (2.8×10^{-9}) cm/V. Il campo elettrico stazionario generato dalla distribuzione di carica prende il nome di campo fotovoltaico e, nella rappresentazione scalare, è esprimibile come:

$$E_{pv} = \frac{j_{pv}}{(\sigma_{ph} + \sigma_d)} = \frac{K_g \alpha I}{(\sigma_{ph} + \sigma_d)} \quad (1.4)$$

essendo σ_{ph} e σ_d la fotoconduttività e la conduttività di buio, rispettivamente. Tipicamente già ad intensità relativamente basse (circa 100 W/m^2) [9] la fotoconduttività risulta il termine prevalente e il campo diviene indipendente da I , avendo assunto l'usuale relazione di proporzionalità diretta tra σ_{ph} ed I . La fotoconduttività a sua volta può essere espressa come:

$$\sigma_{ph} = A \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} I = ARI \quad (1.5)$$

In questa relazione $A = \frac{qe\mu}{hv} \frac{S_{ph}}{\gamma}$ è il coefficiente di ricombinazione e s_{ph} è la sezione d'urto per l'assorbimento, dove q è l'efficienza quantica, μ è la mobilità dei portatori. Come si vede, R , detto grado di riduzione, è il rapporto tra la concentrazione di donori e quella di trappole. Esprimendo il coefficiente di assorbimento come $\alpha = S_{ph}Fe^{2+}$, il campo fotovoltaico risulta direttamente proporzionale alla sola concentrazione di trappole:

$$E_{py} \propto Fe^{3+} \quad (1.6)$$

I valori del campo fotovoltaico che si genera nei cristalli di Niobato di Litio drogato con ferro, sono stati calcolati a partire da misure dirette di fotocorrente, come descritto nell'articolo [9]. L'obiettivo di questo esperimento è la misura dell'effetto fotoelettrico nel campione di Niobato di Litio drogato con ferro ($Fe : LiNbO_3$). L'effetto fotoelettrico avviene quando il substrato viene illuminato uniformemente con una luce verde o blu, nel caso della nostra sperimentazione abbiamo utilizzato un laser ad argon verde a lunghezza d'onda 514 nm come sorgente luminosa. Durante l'esposizione del campione $Fe : LiNbO_3$ si formano solo sulla superficie esterna delle cariche elettriche dall'effetto fotoelettrico; queste cariche rimangono esclusivamente a disposizione in quanto nell' $Fe : LiNbO_3$ essendo isolante, non possono muoversi dalla superficie.

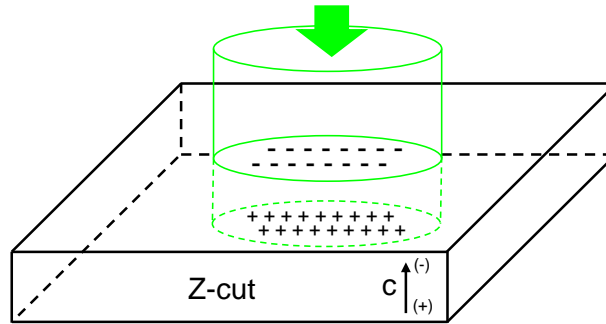


Figura 1.2: Nella figura è stato rappresentata la dispersione sulla superficie delle cariche rispetto all'illuminazione, dove si può notare che la concentrazione avviene sulla zona irraggiata.

Il campione di $Fe : LiNbO_3$ si presenta sotto forma di un substrato con le dimensioni approssimative di uno spessore di poco meno di 1 mm e di lunghezza e larghezza intorno 1-2 cm, con un colore rossastro-marroncino. Nello specifico, le caratteristiche sono riportate nella tabella 1.1 . Il colore del campione è dovuto al drogaggio con dell'ossido di ferro, in quanto il Niobato di Litio intrinseco risulta perfettamente trasparente. La variazione del colore è dovuta alla concentrazione dei diversi tipi di ossido contenuto all'interno del reticolo cristallino di Fe^{2+} e Fe^{3+} in quanto l'ossido di ferro Fe^{2+} ha un colore marrone e dell'ossido di ferro di tipo Fe^{3+} risulta di colore rosso.

Da queste prime premesse teoriche e sperimentali già cimentate, questo campo elettrico può essere sfruttato come precedentemente studiato[4] per riorientare le molecole di cristallo liquido.

In questo lavoro si è voluta studiare, in particolare, la possibilità di riorientazione del cristallo liquido all'interno di un microcanale in quanto precedentemente era già stato studiato all'interno di celle di Niobato di Litio.[9, 13]

La sostanziale differenza tra le diverse geometrie dipende dal fatto che una cella viene realizzata sovrapponendo due substrati uno sopra l'altro come in figura 1.3a. In questo caso si può ben notare che le cariche si formano omogenee su tutta la superficie e gli effetti di bordo sono trascurabili in quanto il cristallo liquido è esposto all'aria sui bordi. Differentemente

un microcanale ha una geometria più complessa in quanto esistono delle cariche su tutta la superficie interna ed in particolar modo esistono delle cariche che si creano sui bordi del microcanale stesso in verticale che potrebbero influenzare il riorientamento del cristallo liquido sui bordi, come in figura 1.3b.

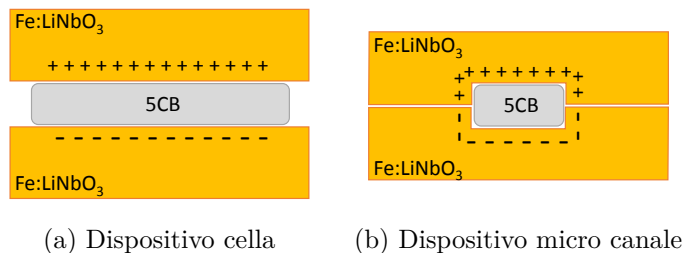


Figura 1.3: In questa figura sono stati illustrati i due casi studiati ed in particolar modo è stato mostrato come si distribuiscono le cariche elettriche sulla superficie. (a) Dispositivo cella, dove i substrati sono uno sopra l'altro con un'intercapedine riempita di cristallo liquido. (b) Dispositivo microcanale, dove il cristallo liquido viene inserito all'interno di un microcanale all'interno dei due substrati.

1.1 Dispositivo microfluidico

Il dispositivo microfluidico è costituito da una struttura formata da due substrati sovrapposti uno sopra l'altro di Niobato di Litio che è stato drogato con Ferro (Fe:LiNbO_3). Il substrato di Niobato di Litio ha un'orientazione cristallografica di tipo z-cut. Questa configurazione cristallografica è stata scelta in quanto le molecole di cristallo liquido sono parallele all'asse della superficie che corrisponde all'asse cristallografico dello spessore.

Per effettuare un controllo del verso dell'asse cristallografico e quale superficie genera cariche negative e quale cariche positive, come si può vedere in figura 1.3, è stato sfruttato il fenomeno piroelettrico[14, 15]; il metodo è consistito nello scaldare il substrato di Niobato di Litio e lasciarlo raffreddare così che si formassero le cariche sulle superfici esterne ed in seguito misurare il verso del campo elettrico con un multimetro.

All'interno, è stato realizzato un microcanale rettangolare che è situato in mezzo ai due substrati in cui la metà alta del canale è realizzata nel substrato superiore e la metà bassa è realizzata nel substrato inferiore Fig 1.3b. Questo canale attraversa tutta la lunghezza dei substrati ed ha come dimensione una larghezza di $200 \mu\text{m}$ e un'altezza di $25 \mu\text{m}$. Al dispositivo microfluidico è stata aggiunta una struttura di supporto per inserire il cristallo liquido all'interno che consiste in due micro tubetti connessi alle due estremità dei microcanali.

1.2 Substrato

I substrati utilizzati per effettuare queste prove sono composti da cristalli sottili di Niobato di Litio drogato con Ferro, nello specifico $\text{Fe}^{3+}, \text{LiNbO}_3 : \text{Fe.c}_{\text{Fe}} = 18.8 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ (0.1% mol).

Questi cristalli sono stati prodotti in collaborazione con l' università di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei. La tecnica di produzione utilizzata per il cristallo è stata quella di Czochralski, utilizzando direttamente Niobato di Litio drogato con Ferro all'interno di un crogiolo. La direzione di accrescimento del cristallo è stata quella dell'asse Z (che corrisponde all'asse c) del materiale; la velocità di accrescimento del lingotto è stata di 2 mm/h .

Il lingotto prodotto dalla tecnica Czochralski ha subito un trattamento termico realizzato

in un forno a 1200°C per ottenere un cristallo a singolo dominio; in seguito, a partire dal lingotto sono stati effettuati dei tagli lungo l'asse xy per ottenere dei wafer di Niobato di Litio orientati sulla superficie in modo z-cut. In seguito, è stato controllato l'allineamento della struttura del cristallo tramite la tecnica di diffrazione a raggi x per valutare la qualità ottica del materiale.

I controlli di qualità del materiale sono necessari per il fatto che deve essere garantito un perfetto strato orientato in modo z-cut in quanto l'effetto fotoelettrico è molto sensibile all'orientazione dei cristalli superficiali del Niobato di Litio ed è necessario che la zona illuminata che deve produrre elettroni debba essere monocristallina ed avere un piano perfettamente allineato alla superficie [9].

Uno dei problemi principali della costruzione con questa fabbricazione è che il Ferro, usato come drogante, si ritrova con un numero di ossidazione pari a Fe^{3+} . Per un buon rendimento del fenomeno fotoelettrico è necessario limitare il più possibile la presenza di Fe^{3+} ; per riportarlo a livello richiesto, che nel nostro caso è necessario a Fe^{3+} per favorire il fenomeno fotoelettrico dato che il Ferro Fe^{3+} ha la tendenza ad assorbire gli elettroni prodotti abbassando il rendimento di produzione degli elettroni stessi, è stato effettuato un trattamento termico in atmosfera controllata ad una temperatura di 500°C in una miscela di gas Ar (98%) + H_2 (2%) favorendo così l'incorporazione di elettroni nel materiale e di conseguenza la riduzione degli ioni $R = Fe^{2+}/Fe^{3+}$ per la concentrazione 0.07.

1.3 Microcanale

Per effettuare la produzione del microcanale all'interno del cristallo composto di Niobato di Litio è stata utilizzata una macchina CNC (macchine a controllo numerico) con tecnica di abrasione termica[16].

La lavorazione del campione è stata effettuata presso il laboratorio CNST (Center for Nano Science and Technology) facente parte dell' IIT (Istituto Italiano di Tecnologia) di Milano. Per realizzare il microcanale è stata utilizzata una macchina Femto-Machine che non è altro che un CNC dove viene utilizzata come sorgente di taglio un laser dell'ordine di fs.

La sorgente termica è rappresentata da un laser IF ad 808 nm che ha una durata di impulso pari a 10 fs e che ha un sistema ottico di focalizzazione che usa un'ottica da microscopio da 50x con l'apertura numerica di 0.22.

L'ottica da microscopio ci permette di focalizzare il fascio laser in un punto dell'ordine di nm; questo combinato con una serie di microslitte nanometriche, ci ha permesso di realizzare il microcanale di dimensione del micron.

La lavorazione effettuata per realizzare il microcanale con il CNC è stata effettuata sottovuoto. Il fatto di utilizzare una camera sottovuoto per la lavorazione serve a diminuire la rugosità superficiale del canale in quanto gli scarti prodotti durante la lavorazione del laser si possono disperdere nella camera liberamente. Una lavorazione effettuata in aria, a differenza di una sottovuoto, potrebbe creare delle rugosità dovute alla lavorazione stessa in quanto gli scarti prodotti dal laser non hanno abbastanza energia cinetica in quanto l'aria produrrebbe un attrito di tipo viscoso che fermerebbe gli scarti in prossimità della zona in cui vengono prodotti e si verrebbero a creare delle rugosità secondarie[17].

Dopo aver effettuato i primi campioni, essi sono stati analizzati al microscopio ottico per valutarne la rugosità. Da questa analisi si è determinato che ancora la rugosità superficiale fosse troppo alta. Per effettuare una ulteriore levigazione, è stato deciso di optare per un processo chimico di abrasione. Per effettuare l'abrasione è stato utilizzato un bagno in acido fluoridrico al 40% riscaldato a 60°C; da questo trattamento si è finalmente ottenuta una superficie levigata in modo più che sufficiente per l'allineamento del cristallo liquido.

In seguito, all'interno del microcanale, per controllare l'allineamento del cristallo liquido è stato depositato uno strato di SiO_x utilizzando la tecnica PVD (deposizione fisica da vapore)

[18]. Con questa tecnica utilizzata per abrasione è stato possibile ottenere soltanto due metà dei microcanali sulla superficie del cristallo; per ottenere un microcanale chiuso è necessario prendere due cristalli e porli l'uno sopra l'altro come in Figura 1.3b ed in seguito incollarli.

1.4 Apparato sperimentale

Per effettuare questa prova è stato utilizzato un chip microfluidico come sopra descritto; nella fattispecie è stato riempito per effettuare le prove sul cristallo liquido E7 in quanto la sua temperatura di transizione è superiore a 60°C . Per effettuare il riempimento sono stati utilizzati dei microtubetti posti alle estremità del microcanale. I microtubetti sono serviti per effettuare lo studio statico con un primo riempimento e lo studio successivo dei tempi di risposta. Uno dei due microtubetti è stato utilizzato per riempire il canale del cristallo liquido con una siringa così è stata effettuata la prima parte dello studio relativo ai tempi di riorientazione in regime statico del cristallo liquido.

In seguito si è voluto effettuare lo studio del cristallo liquido in movimento per capire l'influenza del riorientamento e comportamento a livello della meccanica dei fluidi; per questo la siringa è stata posta all'interno di una pompa ad infusione così da fornirci un flusso costante del cristallo. Le misure sono state effettuate inizialmente a livello qualitativo utilizzando un microscopio ottico con una luce polarizzata; come si può vedere dalla foto 1.4a si vede chiaramente la differenza del cristallo liquido all'interno del canale, con un'orientazione molecolare poco nematica, e l'intorno di Niobato di Litio.

In seguito con lo stesso metodo di indagine, con il microscopio ottico, come si può vedere in figura 1.4b, dal colore più chiaro del microcanale è evidente una maggiore riorientazione del cristallo liquido dovuto al flusso laminare all'interno del canale. Questo fenomeno di flusso laminare è totalmente dovuto alla geometria del microcanale in quanto ha dimensioni sub-millimetriche che si possono considerare dell'ordine della microfluidica[19].

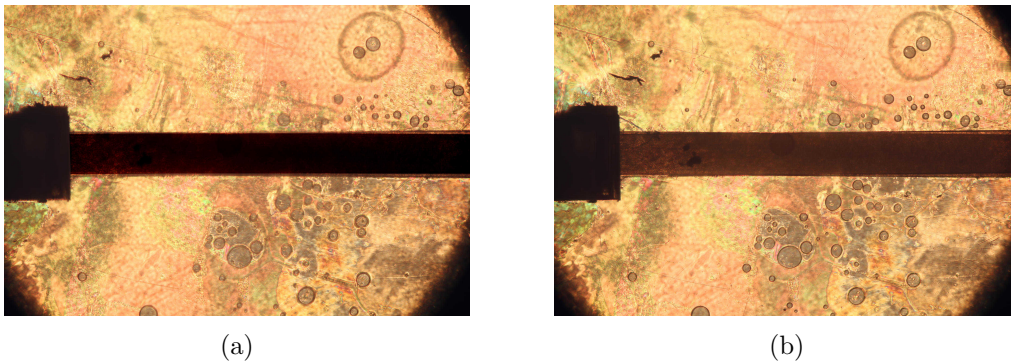


Figura 1.4: Foto del campione prese al microscopio utilizzando luce polarizzata posizionata lungo l'asse del canale. (a) Foto effettuata con il cristallo liquido fermo nel microcanale (b) Foto effettuata con lo scorrimento del cristallo liquido lungo il canale.

Come apparato sperimentale si è deciso di utilizzare un pump-probe per misurare il processo dinamico foto-indotto nel cristallo liquido all'interno del microcanale, per determinare se l'effetto fotovoltaico funzionasse correttamente e poter determinare il comportamento della distribuzione delle cariche sulla superficie dei bordi e capire gli effetti sulla riorientazione del cristallo liquido.

Dopo il riempimento del cristallo liquido è stata controllata la riorientazione delle molecole con il microscopio polarizzato come in figura 1.4. Si è potuto evincere il fatto che il riorientamento del cristallo liquido all'interno del microcanale non subiva variazione nei due stati, statico e di scorrimento. Questo è dovuto al fatto che all'interno del microcanale gli scorrimenti dei liquidi sono sempre in regime laminare [20, 21], in quanto le molecole sono già

riorientate nello stesso verso di scorrimento e per questo non subiscono rotazione e all'analisi con luce polarizzata, risultano quasi nella stessa situazione.

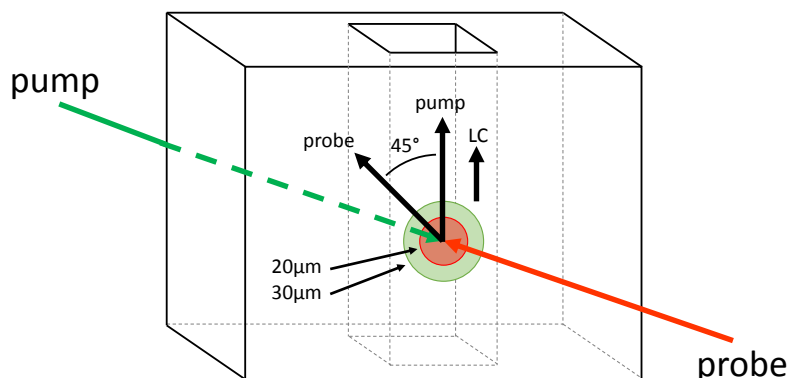


Figura 1.5: Schema del campione con la rappresentazione dei diversi assi del laser e della pompa usata durante le prove.

Il setup di pump-probe è composto come già visto nella sezione 2.4 da una pompa rappresentata da un laser Ar^+ a $514nm$, poichè si è precedentemente appurato [9, 22] essere adatto per il pompaggio delle cariche del Niobato di Litio. Come si può vedere in figura 1.5, l'orientazione del fascio laser è parallela al canale. Questa configurazione di polarizzazione e di setup che si è utilizzato ha permesso alla luce di propagarsi lungo l'asse c e questo ci ha permesso di evitare problemi di rifrazione della luce dovuti all'alto indice di rifrazione del mezzo. Per il laser di probe è stato utilizzato un elio-neon che ci ha fornito un fascio con una lunghezza d'onda di $633nm$; questo è stato orientato a $45-90^\circ$ rispetto all'asse del pump.

Le potenze utilizzate durante le prove vanno da $40 mW$ a $80 mW$, tenendo conto che il fascio ha una dimensione di $30\mu m$ con una forma gaussiana che rappresenta la potenza di $(1.5-3) 10^3 W/cm^2$. Le dimensioni dei due diversi fasci sono rispettivamente di una dimensione di $20\mu m$ relativo al laser di probe e $30\mu m$ per il laser relativo al pump. I due laser sono stati allineati utilizzando un pin-hole così da garantire l'allineamento del setup.

Per effettuare la misura di riorientazione del cristallo liquido si effettua una misura di potenza trasmessa effettuata tra due polarizzatori incrociati; per questo è stato utilizzato un fotodiodo per misurare la potenza del laser di probe. I dati raccolti dal fotodiodo venivano acquisiti tramite la scheda di acquisizione ed il software LabView che ci ha permesso in seguito di elaborare i segnali raccolti.

1.5 Discussione e risultati

Il setup utilizzato di pump-probe ci ha permesso di analizzare il fenomeno di riorientazione del cristallo liquido. Il comportamento del cristallo liquido quando viene irradiato dalla pompa consiste in una riorientazione dello stesso e per questo vi è un abbassamento della trasmissione del segnale del probe che si può vedere nel tempo.

Come si può vedere in figura (4.10), sono stati effettuati i fit del tempo di discesa e di salita.

Dai dati raccolti delle prove sono stati effettuati i grafici, come si può vedere ad esempio in figura 1.6, dove viene mostrata l'intensità (in nero) del segnale di probe in funzione del tempo evidenziando gli istanti di accensione e spegnimento della pompa (zona di tempo compresa tra le due linee verdi tratteggiate); come si può vedere dall'andamento del segnale si può notare una diminuzione della trasmissione dovuta all'effetto di birifrangenza causato dalla riorientazione del cristallo liquido. Da questi dati sono stati effettuati i fit (linea rossa) e sono stati sovrapposti ai dati sperimentali. Dai parametri ricavati dal fit si può evincere che

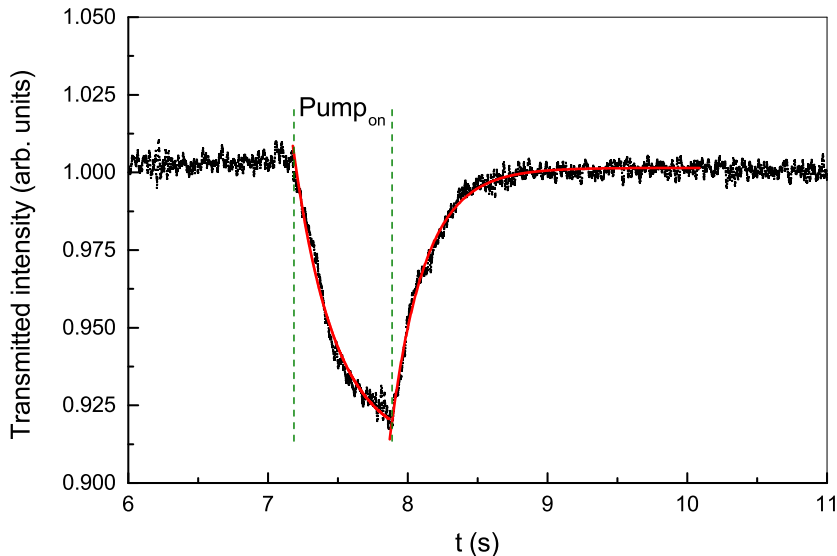


Figura 1.6: Grafico dei dati sperimentali (nero) del probe dove si può osservare un ciclo di riorientazione del cristallo liquido da cui è stato effettuato un fit (rosso) dei dati

i dati ottenuti sono compatibili con i valori tipici della riorientazione del cristallo liquido. Dai primi tentativi di fit effettuati con i dati sperimentali e con un semplice esponenziale, si è potuto evincere che il comportamento fosse più complesso di quello teorizzato in quanto sicuramente entrano in gioco anche in modo significativo dei comportamenti termici che possono modificare la birifrangenza del Niobato di Litio. Per questo è stato utilizzato un modello di tipo doppio esponenziale:

$$f(x) = x_0 + a_1 e^{\frac{-(x-x_0)}{t_1}} + a_2 e^{\frac{-(x-x_0)}{t_2}} \quad (1.7)$$

Con questa funzione a doppio esponenziale sono stati effettuati i fit sui dati raccolti da dove sono stati estratti i tempi di risposta e di rilassamento e da lì si è potuto vedere che all'aumentare della potenza di pompa è aumentato in modo poco significativo il tempo di riorientamento del cristallo liquido.

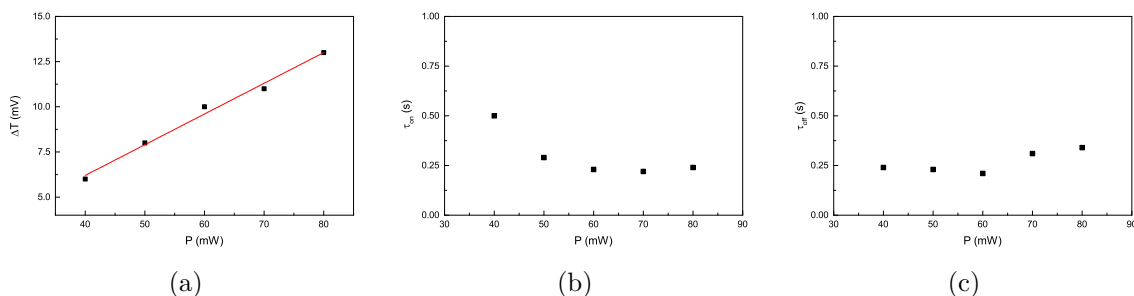


Figura 1.7: (a) Grafico dei diversi valori di delta ottenuti all'aumentare della potenza di esposizione del campione della pompa (b) Grafici dei tempi rispetto alla potenza di risposta del campione (c) Grafici dei tempi rispetto alla potenza di rilassamento del campione

Dalle prove effettuate e dai dati raccolti si può determinare che avviene la riorientazione del cristallo liquido come precedentemente visto[9] nel caso in cui la geometria del dispositivo sia a cella, come in figura 1.3a. Già in un lavoro fatto contemporaneamente[23], che ci ha fornito il substrato, è arrivato alle nostre stesse conclusioni per una geometria che sfrutta una guida d'onda in un canale microfluidico. Questa caratteristica, come si è potuto studiare, è

dovuto al fenomeno fotovoltaico del Niobato di Litio. Si è potuto evincere che gli effetti di bordo dovuti alle cariche laterali sono ininfluenti rispetto a tutte le cariche superficiali. E' stata inoltre analizzata con molta cura la parte centrale del microcanale come in figura (1.5), tralasciando le parti laterali. Siamo riusciti dai dati a determinare i tempi di risposta del cristallo liquido come si può vedere in figura (1.7). Si può concludere che è possibile realizzare degli switch ottici utilizzabili all'interno di dispositivi microfluidici o Lab-on-a-chip.

1.6 Niobato di Litio

In questa tesi è stato utilizzato come materiale principalmente il Niobato di Litio drogato con ferro, nello specifico è stato impiegato per i substrati. Il metodo di fabbricazione è stato discusso già specificatamente nella sezione 1.2.

Tutti i campioni avevano una dimensione dell'ordine di 10mm per larghezza, 15mm per lunghezza ed erano tutti compresi tra uno spessore di 1mm. Qui viene riportata la tabella 1.1 dei diversi gradi di riduzione dei substrati forniti durante le prove come riferimento generale. In questa tabella, dove è stato calcolato, è stato riportato il delta di riscaldamento della temperatura del substrato durante un irraggiamento. Il metodo di calcolo utilizzato si trova nella sezione 5.6 e sono stati utilizzati come standard per ottenere questi calcoli $100W/cm^2$, un tempo di irradiazione di 60 secondi e come lunghezza d'onda 532nm corrispondente al laser verde a stato solido (Coherent, Genesis MX532-500); inoltre, questi dati si possono estendere anche al laser ad Argon che ha una lunghezza d'onda di 512nm in quanto la differenza di pochi nanometri non implica cambiamenti significativi, e possono ricadere nelle tolleranze generali del 5% di errore delle misure.

Tabella 1.1: Tabella riassuntiva dei diversi campioni di Niobato di Litio utilizzati durante le prove con il loro relativo drogaggio e altre caratteristiche chimiche e fisiche.

Codice	Descrizione	dimensioni	Spessore	Trattamento
112.4	Fe:LN bulk 0.01 %mol	1.5 x 1, numero inciso sulla faccia -z	1.09mm	Ossidazione
112.8	Fe:LN bulk 0.01 %mol	1.5 x 1, numero inciso sulla faccia -z	1.05mm	Ossidazione
122.5	Fe:LN bulk 0.002%mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.67mm	As-grown
122.6	Fe:LN bulk 0.002%mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.68mm	As-grown
145.1	Fe(0.055%):Zr(3%):LN Bulk	1x1, freccia incisa sulla faccia -z	0.72mm	As-grown
145.2	Fe(0.055%):Zr(3%):LN Bulk	1x1, freccia incisa sulla faccia -z	0.69mm	As-grown
163.5.1	Fe:LN 1%mol bulk	Mezza luna	0.5mm	
163.5.2	Fe:LN 1%mol bulk	Mezza luna	0.5mm	
190.7	Fe:LN bulk 0.1 %mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.85mm	
190.8	Fe:LN bulk 0.1%mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.85mm	
190.9	Fe:LN bulk 0.1%mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.85mm	Riduzione (varie)
190.1	Fe:LN bulk 0.1%mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.85mm	Riduzione (varie)
190.12	Fe:LN bulk 0.1%mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.85mm	
190.13	Fe:LN bulk 0.1 %mol	2x1, numero inciso sulla faccia -z	0.85mm	
175.17	Crystal (LN puro) z-cut	2x1, numero inciso sulla faccia +z	1mm	As-grown commercial
175.18	Crystal (LN puro) z-cut	triangolo, numero inciso sulla faccia +z	11mm	As-grown commercial
201.1.1	Fe:LN bulk 0.05%mol	Circa 1x1, numero inciso su faccia -z	0.62mm	Riduzione
201.1.2	Fe:LN bulk 0.05%mol	Circa 1x1, numero inciso su faccia -z	0.62mm	Riduzione
201.3.1	Fe:LN bulk 0.05%mol	Circa 1x1, numero inciso su faccia -z	0.62mm	As-grown
201.3.2	Fe:LN bulk 0.05%mol	Circa 1x1, numero inciso su faccia -z	0.62mm	As-grown

Capitolo 2

Cristalli liquidi di DNA a sequenza corta

Nello scorso decennio con l'articolo di Science del 2007 [24], è stato osservato che soluzioni acquose di sequenze corte di oligo-DNA complementari, con meno di 100 basi, formano fasi liquido-cristalline.

Uno degli aspetti importanti che si è voluto studiare nel presente lavoro è la visco-elasticità di questi nuovi cristalli; dopo la scoperta della loro fase liquido cristallina sono stati infatti effettuati ampi studi dal punto di vista costruttivo e fisico per determinarne i parametri fisici e termodinamici come l'entropia e l'energia libera ed altri parametri fisici correlati[25], tralasciando però l'aspetto visco-elastico. E' quindi interessante studiare la visco-elasticità poiché non era ancora stata misurata a causa di vari impedimenti tecnici[26, 27] quali la soluzione acquosa in cui questi campioni si trovano, il fatto che non si possono applicare campi elettrici come si fa in genere con i cristalli liquidi classici, il fatto che sono chirali e hanno birifrangenza bassa. L'idea di usare l'accoppiamento di campi ottici con questi nuovi cristalli è nuova; di conseguenza è stata usata per misurare le costanti elastiche e la viscosità inducendo delle deformazioni, come in figura 2.1, per accedere alla misura delle costanti elastiche. Il materiale che è stato utilizzato è l'oligo-DNA sintetico a sequenze corte, in particolar modo sequenze da 12 (AATGAATTCATT). Le molecole utilizzate di DNA sono state create nelle due configurazioni esistenti, destrorsa (D-DNA) come comunemente trovato in natura [28] e in modo speculare sinistrorsa (L-DNA) mantenendo la stessa sequenza di basi azotate.

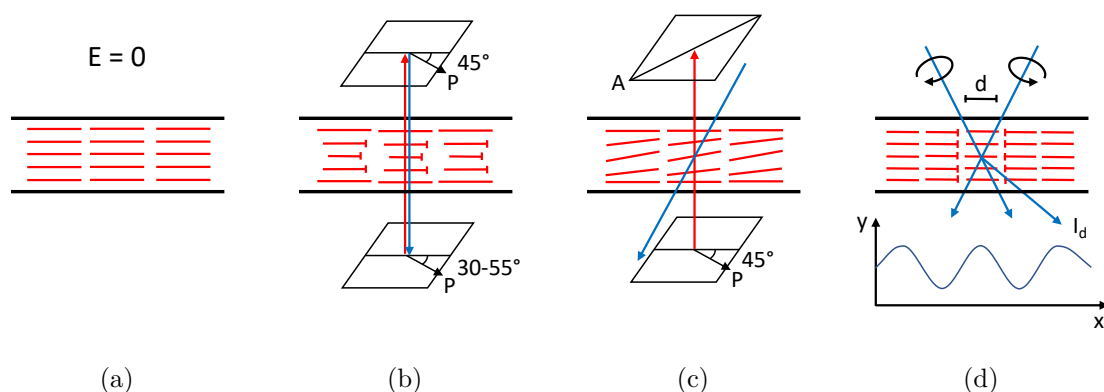


Figura 2.1: Illustrazione delle deformazioni indotte all'interno della soluzione di DNA dal campo ottico nelle tre configurazioni. (2) twist, (3) bend, (4) splay

I due tipi di molecole di DNA sono stati messi in soluzione acquosa con la stessa molarità e producendo macromolecole di DNA. Tali molecole si combinano tra di loro sfruttando sistemi di auto-assemblamento formando così i bastoncini che formano la base della molecola

di cristallo liquido; l'organizzazione strutturale del cristallo liquido è dovuta alle code del DNA, in particolar modo le sequenze 5' dove è situato l'atomo di fosforo (P).

2.1 Misure delle costanti elastiche

Per effettuare le misure delle costanti elastiche si è reso necessario utilizzare un metodo basato su fenomeni ottici in quanto non era possibile utilizzare i metodi classici, poiché questo tipo di cristallo liquido è intrinsecamente chirale[29] e presenta problematiche di allineamento che non permettono l'uso di un'analisi basata sullo scattering della luce. Inoltre, non è sensibile ai campi elettromagnetici in quanto è diluito in acqua. E' stato possibile superare queste difficoltà e misurare le costanti elastiche e le relative viscosità andando a utilizzare campi ottici la cui efficienza è stata recentemente mostrata in un precedente lavoro[6]. Queste misure sono state possibili in quanto sono stati sviluppati nuovi substrati che hanno permesso di ottenere superfici allineate per i cristalli liquidi chirali.

Le geometrie utilizzate sono state descritte in figura 2.1; come si può vedere sono state utilizzate tre geometrie diverse, una per ogni tipo di deformazione della struttura: splay, twist e bend. Differentemente dai metodi utilizzati in passato, che dai primi anni 70 utilizzavano una forza esterna applicata da un campo elettrico, qui si è sfruttata la possibilità di utilizzare un campo ottico, la cui forza ottica ha permesso di ottenere tre diverse geometrie di torsione da cui abbiamo misurato, in maniera indiretta, le costanti elastiche. Per effettuare le misure, nello specifico, sono stati utilizzati diversi setup in quanto potevano indurre diverse deformazioni del cristallo liquido sfruttando geometrie di campo ottico diverse. Specificamente, per effettuare la misura di K_1 e K_2 è stato utilizzato il metodo del pump-probe già precedentemente usato in altri nostri lavori[4, 7, 6, 9, 7, 5]. Per la misura della costante K_3 è stato utilizzato un setup che sfrutta un reticolo di polarizzazione.

2.2 Struttura del campione

I campioni di DNA per essere analizzati vengono inseriti all'interno di una cella dove possono essere studiate le loro caratteristiche fisiche in quanto, all'interno della cella, si trovano sotto forma di un sottile strato di materiale.

La cella è costituita da due vetri con la superficie trattata in modo da favorire l'allineamento del cristallo liquido su un asse preferenziale in quanto questo cristallo liquido essendo intrinsecamente chirale necessita di un substrato adattato a queste finalità.

Questa superficie è stata sviluppata presso i laboratori Advanced Materials and Liquid Crystal Institute, Chemical Physics Interdisciplinary Program and Department of Physics, Kent State University, Kent, Ohio, con cui abbiamo una collaborazione aperta.

I substrati utilizzati per costruire la cella sono trattati in superficie con una tecnica multi-strato per ottenere in contemporanea un allineamento ottico e creare un isolamento fisico dal cristallo liquido che si trova in soluzione acquosa e dal fotoallineatore solubile in acqua. Sul vetrino viene disposto un primo strato sottile ottenuto tramite deposizione spin-coating che è composto da una soluzione di 0.3 wt% di soluzione Brilliant Yellow. Questo strato in seguito viene sensibilizzato attraverso una luce polarizzata per favorire l'allineamento ottico del cristallo liquido. In seguito viene sovrapposto uno strato coprente con il compito di isolare il substrato dall'ambiente acquoso del campione e per questo viene utilizzata una soluzione RM257 e un fotoinziatore Irgacure 651 con una concentrazione del 0.3 wt%. Quest'ultimo strato viene polarizzato con della luce ultravioletta.

Dai substrati ottenuti con superficie fotoallineante si è potuto costruire delle celle adatte al DNA cristallo liquido che permettevano l'orientazione planare al suo interno.

All'interno della cella si è costruita un'intercapedine con lo spessore di $15m\mu$ di altezza utilizzando del Mylar; i vetri sono stati orientati in modo da ottenere che l'asse ottico dei substrati fosse parallelo tra di loro.

La procedura di riempimento della cella consiste nel prendere un substrato e nel poggiarci sopra una goccia di DNA cristallo liquido in soluzione acquosa con diluizione molare maggiore di quella necessaria. In seguito, per ottenere la concentrazione corretta di DNA in soluzione acquosa viene fatta evaporare l'acqua in eccesso, controllando questa evaporazione tramite un microscopio polarizzato. Per effettuare la misura di concentrazione viene utilizzata la distanza tra ogni pitch e l'altro; una volta raggiunta la concentrazione necessaria viene chiusa la cella con un altro substrato e utilizzando del mylar per controllare lo spessore voluto. In seguito, in quanto la goccia di DNA essendo in soluzione acquosa avrebbe la tendenza a continuare l'evaporazione che potrebbe modificarne la concentrazione, viene sigillato il bordo del cristallo liquido con dell'olio fluoridrico riempiendo tutta la sua zona intorno.

2.3 Modellizzazione matematica

Come precedentemente avevamo introdotto, per effettuare le misure abbiamo deciso di sfruttare una deformazione dal punto di vista ottico. Con questa torsione, secondo come viene impostata la geometria del laser di pompa all'interno del cristallo liquido, si possono ottenere le tre deformazioni splay, twist e bend in modo separato; queste deformazioni sono illustrate in figura 2.1.

Per calcolare la densità di coppia fornita dal laser di pompa si può utilizzare la seguente formula:

$$\Gamma = \frac{\Delta n}{c} I_p \sin[2\beta] \quad (2.1)$$

Nella formula la β rappresenta l'angolo di incidenza del fascio sul campione, Γ rappresenta l'intensità del fascio laser misurato in W/m^2 che nel nostro laboratorio viene fornito da un laser Ar^+ alla lunghezza d'onda di $514nm$ e $I_p = 10^4 - 10^7 W/m^2$, e n l'indice di rifrazione del materiale e c la velocità della luce nel vuoto. Dai primi calcoli effettuati si è potuto evincere che la densità di coppia è dell'ordine di decine di centinaia di pNm .

Questa funzione può essere utilizzata in modo generico per i tre tipi di distorsioni.

Per il calcolo della deformazione di splay è necessario considerare che il laser di pompa arriva in modo inclinato rispetto al piano normale del campione con un angolo β ; il laser di pompa e di probe sono polarizzati in modo incrociato sul piano x-z e rivestono anche un angolo α rispetto al piano di riferimento del substrato, come si può vedere in figura 4.14. Queste due deformazioni indotte al cristallo liquido (α e β) inducono una torsione all'interno del cristallo stesso che si può definire come $\theta(z)$; questa distribuzione di torsione viene indotta dentro tutto lo spessore del cristallo ed è necessario anche tener conto che le molecole che stanno sul bordo subiscono una torsione minore in quanto la coppia superficiale del vetro si combina a quella ottica, come si può vedere in figura 4.14. Questa formula rappresenta densità della coppia rispetto alla costante elastica K_1 .

$$\Gamma_{EL} = K_1 \frac{d^2\vartheta}{dz^2} \quad (2.2)$$

Queste due funzioni si possono equilibrare in quanto Γ e Γ_{EL} sono legati intrinsecamente; perciò la risultante delle due equazioni si può scrivere come:

$$\frac{d^2\vartheta}{dz^2} = \frac{\Delta I_p \sin[2\beta]}{cK_1} \quad (2.3)$$

Inoltre è necessario tener conto che Γ_{EL} subisce degli effetti di bordo del campione che si possono descrivere con $\vartheta(z) \ll 1$ e $\vartheta(0) = \vartheta(L) = 0$ si può scrivere la funzione come:

$$\vartheta(z) = \frac{\Delta n I_p \sin[2\beta]}{2cK_1} z(L - z) \quad (2.4)$$

E' necessario inoltre tener conto della differenza del percorso ottico con il percorso perpendicolare che avrebbe percorso la luce in assenza di ostacolo, per i campi ottici polarizzati

in x-y e x-z; questa differenza risulta direttamente dall'angolo β , inoltre è necessario tener conto del ritardo di fase.

$$\delta = \delta_0 \left(\frac{3\cos[\beta - 1]}{2} + \frac{\Delta n I_p L^2 \sin^2[2\beta]}{8cK_1} \right) \frac{1}{\cos[\beta]} \quad (2.5)$$

Inoltre è necessario tener conto dei diversi indici di rifrazione δ a cui il fascio di pompa viene sottoposto nei diversi strati del campione: in particolar modo δ_0 del cristallo liquido e δ_{sub} in quanto si possono sommare $\delta_0 + \delta_{sub}$; nei prossimi passaggi l'indice di rifrazione verrà approssimato a δ' .

$$\frac{I_1}{I_0} = \sin^2 \left[\frac{\delta}{2} \right] = \sin^2 \left(\frac{\delta'_0}{2\cos[\beta]} \left(\frac{3\cos[\beta - 1]}{2} + \frac{\Delta n I_p L^2 \sin^2[2\beta]}{8cK_1} \right) \right) \quad (2.6)$$

Dall'equazione 2.4 si può ottenere l'intensità della luce di probe trasmessa attraverso i polarizzatori incrociati nella geometria A (I_1) normalizzato rispetto a I_0 :

A questo punto è possibile tener conto di I_p e si può scrivere in modo completo la funzione: Con quest'equazione si può linearizzare il rapporto tra la pompa ed il segnale di probe

$$\frac{I_1}{I_0} = A_1 + \frac{B_1}{K_1} I_p \quad (2.7)$$

dove i coefficienti A_1 e B_1 dipendono dal setup sperimentale ($L, \Delta n, \lambda, \beta$)

$$A_1 = \sin^2 \left(\delta'_0 \frac{3\cos[\beta - 1]}{4\cos[\beta]} \right) \quad (2.8)$$

$$B_1 = \frac{\delta'_0 \Delta n L^2 \sin^2 2\beta}{16c \cos[\beta]} \sin \left(\frac{\delta'_0}{\cos[\beta]} \left(\frac{3\cos[\beta - 1]}{2} \right) \right) \quad (2.9)$$

Per il calcolo della distorsione di twist è stata scelta una geometria in cui i due laser di pompa e di probe sono perpendicolari al campione ed in modo contropropagante; questi due laser rispetto all'asse ottico ottenuto dal rubbing della superficie possono assumere un angolo di $35-55^\circ$, come illustrato in figura 2.2. Questa scelta è stata fatta perché, anche se la configurazione con un angolo pari a 45° avrebbe massimizzato la trasmissione del segnale di pompa, ci avrebbe reso difficile la possibilità di analizzare piccoli ribaltamenti dell'asse ottico.

Inoltre è necessario tener conto del fatto che a livello del limite tra il cristallo liquido ed il vetro ci sia una combinazione di forza dovuto alla resistenza superficiale del vetro che si può rappresentare come un profilo di forza illustrato in figura 2.1 con θ .

Questa formula rappresenta la densità della coppia rispetto alla costante elastica K_2 .

$$\Gamma_{EL} = K_2 \frac{d^2\vartheta}{dz^2} \quad (2.10)$$

dove ϑ rappresenta l'angolo tra l'angolo del direttore e la direzione della superficie. Con i limiti imposti di $\vartheta(0) = \vartheta(L) = 0$ si ottiene come funzione:

$$\vartheta(z) = \frac{\Delta n I_p}{2cK_2} z(L - z) \quad (2.11)$$

La deformazione cambia le proprietà ottiche della cella in due modi: il primo disallineando l'allineamento uniforme induce una diminuzione della birifrangenza effettiva; il secondo, favorendo una direzione diversa del direttore del piano x-y, modifica il direttore medio dell'asse ottico.

Il parametro può essere calcolato tenendo conto del tensore, tenendo conto della distribuzione angolare sulla base del direttore nematico.

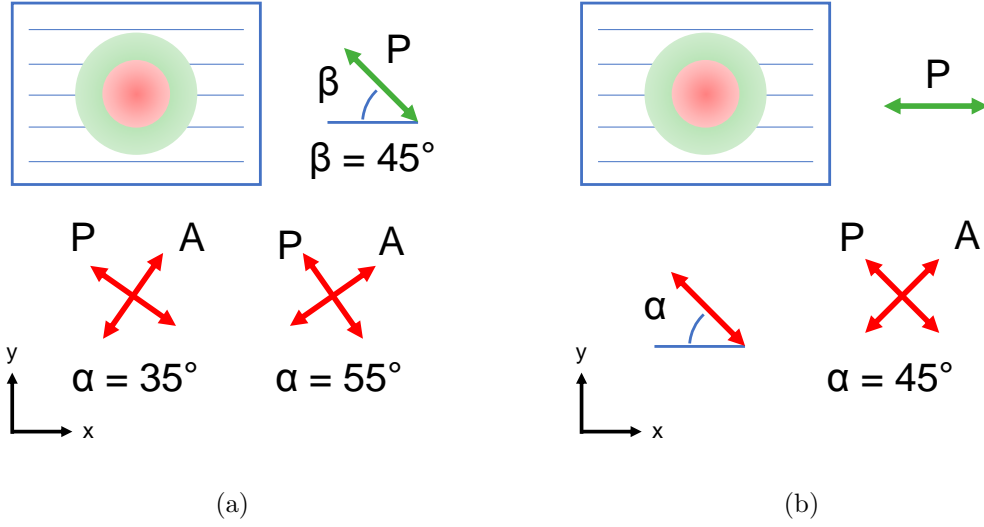


Figura 2.2: Schema del campione rispetto al profilo ed in sezione per mostrare dove sono stati riportati gli angoli β e l'angolo di polarizzazione tra i fasci.

Dalla diagonalizzazione della matrice si può ottenere l'asse ottico $\langle\varphi\rangle$ come illustrato nella seguente formula.

$$\langle\varphi\rangle = \frac{\Delta n I_p}{12K_2} \quad (2.12)$$

Dal calcolo degli autovalori della funzione effettuato rispetto alla funzione $\delta\Delta n = O(E^4)$ si può concludere che sia trascurabili l'apporto alla funzione di twist, in caso di piccole deformazioni. La variazione dell'asse ottico viene rilevata tramite il laser di probe che è contropropagante al fascio di pompa in quanto è polarizzato a 45° rispetto all'asse ottico ottenuto dal rubbing del campione; questo è meglio illustrato nella sezione 2.4.

Nelle condizioni sopra citate l'intensità della sonda si può caratterizzare nel modo seguente:

$$\frac{I_2}{I_0} = \sin^2 \left[\frac{\delta}{2} \right] \sin^2 [2(\alpha - \langle\varphi\rangle)] \approx \sin^2 \left[\frac{\delta'_0}{2} \right] \sin^2 [2\alpha] - \frac{\Delta n I_p L^2 \sin [4\alpha] \sin^2 \left[\frac{\delta'_0}{2} \right]}{6cK_2} \quad (2.13)$$

E' necessario sottolineare che questo risultato si basa su due semplificazioni di base: si assume che l'effetto principale della torsione indotta dal campo sulla propagazione del fascio della sonda può essere approssimata ruotando rigidamente la cella imperturbata di un angolo $\langle\varphi\rangle$; si considerano solo gli effetti di ordine inferiore alla potenza della pompa. La dipendenza della polarizzazione della pompa dalla coordinata z può essere presa in considerazione esplicitamente, poiché vi è una dipendenza del direttore z rispetto a Γ . Di conseguenza, si assume:

$$\Gamma(z) = \frac{\Delta n I_p}{c} \cos \left[2\pi \Delta n \frac{z}{\lambda} \right] \quad (2.14)$$

Il profilo della torsione di equilibrio può essere ancora calcolato con l'equilibrio delle coppie elastiche e ottiche:

$$\varphi(z) = \frac{I_p \lambda^2 I_p}{4\pi^2 c \Delta n L K_2} \left(L - z + z \cos \left[\frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] - L \cos \left[\frac{2\pi \Delta n z}{\lambda_p} \right] \right) \quad (2.15)$$

in modo che l'intensità trasmessa, valutata con le stesse approssimazioni adottate per le celle sottili[2], diventa:

$$\frac{I}{I_0} \approx \sin^2 \left[\frac{\delta_0}{2} \right] \sin^2 [2\alpha] - \frac{\Delta n I_p L^2 \sin [4\alpha] \sin \left[\frac{\delta_0}{2} \right]}{6cK_2} \frac{3\lambda_p^3}{2\pi^3 \Delta n^3 L^3} \left[\frac{\Delta n L \pi}{\lambda_p} \left(1 + \cos \left[\frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] \right) - \sin \left[\frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] \right] \quad (2.16)$$

dove l'ultimo termine tra parentesi quadre è una correzione con buona approssimazione del risultato utilizzato per le celle sottili (2.12), il quale appare a causa della dipendenza sull'asse z della coppia ottica. L'effetto dello spessore della cella è quello di introdurre un ritardo di fase approssimativamente uguale a $\lambda_p/\pi\Delta n$ dove è correlato allo spessore reale L . Pertanto, l'intensità trasmessa attraverso i polarizzatori ha la forma

$$\frac{I_2}{I_0} = A_2 + \frac{B_2}{K_2} I_p \quad (2.17)$$

dove:

$$A_2 = \sin^2 \left[\frac{\delta_0'}{2} \right] \sin^2 [2\alpha] \quad (2.18)$$

$$B_2 = - \frac{\Delta n I_p L^2 \sin [4\alpha] \sin \left[\frac{\delta_0}{2} \right]}{6cK_2} \frac{3\lambda_p^3}{2\pi^3 \Delta n^3 L^3} \left[\frac{\Delta n L \pi}{\lambda_p} \left(1 + \cos \left[\frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] \right) - \sin \left[\frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] \right] \quad (2.19)$$

Vale la pena notare che la correzione per la cella spessa non è rilevante a differenza della Geometria A, poiché in questo caso la pompa è stata polarizzata nel piano x-y, ovvero un piano di simmetria nel centro dell'ellissoide in modo perpendicolare, e quindi non modifica il suo stato di polarizzazione.

Per la geometria C è stato utilizzato il metodo del reticolo di polarizzazione. Per ottenere un reticolo all'interno del cristallo liquido di DNA, è necessario utilizzare due fasci laser con polarizzazione circolare opposta convergente con un angolo Ω , come si può vedere in figura 2.3.

Ciò produce una rotazione periodica della polarizzazione lineare a intensità costante. In modo specifico, nella regione di intersezione dei due fasci laser, il campo è polarizzato linearmente, con la direzione della polarizzazione (riferita all'asse delle x , cioè la direzione di sfregamento) che non dipende da z ma cresce linearmente con x come $\beta = \pi x/\Lambda$.

Il campo esercitato dalle forze può essere formulato in questo modo:

$$\Gamma = \frac{\Delta n I_p}{c} \sin \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] \quad (2.20)$$

Come precedentemente studiato nelle altre due geometrie, sarebbe necessario tener conto degli effetti della birifrangenza degli strati di allineamento che creano piccoli effetti che devono essere tenuti in considerazione. Lo strato di allineamento modifica leggermente l'angolo della polarizzazione dei fasci che interferiscono tra di loro. Questo effetto può essere calcolato come un abbassamento dell'efficienza della torsione Γ , utilizzando questa considerazione $\Gamma' = h\Gamma$ e il valore misurato è pari a $h \approx 0.97$.

La coppia delle forze agisce in modo da inclinare l'asse del cristallo liquido, come in figura, rispetto al piano x-y in modo continuo e periodico sull'asse z . Nelle condizioni di regime,

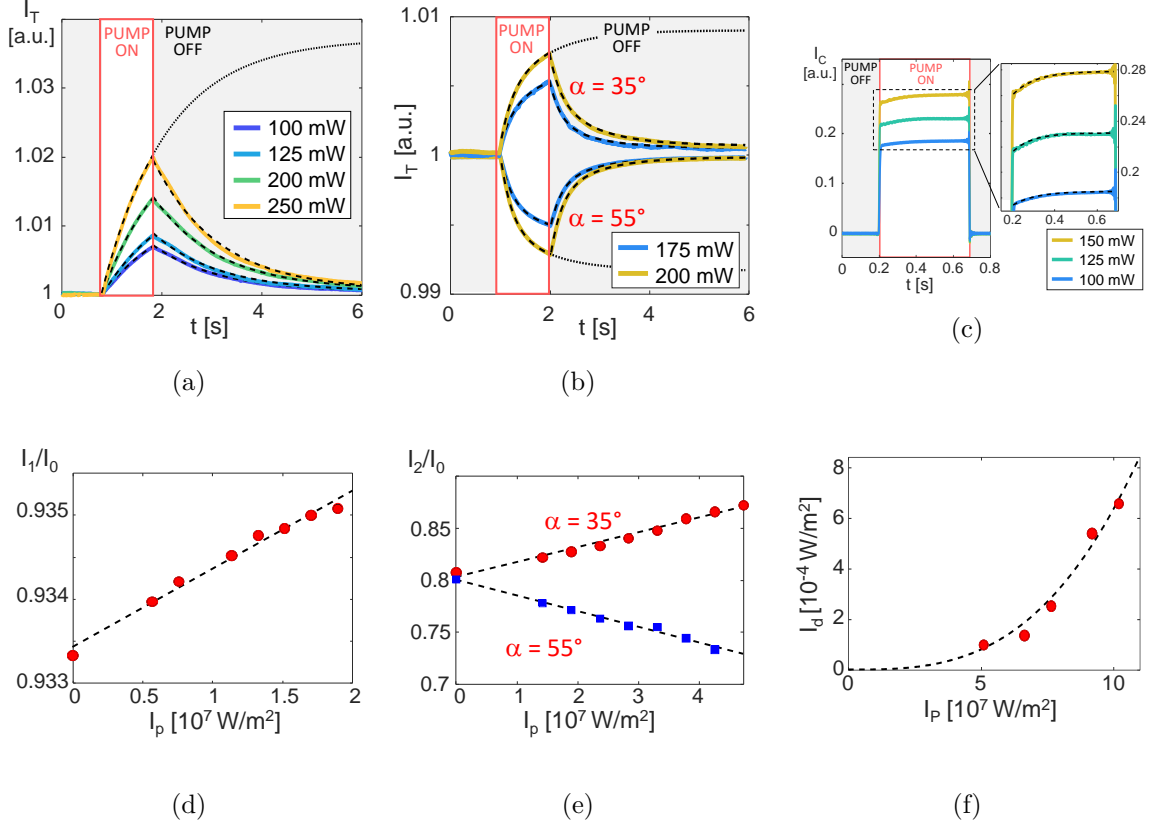


Figura 2.3: Illustrazione delle deformazioni indotte all'interno della soluzione di DNA dal campo ottico nelle tre configurazioni.

quando viene considerato $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$ induce una dipendenza rispetto all'asse z che può essere formulata in modo:

$$\frac{\Delta n}{c} I_p \sin \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] = K_2 \frac{d^2 \varphi(x, y)}{dz^2} - K_3 \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} - K_3 \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \varphi(x, z) \quad (2.21)$$

Mentre la soluzione completa può essere calcolata dall'Eq.2.21, vale la pena notare che, nella nostra situazione sperimentale il termine dominante sul lato destro dell'Eq. 2.21 è l'ultimo. Questo perché il passo del reticolo, che è la scala di lunghezza per la deformazione di piegatura, è più corto dello spessore della cella su cui la torsione sviluppa la deformazione, cioè $\Lambda \sim 3 - 5 \mu\text{m} \ll L \approx 15 \mu\text{m}$. Inoltre, il coefficiente elastico K_3 è in generale, e anche nel nostro caso, più grande di K_2 . Pertanto, l'Eq. 2.21 può essere semplificato in

$$\frac{\Delta n}{c} I_p \sin \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] \approx -K_3 \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \varphi(x, z) \quad (2.22)$$

da cui si può ricavare:

$$\varphi(x, z) \approx -\frac{n \Delta I_p \Lambda^2}{4\pi^2 c K_3} \sin \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] \quad (2.23)$$

A causa del cambiamento di indice periodico rispetto all'asse ottico, la cella si può considerare un reticolo di fase. Così possiamo osservare che i raggi del reticolo hanno un effetto di autodiffusione. Questo fenomeno può essere sfruttato per effettuare la misura dell'intensità diffratta attraverso l'ampiezza direttamente. Per questo abbiamo bisogno di un modello analitico per misurare la deformazione elastica.

Per fare questo, consideriamo uno dei due fasci utilizzati per il reticolo e valutiamo la differenza nel suo stato di polarizzazione, come esce dalla cella nelle due condizioni di: 1) ordine non distorto ($\varphi = 0$) e 2) direttore uniformemente inclinato di $\varphi_M = \frac{\Delta n I_p \Lambda^2}{4\pi^2 c K_3}$

ovvero la deformazione massima in Eq. 2.26. La differenza tra i due campi ottici (chiamati E_1 ed E_2) possono essere calcolati con l'aiuto delle matrici di Jones (per maggiori dettagli si può vedere al capitolo 6). Si ottiene che la differenza di ampiezza tra i due campi è:

$$\delta E = E_2 - E_1 \approx E_p 2 \sin \left[\frac{\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] \varphi_M \sin \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] \quad (2.24)$$

mentre la fase dipende dal tempo, che da come risultato un campo polarizzato circolarmente. E_p in nell' Eq. 2.24 è il campo ottico della pompa. La quantità δE esprime l'ampiezza della modulazione nella luce in uscita quando il reticolo è presente. Come tale, dà anche la misura dell'ampiezza del fascio diffratto.

$$I_d = \frac{e_0 c n}{2} |\delta E|^2 = I_p \left(2 \sin \left[\frac{\pi \Delta n L}{\lambda_v} \right] \right)^2 \phi_M^2 \quad (2.25)$$

Così, la dipendenza dell'intensità diffratta dall'intensità della pompa ha la forma:

$$I_d = \frac{C_3}{K_3^2} I_p^3 \quad (2.26)$$

dove si può ricavare:

$$C_{3,thin} = \frac{\Delta n^2 \Lambda^4}{4\pi^4 c^2} \sin^2 \left[\frac{\pi \Delta n L}{\lambda_v} \right] \quad (2.27)$$

Nello specifico, anche in questa geometria la valutazione è in realtà più complessa a causa di due fattori: il primo, come nello studio di K_2 , riguarda lo spessore della cella che deve essere considerato. Di conseguenza, la polarizzazione dei due raggi cambia man mano che attraversano la cella, modificando così lungo z la coppia che esercitano. Perciò, con quanto già discusso in precedenza, ciò implica una dipendenza da z di ϕ , che diventa:

$$\varphi(x, z) \approx -\frac{\Delta n I_p \Lambda^2}{4\pi^2 c K_3} \sin \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] \cos \left[\frac{2\pi \Delta n z}{\lambda} \right] \quad (2.28)$$

Il secondo aspetto di cui tener conto è che i fasci si propagano nella cella con un angolo $W/2$, e questo fa sì che i valori di ϕ presenti nel percorso della luce che viaggia attraverso la cella, non sono semplicemente $\phi(z)$. Per tener conto di entrambi i fenomeni, abbiamo valutato l'efficienza di diffrazione sostituendo ϕ_M in Eq. 2.23 con $\langle \varphi \rangle$, ovvero l'inclinazione media dell'asse ottico sperimentata dal fascio diffratto.

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{L} \int_s \langle (x(s), z(s)) \rangle ds \quad (2.29)$$

dove S è il percorso lungo la direzione del fascio e $x(s)$ e $z(s)$ sono le coordinate lungo il percorso.

Possiamo calcolare il parametro nello spazio 2D dalla distribuzione di ϕ sperimentata dai raggi obliqui (di angolo $W/2$) entrando nella cella in ogni punto x , diagonalizzandola e determinando gli autovalori (effettivi della birifrangenza) e autovettori (asse ottico effettivo) in funzione di x , si ottiene:

$$\langle \varphi \rangle = \frac{\Delta n^2 \Lambda^4}{4\pi^4 c K_3} B_3(\Omega, \Delta n, \lambda, L) \sin \left[\frac{2\pi (x + \delta_3(\Omega, \Delta n, \lambda, L))}{\Lambda} \right] \quad (2.30)$$

dove B_3 e d_3 sono due parametri che dipendono da $\Lambda \sim 3 - 5 \mu m \ll L \approx \mu m$, che devono essere valutati numericamente. Eq. 2.30 indica che l'inclusione degli effetti dovuti allo spessore della cella e alla propagazione obliqua può essere considerato come un parametro proporzionale (B_3) che riduce l'ampiezza della modulazione sperimentata dalla luce e una fase che sposta la posizione del reticolo di polarizzazione lungo l'asse x . Quest'ultimo effetto

non ha alcuna rilevanza sull'efficienza dell'autodiffusione. Così, nel complesso, il sistema mantiene la forma espressa nell'equazione 2.26, da cui si può ricavare la funzione:

$$C_3 = \frac{\Delta n^2 \Lambda^4}{4\pi^4 c K_3} \sin^2 \left[\frac{\pi \Delta n L}{\lambda_v} \right] B_3(\Omega, \Delta n, \lambda, L) \quad (2.31)$$

Un'altra considerazione necessaria da fare è la determinazione dell'intensità diffratta. Come chiaramente visibile nella Fig.2.1 del testo principale, l'intensità I_C , che misuriamo nel punto in cui è prevista la diffrazione del primo ordine, dipende dal tempo con un brusco aumento, il quale è compatibile con il tempo di apertura del diaframma che controlla il fascio della pompa e ha un'ampiezza proporzionale a I_p , seguito da un piccolo lieve aumento che può essere ben approssimato da una funzione esponenziale.

Quando l'intensità è misurata all'esterno dell'area del fascio diffratto, si osserva un aumento graduale di ampiezza simile senza che si verifichi un successivo relax.

Queste osservazioni indicano che I_C si ottiene effettivamente aggiungendo due diversi contributi: il primo è la luce diffratta attesa I_d , e il secondo è la luce I_s diffusa dalla rugosità superficiale del campione, dalle impurità contenute all'interno della soluzione, dalle distorsioni statiche e dinamiche nei sistemi, le quali sono proporzionali alla luce illuminante e di ampiezza pari all'incremento del passo di I_C . I due contributi possono essere distinti valutando l'effetto di miscelazione dei campi ottici diffratti e riflessi.

$$I_C = \frac{e_0 c n}{2} |E_d + E_s|^2 = I_d + I_s + e_0 c n \operatorname{Re}(E_d^* + E_s) \approx I_s + 2\sqrt{I_s I_d} \quad (2.32)$$

e quindi:

$$I_d = \frac{(I_C - I_s)^2}{4I_s} \quad (2.33)$$

2.4 Pump-probe

La tecnica del pump-probe permette di effettuare degli studi sul comportamento della materia a livello molecolare come nel nostro caso il riorientamento del cristallo liquido all'interno di strutture micrometriche. Le misure effettuate con la tecnica di pump-probe permettono di indagare dei fenomeni della materia che si svolgono a livello temporale.

Nei nostri studi tale metodo viene utilizzato per la misura dei tempi di riorientamento del cristallo liquido, nella fattispecie i tempi di eccitazione e di rilassamento, dalle quali misure di tempo si possono ricavare le costanti elastiche del materiale studiato.

Il funzionamento del pump-probe consiste di due fasci laser in cui uno viene utilizzato (pompa) per eccitare il materiale, nel nostro caso indurre un riorientamento del cristallo liquido tramite il campo ottico del laser, ed un secondo laser (probe) di potenza ben inferiore che ha lo scopo di poter effettuare la misura vera e propria. I due laser devono essere usati con due lunghezze d'onda diverse; questo ci permette di poter separare i due fasci con due semplici filtri colorati ad esempio a livello del fotodiodo (S nella figura 2.4) dove viene posizionato un filtro per eliminare la luce del pump.

Per effettuare la misura del riorientamento del cristallo liquido da parte del laser probe, è necessario sfruttare il fenomeno del riorientamento della luce del cristallo. Il cristallo liquido quando viene attraversato da una luce nella fase twist-band ha la proprietà di modificare l'angolo di polarizzazione in uscita, introducendo un angolo di polarizzazione della rotazione della luce. Questa caratteristica di riorientamento della polarizzazione è legata allo stato di organizzazione delle molecole all'interno del cristallo liquido; cambiando tale organizzazione viene indotto un cambiamento dell'angolo di rotazione in uscita.

Per effettuare la misura è necessario utilizzare un sistema che interagisca con le diverse polarizzazioni e che sia capace di rilevare le modifiche di polarizzazione del campione. Durante la misura viene utilizzato un laser di probe polarizzato (P_1 nella figura 2.4) che attraversa il campione; l'angolo di uscita risultante dal laser polarizzato e il riorientamento del cristallo

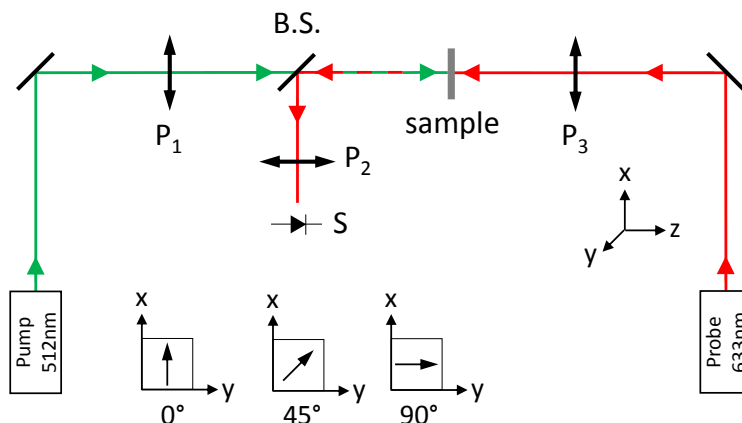


Figura 2.4: Rappresentazione del setup di pump-probe; questo setup è stato montato in modalità contro propagante come si può vedere a livello del campione (sample). Di sotto vengono riportati gli angoli usati normalmente nel laboratorio per definire l'orientazione dei polarizzatori.

liquido devono essere analizzati da un polarizzatore (P_2 nella figura 2.4) in uscita.

Per effettuare la misura vera e propria viene utilizzato un fotodiodo (S nella figura 2.4) che misura l'intensità della luce del laser che interagisce attraverso i due polarizzatori (P_1 e P_2) ed il campione; per rivelare il riorientamento si sfrutta il principio di estinzione di luce tra due polarizzatori incrociati in quanto la luce polarizzata, se attraversa due polarizzatori incrociati a 90° si estingue. Quando viene effettuata la misura, i due polarizzatori vengono messi in condizione di estinzione e il campione comportandosi come elemento ottico con effetto ripolarizzante della luce, permette quando viene stimolato, di muoversi dalla situazione di estinzione della luce. Questa modifica dell'angolo, essendo indotta dal laser di pompa, ci permette di controllare la situazione di orientamento della struttura del cristallo liquido; effettuando misure nel tempo è possibile ricavare la dinamica del riorientamento del cristallo liquido.

Per effettuare la misura di riorientamento è necessario che i due laser, di pump e probe, indaghino la stessa zona. Nel pump-probe una delle parti critiche è l'allineamento dei fasci all'interno del campione, in quanto deve essere garantito il fatto che i due fasci siano collimati uno all'interno dell'altro e in particolar modo che il fascio di pompa sia più grande del fascio di probe all'interno del campione.

La necessità per cui il fascio di pompa deve essere più grande del fascio di probe è dovuto al fatto di garantire che l'analisi della zona stimolata debba ricadere in quella analizzata.

Come mostrato in figura, il fascio di pompa copre una superficie molto più grande di quello di probe, all'incirca con una proporzione di 1:3; questo è dovuto in modo particolare al fatto che è necessario garantire che il fascio di probe riesca a misurare in modo omogeneo il fenomeno osservato; dobbiamo inoltre precisare che è necessario garantire l'intersezione dei due fasci nella zona centrale della pompa in quanto la sorgente laser ha un profilo di tipo gaussiana, come mostrato in figura 1.5. E' quindi necessario rimanere nella zona centrale dove viene garantita la massima linearità del fenomeno.

Per effettuare questi allineamenti abbiamo utilizzato due metodi, in particolar modo il primo di tipo meccanico dove viene posto al posto del campione (figura 2.4) un pin-hole. Il pin-hole è un disco metallico sottile con al centro un foro di piccole dimensioni, nel nostro caso $125 \mu m$ che è nella fattispecie molto più piccolo dei due fasci di probe e pompa; questo ci permette di osservare soltanto la parte centrale del fascio gaussiano.

Questo metodo consiste nell'allineamento dei due fasci probe e pompa al centro del pin-hole, così da garantire il passaggio dei due laser. Tale metodo è molto efficace e soprattutto garantisce l'allineamento dei fasci in quanto meccanicamente entrambi passano dal foro del

pin-hole. Questo metodo non è adatto a misurare la dimensione dei fasci e controllarne la proporzione.

Il secondo metodo introdotto permette di misurare l'allineamento dei fasci ed allo stesso tempo, la loro dimensione.

In questo caso per effettuare la misura, al posto del campione (figura 2.4) viene messo un chopper; questo chopper ci permette di ottenere un segnale in uscita proporzionale alla forma della sorgente laser in quanto, come visto già nella sezione 7.4, si può vedere che offuscando in modo regolare un fascio laser con uno shuttle e misurando la potenza si può ricavare la forma spaziale.

In questo caso si sfrutta il moto rotatorio del chopper per ottenere uno scorrimento proporzionale del fascio ma a differenza del metodo precedente, questa misura viene ripetuta in modo ciclico; ciò ci permette inoltre di abbassare l'errore di misura effettuando tante medie del segnale.

In figura (2.5) viene mostrato l'andamento temporale misurato dal fotodiode: da questa misura tenendo conto del tempo situato tra il 10% e il 90% della potenza misurata si può ricavare la larghezza del fascio. In fase di analisi dati, è necessario per effettuare la derivata della funzione, normalizzare i dati (0,1) ed in caso di misura multipla in questa fase viene fatta anche la media delle diverse misure. Di questi dati ottenuti viene effettuata la derivata: in questo caso viene sfruttato il fronte di salita a differenza del metodo utilizzato nel capitolo 3 nel quale si utilizza il fronte di discesa per semplificare i calcoli in seguito.

Per effettuare il calcolo del diametro è necessario convertire una misura temporale in una

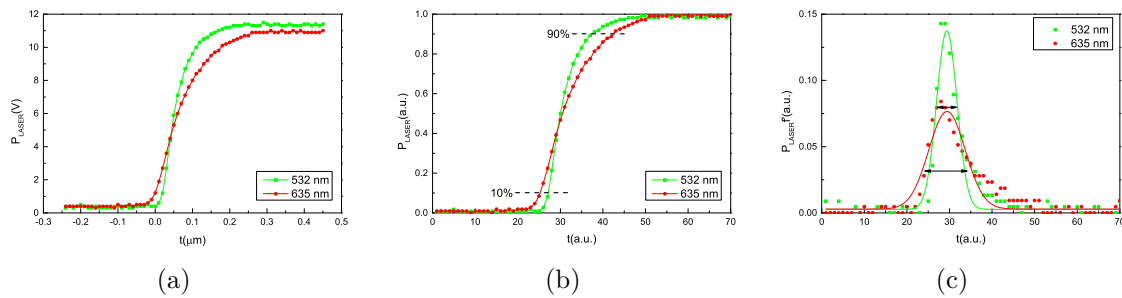


Figura 2.5: (a) Rappresentazione del segnale in uscita dalla scheda di acquisizione e dove è stato messo in risalto il tempo che va dal 10 % al 90 %. (b) In questo grafico vengono rappresentati i dati in modo normalizzato con valori da 0 a 1. (c) In questo grafico vengono rappresentati i dati ottenuti derivando i dati normalizzati. In seguito è stato sovrapposto il fit di una funzione gaussiana per ottenere i parametri della funzione e da questi parametri viene rappresentato il valore a metà picco (wcf) che rappresenta la misura della larghezza del fascio

misura spaziale. Per questo viene sfruttata l'alternanza della chiusura dello shuttle del chopper che ci fornisce un'onda quadra in uscita dove dalle velocità di risalita si può ricavare la dimensione del fascio. Inoltre, è necessaria l'informazione del raggio in cui viene interrotto il fascio.

Da queste informazioni si riesce a determinare la velocità angolare del chopper e dalla velocità angolare e dal tempo del segnale si può ottenere la dimensione del fascio con la seguente formula:

$$f(t) = \frac{v^2}{rt} \quad (2.34)$$

I dati ottenuti hanno problemi di rumore quindi onde evitare errori durante il fit della funzione per estrarre le costanti del tempo è stato effettuato un lavoro di analisi del segnale e pulizia che si trova nel capitolo 3.

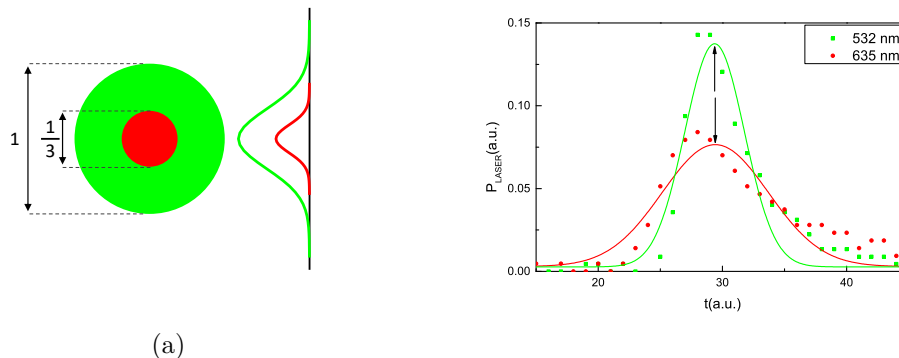


Figura 2.6: (a) Qui viene rappresentata una vista parallela rispetto al campione dei due laser di pompa e di probe con i rispettivi allineamenti ideali. (b) In questo grafico viene rappresentato l'andamento temporale dei due segnali di probe e pump e si possono notare le diverse tempistiche di ritardo. (c) Qui viene rappresentata spazialmente l'analisi dei dati con il metodo descritto nel grafico precedente dove si può vedere che i due centri delle gaussiane sono pressapoco allineati.

2.5 Reticolo di polarizzazione

Per misurare la deformazione del cristallo liquido in particolare il parametro di bend, che ci permetterà di calcolare K_3 , si è sfruttata la tecnica di reticolo di polarizzazione. Questa tecnica ci permette di creare all'interno dello spessore del campione una zona in cui l'indice di polarizzazione varia con una legge periodica indotta dall'interferenza di due fasci laser.

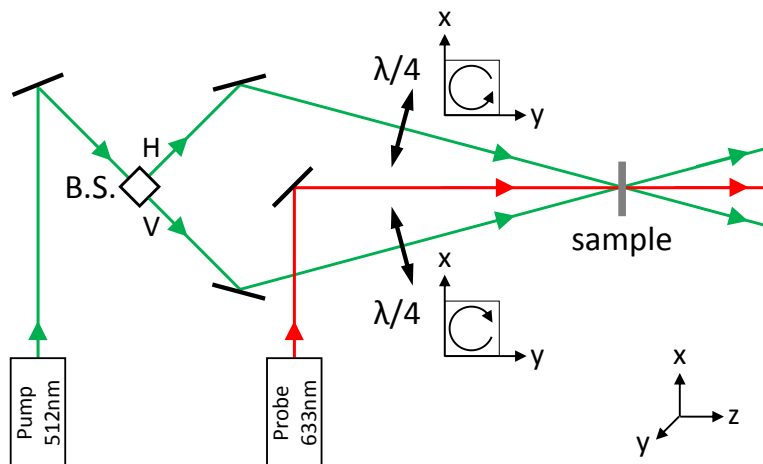


Figura 2.7: Rappresentazione del setup utilizzato per la misura del K_3 sfruttando uno schema di reticolo all'interno del sample.

Il setup utilizzato è composto principalmente da due fasci laser con polarizzazione circolare opposta. Per ottenere questi due fasci circolari, in quanto è necessario che abbiano la stessa coerenza, è stata utilizzata un'unica sorgente che è stata splittata con un cubetto (B.S.). Per ottenere una polarizzazione circolare è necessario utilizzare un insieme di lamine in particolar modo una prima mezzo lambda che ci permette di ottenere un fascio polarizzato linearmente; in seguito una seconda lamina quarto d'onda, come si può vedere in figura.

Nel setup in particolar modo, al posto di usare due lamine si è preferito usare la polarizzazione naturale del cubetto che sostituisce la lamina mezzo lambda, poichè svolge la stessa funzione di un polarizzatore; in seguito è stato applicato un polarizzatore un quarto lambda.

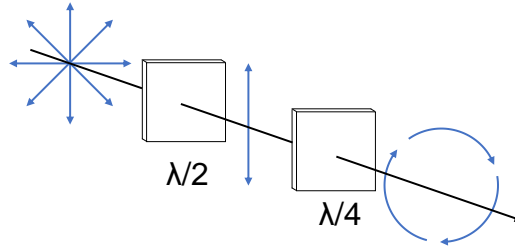


Figura 2.8: Schema delle due lamine per ottenere la polarizzazione circolare.

Un altro aspetto da calcolare all'interno del setup è la larghezza del reticolo di polarizzazione; per questo si utilizza l'angolo di incidenza dei due fasci laser polarizzati circolarmente opposti; può essere calcolato secondo la seguente formula: [30]:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.35)$$

Nel nostro esperimento è stato utilizzato un reticolo con dimensioni di 10 micron che si è ottenuto utilizzando un angolo di all'incirca 7 gradi quando è stata effettuata la misura sulla misura delle costanti elastiche del DNA [2].

Per effettuare la misura abbiamo inserito un laser di proof di un'altra lunghezza d'onda (633nm) che attraversando il reticolo di polarizzazione sarà diffratto e si otterranno diversi punti che corrispondono ad ogni ordine di diffrazione; nello specifico, utilizzeremo solo il primo ordine di diffrazione.

Da questo punto potrà essere effettuata l'analisi classica legata al pump-probe come descritto nella sezione 2.4.

2.6 Analisi dati

La prima parte è consistita nella prova dei metodi descritti in teoria per effettuare la misura. Per questo è stato utilizzato per ogni tipo di geometria un cristallo liquido in cui le costanti elastiche erano note in letteratura, con cui è stato fatto il lavoro di analisi sia sperimentale sia analitico, in termini di analisi dati rispetto alla teoria. I materiali utilizzati sono il 5CB per la Geometria A per la misura del parametro di splay, il CCN47 per la Geometria A e B per misurare spaly e twist e il CB7CB per la Geometria C per il bend.

Si è potuto evincere da queste prove sperimentali che il metodo sviluppato dava risultati positivi e i valori trovati in letteratura sono corrispondenti alle misure effettuate. E' stato sintetizzato nella tabella 2.1 successiva i valori risultanti e i valori omologhi in letteratura.

Tabella 2.1: Nella tabella sono state riportate le costanti elastiche e le viscosità dei cristalli liquidi 5CB[31, 32, 33], CCN47[34, 35], CB7CB[36], La stima dell'accuratezza delle misure è del 20% [2]

	K_1 (pN)	K_2 (pN)	K_3 (pN)	η_{splay} (Pa·s)	η_{twist} (Pa·s)	η_{bend} (Pa·s)
5CB	5.0			0.09		
CCN47	6.0	1.1		0.12	0.15	
CB7CB (T = 106°C)			0.45			0.03
CB7CB (T = 102°C)			0.14			0.03

Capitolo 3

Acquisizione dei segnali

I fenomeni fisici studiati durante questo lavoro riguardano la parte della fisica dell'ottica non lineare. Per studiare tali fenomeni è necessario effettuare delle misure di tipo ottico. Per effettuare misure di parametri durante le prove di laboratorio è necessario utilizzare un sistema di acquisizione dove la linea di acquisizione sia divisa in due parti. Nella prima parte, si usa una sezione che lavora nell'ambito dell'ottica in cui viene utilizzata una sorgente luminosa di tipo laser che produce un fascio coerente e collimato che in seguito andrà ad investigare l'interno del campione dove avverrà un'interazione con il fenomeno da misurare. In seguito il fascio di luce uscente dal campione, al cui interno è contenuta l'informazione

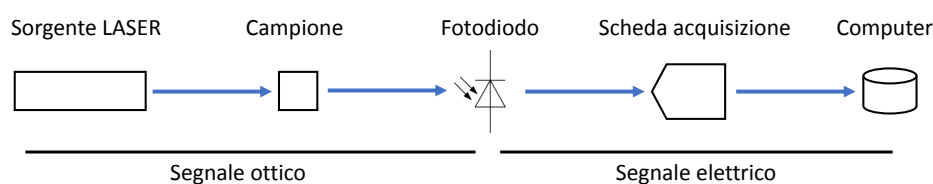


Figura 3.1: In questa figura viene rappresentato lo schema a blocchi di una delle catene di acquisizione utilizzate per acquisire i dati in un setup di prova pump-probe.

della misura, deve essere analizzato da un fotodiodo. Come illustrato in figura 3.1 la seconda parte dell'analisi del segnale viene effettuata in modo elettrico in quanto l'informazione luminosa viene trasformata tramite il fotodiodo in un segnale elettrico di tensione il quale viene poi acquisito tramite una scheda ADC. La misura viene quindi archiviata all'interno del HDD del computer utilizzato in seguito per effettuare l'analisi dei dati.

Dalle prime misure effettuate in laboratorio si è potuto evincere il problema del rumore di fondo come illustrato in figura 3.2.

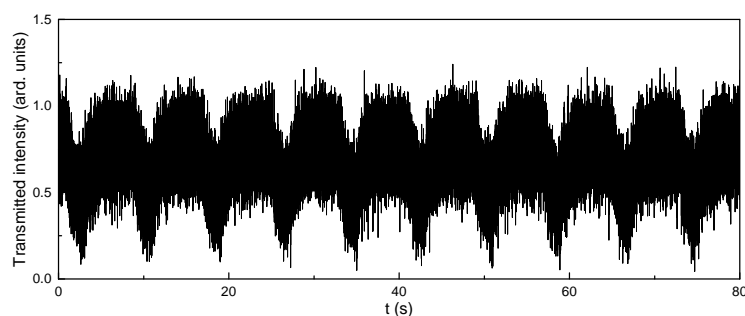


Figura 3.2: Rappresentazione grafica di un segnale RAW acquisito durante una prova di laboratorio

3.1 Rumore

Durante le prove di laboratorio sono stati rilevati una serie di rumori provenienti dalla linea di acquisizione dei segnali. In seguito tale rumore è stato analizzato e suddiviso nei seguenti tre sottotipi di rumore.

- Rumore termico

Il rumore termico è dovuto alla fluttuazione dei portatori di carica all'interno del reticolo atomico di un elemento conduttore [37]. Questo fenomeno si manifesta per effetto termico e tale tipo di rumore non può essere eliminato in quanto le prove di laboratorio vengono effettuate a temperatura ambiente.

Il rumore termico dal punto di vista matematico può essere visto statisticamente come una gaussiana a valore medio nullo; da questo ne deriva che, dal punto di vista della potenza spettrale, è indipendente dalla frequenza e può essere visto come rumore bianco. Qui sotto viene rappresentata l'equazione matematica equivalente del rumore termico.

$$\overline{v_n^2} = V_{n_{eff}}^2 = 4kTR\Delta f \quad (3.1)$$

dove $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ è la costante di Boltzmann, T è la temperatura in kelvin e Δf è la banda di frequenza di osservazione.

- Rumore elettrico

Il rumore elettrico ha cause di tipo ambientale in quanto il laboratorio è situato all'interno dell'ateneo e per questo riceve disturbi da altri laboratori situati nelle vicinanze. Inoltre all'interno di questo rumore elettrico devono essere tenute in considerazione le problematiche legate alla distribuzione dell'energia elettrica e tutti gli impianti a radiofrequenza come ad esempio le reti Ethernet e Wifi.

Questo rumore non può essere caratterizzato in modo matematico in quanto le sue cause sono di diversa natura e hanno andamenti stocastici; si possono comunque individuare alcuni tipici disturbi. Il disturbo più presente in assoluto è dato dalla componente di 50Hz della rete di distribuzione elettrica e dalla componente 100Hz dovuta agli impianti di illuminazione dei tubi a neon.

Tolti questi due disturbi principali rimane il rumore di fondo dovuto a tutte le reti di telecomunicazioni ad esempio Wifi ecc.. Questi rumori sono meno problematici in quanto il loro contenuto spettrale si trova a frequenza dell'ordine di diversi MHz e non rappresentano un disturbo difficile da eliminare ma sono comunque fastidiosi in quanto è necessario aggiungere alle linee di acquisizione dei filtri taglia banda che introducono un'attenuazione e una distorsione del segnale non desiderate.

- Rumore ottico

Il rumore di tipo ottico non è strettamente correlato alla parte elettrica ma come in figura 3.1 viene introdotto all'inizio prima della conversione otto-elettrica.

Questo tipo di rumore viene generato a livello del fotodiode in quanto si va a sommare al segnale laser da misurare ed è causato da altre luci parassite, provenienti dal laboratorio o/e dal setup sperimentale.

Uno degli apporti principali di questo rumore è rappresentato dall'illuminazione presente nella stanza, in quanto alcune luci non possono essere tolte, come ad esempio la luce del monitor, e per ragioni di sicurezza l'illuminazione dell'uscita di emergenza. Inoltre altri disturbi vengono introdotti dal setup sperimentale stesso. Questo è dovuto al fatto che i componenti ottici non sono perfetti ma emettono diverse diffrazioni e/o riflessioni indesiderate che si sommano al segnale da misurare.

3.2 Adattamento impedenza

Una delle problematiche incontrate durante le misure è dovuta all'adattamento di impedenza tra i fotodiodi che acquisiscono il segnale ottico e le schede di acquisizione.

Attualmente usiamo come schede di acquisizione National Instruments NI-9215 che hanno una impedenza di ingresso dell'ordine del $G\Omega$; i fotodiodi utilizzati della Thorlabs DET110 hanno la necessità di un carico che abbia la resistenza dell'ordine di decine di $M\Omega$.

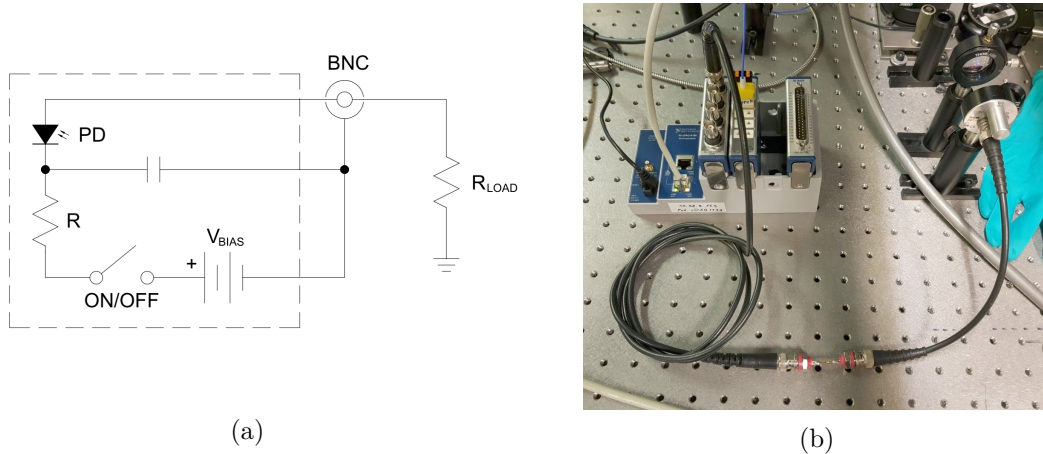


Figura 3.3: (a) Schema a blocchi estratto dal datasheet della Thorlabs del sensore DET110 (b) Foto del setup effettuato in laboratorio dove si può vedere sul cavo BNC la resistenza in parallelo al centro.

Come si può vedere dallo schema a blocchi (3.3a), riportato dal datasheet Thorlabs DET110, è necessaria una resistenza (R_{load}) come richiesto per il buon funzionamento. Per risolvere questo problema di impedenza è stato deciso di aggiungere una resistenza in parallelo tra la scheda di acquisizione e il fotodiodo, come mostrato in figura (3.3b). E' stato stimato che per le prove da effettuare fosse necessaria una banda passante dell'ordine di minimo $100kHz$ in quanto era il massimo che poteva acquisire la scheda della National Instruments NI-9215, come indicato dal datasheet.

$$f_{BW} = \frac{1}{2\pi R_{load} C_J} \quad (3.2)$$

La resistenza scelta è stata di $10k\Omega$ ed è stato inoltre stimato dalla legge dei paralleli sulle resistenze [38] che una resistenza da $10G\Omega$ e una da $10k\Omega$ avessero come resistenza equivalente all'incirca $10k\Omega$; da questo si evince che la scheda di acquisizione con la sua alta impedenza di ingresso non ha effetto sulla resistenza aggiunta in parallelo.

Dalle prove di laboratorio effettuate del riorientamento del cristallo liquido si è potuto evincere che il semplice montaggio come in figura (3.3b) è perfettamente funzionante per i nostri scopi. Questo sistema di adattamento dell'impedenza è stato anche testato con fotodiodi della stessa gamma (Thorlabs DET210); inoltre è stato testato con successo anche con la scheda di acquisizione National Instruments PCI-6132.

3.3 Elaborazioni dati

Dopo aver effettuato le prime misure molto rumorose come in figura 3.2 e l'analisi teorica del rumore, svolta nella precedente sezione, è stato necessario progettare un filtro per la pulizia del segnale. Per filtrare il rumore, dopo aver valutato che eliminarlo via hardware fosse poco efficiente, si è fatta un'analisi teorica dei fenomeni studiati combinandola con la teoria dei

segnali e si è optato per una soluzione di filtraggio via software effettuato dopo la misura. Il metodo utilizzato per eliminare il rumore del segnale è basato sulla media aritmetica.

Da uno studio effettuato su diverse prove e i relativi fenomeni fisici in gioco si è potuto concludere che il fenomeno è ripetibile senza effetti di memoria in un breve lasso di tempo e senza modificare nulla al setup.

Per effettuare questo tipo di elaborazione è necessario ottenere tante medie dello stesso fenomeno; per questo vengono ripetute le prove tante volte in un lasso di tempo ragionevolmente corto.

Il metodo scelto per l'elaborazione dei dati viene applicato in seguito alla prova di laboratorio su dati registrati; i dati registrati sono due: il segnale di pump e il segnale punto.

Questo metodo è stato applicato inizialmente all'esperimento del pump-probe utilizzato per la determinazione delle costanti elastiche di diversi cristalli liquidi, come visto nei capitoli [1].

La prova di laboratorio consiste in un'eccitazione del cristallo liquido attraverso un primo laser di pompa e nell'analisi della potenza del segnale di un laser probe che passa attraverso la zona del campione eccitato.

Dalla prova descritta in letteratura, l'eccitazione del cristallo liquido viene effettuata per un tempo prestabilito e viene registrato l'andamento del segnale prodotto dal fenomeno, in particolare modo il tempo di salita e rilascio, come può essere visto in figura al lato Rx. Dalla fine dell'eccitazione del campione il tempo di rilascio può essere più o meno lungo ma stimato in pochi secondi; dopo questo tempo può essere effettuata la prova con le condizioni iniziali e senza effetti di memoria.

La prima operazione che è stata effettuata sui dati raccolti dalle prove è la divisione in frame del segnale in quanto la registrazione dei due segnali è stata fatta in modo continuo; questa scelta è stata dettata dal fatto che fosse molto più semplice effettuare le prove in sequenza utilizzando la funzione automatica del seattle, impostando la prova ripetuta a tempi regolari. All'inizio si è pensato di comandare il seattle direttamente dal computer, sfruttando questo comando come inizio della prova per creare diversi frame; dalle prime prove però, si è potuto notare che i tempi di ritardo delle diverse strumentazioni e il computer non fossero affidabili e potessero anche variare di diverse centinaia di millisecondi il che avrebbe dato tanti frame non sincronizzati.

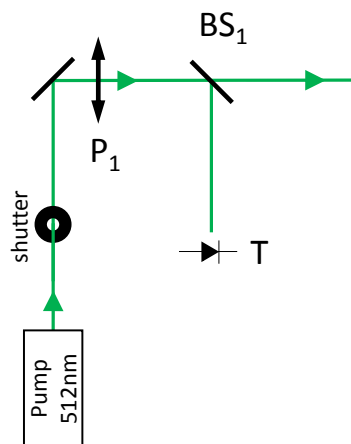


Figura 3.4: Nella figura viene rappresentato il sistema di shuttle e il sistema di prelievo sul segnale di pompa utilizzando un vetrino da laboratorio. Lo schema generale si trova in figura 2.4

Dopo diverse prove, per ottenere la divisione del segnale in diversi frame è stato scelto di

sfruttare il segnale del laser di pompa; per registrare il segnale è stato aggiunto sulla linea di uscita sulla via di pompa, come si può vedere in figura 2.4, un fotodiodo che ci ha permesso attraverso un vetrino da microscopio, il quale ci è servito da bisplitter (la riflessione di vicini da laboratorio è del 4%) di raccogliere un segnale che è stato utilizzato come trigger.

A partire dal segnale di pompa che ci ha fornito il marcatore temporaneo detto anche trigger si può dividere la registrazione unica in diversi frame. Ogni frame contiene una prova di eccitazione del cristallo liquido in quanto possono essere anche utilizzati in caso di assenza di rumore per ottenere i tempi di rilascio e di salita.

Per determinare la durata di ogni frame, detti anche finestre, è necessario tener conto dell'aspetto fisico dell'esperimento in quanto ci deve essere un tempo minimo in cui si possono estrarre i dati necessari; in alcuni casi il tempo può essere anche inferiore al tempo di ripetizione dell'esperimento, e non deve essere per forza lo stesso tra due trigger ma può essere anche inferiore; quest'operazione può essere vista in figura 3.4.

Un altro aspetto di cui tener conto è il fatto che ogni frame deve essere perfettamente sin-

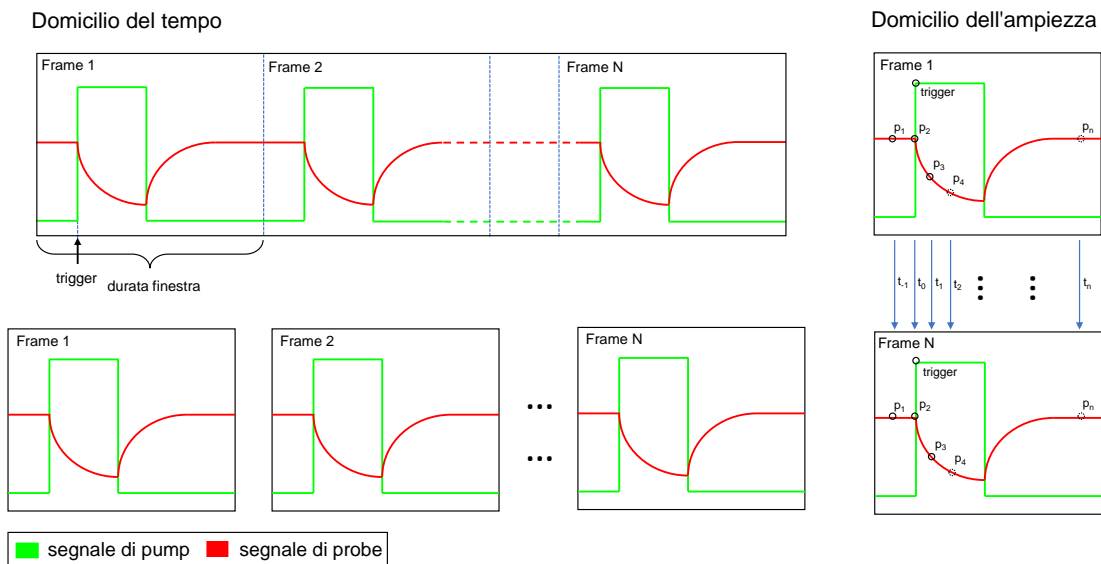


Figura 3.5: Nell'illustrazione vengono rappresentate le manipolazioni matematiche dal punto di vista grafico del segnale.

cronizzato con l'insieme di tutti frame raccolti. Questa necessità nasce dal fatto che durante l'elaborazione del segnale, il segnale finale da analizzare e per realizzare i diversi frame è l'insieme della media di tutti i frame.

Come illustrato nella figura 3.5 (dominio dell'ampiezza) ogni punto acquisito da ogni frame viene raccolto allo stesso istante per ogni prova; per questo è stato utilizzato come punto di riferimento il trigger. Per un controllo maggiore è stato spostato il punto di trigger dall'origine degli assi ad un tempo successivo di 500ms: tutti i punti ottenuti prima di quest'istante non vengono tenuti in conto.

Inoltre a livello software è stato aggiunto un controllo di autocorrelazione [39] per un controllo maggiore del sincrono tra i diversi frame.

Nelle prove effettuate in laboratorio, il sistema di autocorrelazione non è mai entrato in funzione in quanto la sincronizzazione del trigger era già di buona qualità; questo sistema ci è servito per rivelare i problemi di finestre troppo piccole rispetto al segnale in quanto il sistema generava degli errori quando la finestra era troppo piccola rispetto al segnale in quanto non riusciva ad effettuare la correlazione.

3.4 Teoria dell'errore nella media

Ogni singolo punto della finestra può essere trattato come una serie di misure senza tener conto delle altre misure in quanto i punti sono spazati nel tempo e da questa deduzione, si può trattare dal punto di vista statistico classico.

Dalle letteratura[40] si può ricordare il calcolo della media:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (3.3)$$

Effettuando la media di molti valori si potrà affermare che i valori siano distribuiti normalmente all'intorno del valore X.

Adesso è necessario trovare la larghezza della nostra distribuzione di misure effettuate. Essendo fondamentalmente la media funzione di tutte le N misure, la formula generale per la propagazione delle incertezze per funzioni di più variabili ci da

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x_n} \sigma_{x_n} \right)^2} \quad (3.4)$$

Tutte le misure effettuate si può considerare che abbiano la stessa grandezza fisica e tutte le larghezze siano uguali; inoltre si può determinare che tutte le derivate parziali siano uguali a $1/N$ e dalla definizione della media si può affermare:

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\sigma}{N} \right)^2} \quad (3.5)$$

ossia otteniamo

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (3.6)$$

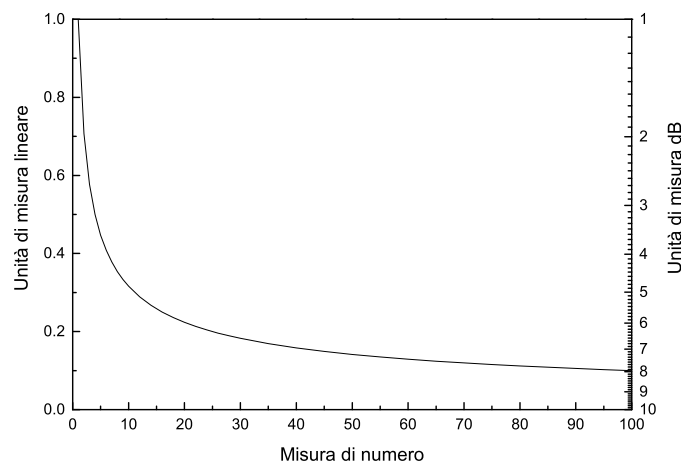


Figura 3.6: Il grafico rappresenta il plot effettuato con octave della funzione 3.6 normalizzata, per effettuare la normalizzazione è stato imposto $\sigma = 1$

Inoltre si può effettuare lo studio di funzione facendo il limite con N che tende all'infinito

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = 0 \quad (3.7)$$

Dal calcolo effettuato si può dedurre che è possibile portare l'errore a 0 facendo un'infinità di misure; questo ci conferma che la teoria sia corretta.

Dalle prove effettuate sperimentalmente si è potuto evincere che la teoria combacia con le prove sperimentalmente.

I valori tipicamente utilizzati nelle diverse prove sono dettagliati in tabella.

Tabella 3.1: A table without vertical lines.

Materiale	numero di medie	Riduzione del rumore
	Valore normalizzato	dB
DNA	4	0.5
5CB	50	0.2

Durante le prove, se le condizioni lo permettevano, è stato effettuato un numero maggiore dei valori tipici riportati in tabella.

3.5 Software

Le elaborazioni software sono state effettuate tutte con il programma LabView. La parte di elaborazione software è stata fatta in parte in real-time durante le misure in quanto il software da un lato acquisiva frame di segnali ed in seguito effettuava le elaborazioni con i dati parziali durante la prova per visualizzare i risultati e capire il buon andamento della prova. Il software è stato progettato con la caratteristica importante di resilienza in quanto qualsiasi operazione di acquisizione dati veniva salvata sul disco fisso onde evitare problemi di perdita dei dati. Come si può vedere in figura il blocco 1 ha il compito di registrare i dati in real-time e di garantire la sincronizzazione tra i dati per inviarli al secondo blocco in modo pulito e sincrono. Il secondo blocco ha il compito di effettuare l'elaborazione dei dati come spiegato precedentemente ed in particolar modo effettuare le operazioni di sincronizzazione e di taglio del segnale come in figura 3.5. Il terzo blocco ha il compito di effettuare le prime analisi preliminari in particolar modo il fit del segnale e il calcolo delle medie; il quarto blocco è specializzato nel salvataggio dei dati: in questa parte affluiscono sia i dati elaborati che quelli disponibili RAW dal primo blocco.

3.6 Risultati

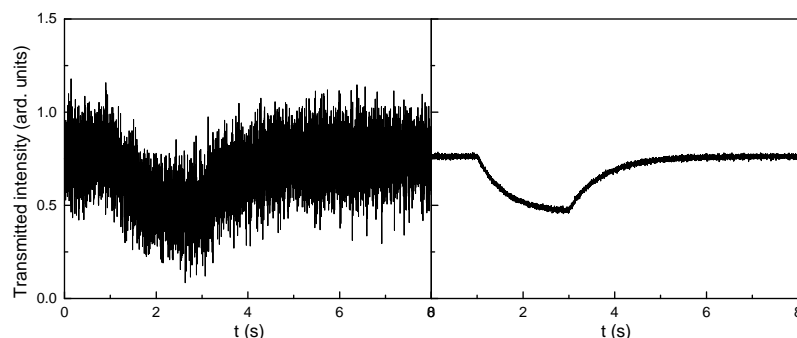


Figura 3.7: fig. Lx Rappresentazione di un frame acquisito estratto dai dati, rappresentato in figura 3.2, fig. Rx rappresentazione del risultato finale dopo aver effettuato l'elaborazione del segnale

Il metodo delle medie si è rivelato superiore al metodo utilizzato precedentemente dello smooth che ha la problematica di introdurre una deformazione non lineare del segnale e di rendere inutilizzabile l'informazione della fase del segnale[41].

Tuttavia questo metodo ha la problematica di dover effettuare diverse prove per effettuare le medie, ma dalla figura 3.7 si può vedere la sua efficienza e per questo è stato utilizzato nei seguenti lavori[5, 6, 8].

Capitolo 4

Cristalli liquidi colesterici elicoidali

4.1 Torsione ottica nel cristallo liquido

Alcuni anni fa è stato osservato sperimentalmente uno stato colesterico con caratteristiche nuove e peculiari in presenza di un campo elettrico [42, 43], dove il direttore invece di essere perpendicolare all'asse elicoidale fa un angolo con esso, generalmente tra 0° e 30° [42]. Questo stato colesterico, denominato colesterico elicoidale (ChOH), è stato previsto teoricamente da Meyer e de Gennes nel 1968 [44, 45] e richiede che la costante elastica di bend K_3 sia più piccola della twist K_2 . Solo recentemente è stato possibile realizzare lo stato ChOH, utilizzando materiali LC dimerici come CB7CB [42] e CB6OCB [43], entrambi caratterizzati da un valore molto basso di K_3 . A causa della disposizione obliqua elicoidale delle molecole LC, la struttura ChOH agita il campo parallelo all'asse elicoidale e comporta deformazioni sia di torsione che di flessione. Poiché la coppia dielettrica è sempre non zero in questa geometria, un cambiamento dell'intensità di campo si traduce in un cambiamento della periodicità strutturale e in un'efficiente sintonizzazione della lunghezza d'onda della luce riflessa selettivamente in un ampio intervallo spettrale dall'ultravioletto all'infrarosso [42, 43]. Utilizzando una miscela multicomponente di diversi cristalli liquidi si poteva ottenere la fase colesterica elicoidale ma solo per temperature oltre i 100°C ; con nuove miscele è stata recentemente estesa la fase elicoidale alla temperatura ambiente e a temperature inferiori [46, 36].

4.2 Cristalli liquidi in fase nematica chirale

Un cristallo liquido in fase nematica chirale si può pensare che abbia una struttura in cui tutte le molecole sono organizzate su dei piani sovrapposti.

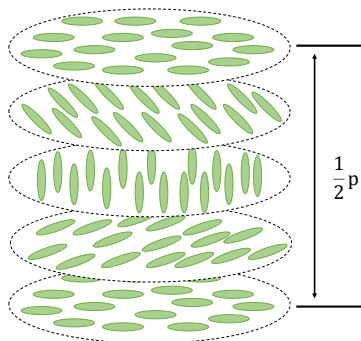


Figura 4.1: Illustrazione di un cristallo liquido con struttura in fase nematica chirale, in cui è stata rappresentata l'ipotetica struttura a piani[47].

Nella realtà all'interno della struttura del cristallo liquido non ci sono veri e propri piani, ma in generale, muovendosi all'interno del cristallo liquido si può notare il cambiamento di angolo delle molecole; questo rende possibile un'identificazione vera e propria dei piani. In quanto questa fase del cristallo liquido è quella più vicina allo stato solido della materia e avendo questo una certa rigidità a livello di organizzazione, la dimensione di questi piani si può misurare con la tecnica di diffrazione a raggi X.

È importante inoltre tenere presente che nella letteratura questa struttura può essere anche chiamata con la terminologia più moderna di cristallo fotonico unidirezionale.

Una peculiarità ottica di questa struttura è che conferisce alcune proprietà ottiche che sono dovute alla periodicità dell'indice di rifrazione medio sullo spessore del cristallo liquido, come illustrato nella figura 4.1 dove si possono vedere gli ipotetici piani della struttura.

Da questa struttura, dove l'indice di rifrazione è periodico, avviene il fenomeno di diffrazione di Bragg; da ciò si può dedurre che esiste un picco di riflessione ad una lunghezza d'onda legata al passo della struttura. Questa relazione può essere calcolata nel seguente modo [48]

$$\lambda_0 = n_{av}p \quad (4.1)$$

dove p rappresenta il passo quando l'elica del direttore ha fatto un giro di 2π , e dove n_{av} viene descritto dalla relazione

$$n_{av} = \frac{n_{\parallel} + n_{\perp}}{2} \quad (4.2)$$

nella quale n è l'indice medio del cristallo.

Sviluppando la teoria di propagazione nella struttura [48] si può vedere che l'onda luminosa all'interno della struttura è scomposta in due onde polarizzate circolarmente in senso opposto, una delle due nel senso dell'elica della struttura e l'altra in senso contrario.

Nel caso di un cristallo liquido in fase colesterica, se l'elica è orientata a destra la relativa componente è quella che subisce una forte riflessione e l'onda polarizzata a sinistra passa.

Inoltre tale fenomeno si può estendere al caso più generale in cui se lo spessore del cristallo liquido è sufficiente si può raggiungere un regime stazionario di propagazione dell'onda luminosa, dove le due onde subiscono due fenomeni distinti: l'onda luminosa che ha la polarizzazione nella direzione del cristallo liquido viene riflessa mentre quella in senso opposto viene sfasata e riflessa, trovandosi nella banda di riflessione di Bragg.

Da queste due condizioni ne consegue uno sbilanciamento della velocità di fase delle due

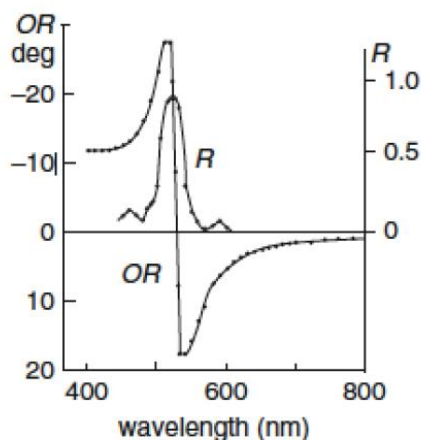


Figura 4.2: Questo grafico estratto dalla letteratura [48] rappresenta con OR l'indice rotatorio del mezzo e con R la banda di Bragg, entrambi riferiti alla lunghezza d'onda.

onde polarizzate circolarmente a destra e a sinistra. Si ottiene di conseguenza un forte potere

rotatorio risultante che si può esprimere con la seguente relazione:

$$\rho = -\frac{2\pi\alpha^2}{8p\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2\left(1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2\right)} \quad (4.3)$$

dove α viene definito come

$$\alpha = \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{2n_{av}} \quad (4.4)$$

In queste condizioni il potere rotatorio risulta molto grande dell'ordine 10^3 a 10^4 *deg/μm*; da ciò deriva che tali effetti possono essere visti anche in film sottili di cristallo liquido di qualche decina di *μm*.

4.3 Scoperta e proprietà del colesterico elicoidale

La struttura di un cristallo liquido in fase colesterica elicoidale è stata ipotizzata e teorizzata già dagli anni 60. Da tali studi teorici in seguito sono state effettuate le prime osservazioni di laboratorio da cui si è potuto osservare che il principio teorizzato fosse realizzabile a livello tecnico. In particolar modo dagli studi di Meyer [45] e De Gennes [44] del 1968, si introdusse la necessità di un campo elettrico statico per materiali con anisotropia dielettrica positiva ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$). Le prime osservazioni sperimentali è stato possibile effettuarle soltanto una decina di anni fa in quanto si sono potuti costruire dei cristalli liquidi con le caratteristiche necessarie per ottenere la fase colesterica elicoidale [42].

Nei cristalli liquidi colesterici, a causa della natura chirale delle loro molecole, il direttore si muove nello spazio descrivendo un'elica ed è sempre ortogonale all'asse dell'elica. E' noto che questa struttura periodica auto-assemblata dà origine alla riflessione selettiva di Bragg e impone un forte potere rotatorio alla luce incidente[49, 50, 51].

4.4 Teoria Meyer-De Gennes

Dai presupposti teorici di Meyer e De Gennes si è concluso che fosse possibile ottenere una fase colesterica elicoidale stabile in un cristallo liquido che avesse costanti elastiche nella condizione $K_3 < K_2$ e dove fosse applicato un campo elettrico elettrostatico o a bassa frequenza; l'effetto di un campo elettrico applicato dipende fortemente dalla sua direzione rispetto all'asse dell'elica e dalle costanti elastiche del materiale.

Quando il campo applicato è parallelo all'asse dell'elica, la perturbazione comporta sia deformazioni di curvatura che di torsione, quindi l'effetto che ne deriva dipende dal rapporto tra le corrispondenti costanti elastiche K_3 e K_2 , $k = K_3 / K_2$. Quando $k > 1$, l'asse elicoidale ruota di $\pi/2$ sopra una soglia di campo, mentre se $k < 1$, può verificarsi una deformazione conica, in cui il direttore compie torsioni e curve intorno all'asse elicoidale. La principale differenza tra questo stato e il colesterico convenzionale è che il direttore non è perpendicolare all'asse elicoidale ma interagisce con esso con un angolo $0 < \theta < 30$. Un importante vantaggio di questa struttura è che il campo, applicato parallelamente all'asse elicoidale, provoca un continuo cambiamento del passo (che diminuisce man mano che il campo diventa più forte), ma non modifica le caratteristiche della struttura periodica. Mentre la rotazione $\pi/2$ della struttura elicoidale è stata osservata fin dalle prime fasi di queste indagini [52], solo recentemente è stata osservata la deformazione conica [46, 43, 42] ed è stata raggiunta una messa a punto ad ampio raggio del passo dell'elicoidale tramite il campo elettrico applicato e la temperatura sottoposta.

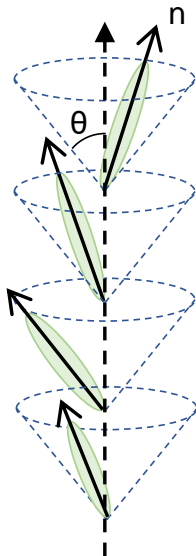


Figura 4.3: L'illustrazione rappresenta un insieme di diversi cristalli liquidi per mostrare la loro organizzazione su diversi piani di coni posti uno sopra l'altro, i quali rappresentano lo stato elicoidale.

Per ottenere un cristallo liquido con una struttura elicoidale stabile è necessario mantenere le condizioni di campo critico inferiore come riportato in formula 4.5 in quanto, al di fuori di questa condizione, il cristallo tornerebbe in fase colesterica.

$$\sqrt{\frac{K_3}{K_2}} E_c < E < \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} E_c \quad (4.5)$$

dove E_c viene definita in questo modo:

$$E_c = \frac{2\pi}{P_0} \sqrt{\frac{K_2}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad (4.6)$$

Il passo del cristallo liquido elicoidale P_0 è legato direttamente al campo elettrico applicato come espresso nella formula 4.3, da cui si può evincere che aumentando il campo elettrico il passo diminuisce ed è correlato all'angolo della struttura, in quanto l'inclinazione della molecola è legata al campo elettrico come in figura 4.4, come specificato nella teoria di Meyer [45].

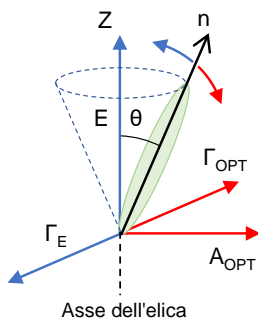


Figura 4.4: L'illustrazione mostra un singolo cristallo liquido con l'influenza dei diversi campi in gioco. In rosso è rappresentato il campo ottico applicato e in blu il campo elettrico applicato. Inoltre nel disegno viene rappresentato l'asse Z che identifica l'asse di rotazione delle molecole di cristallo liquido in fase elicoidale.

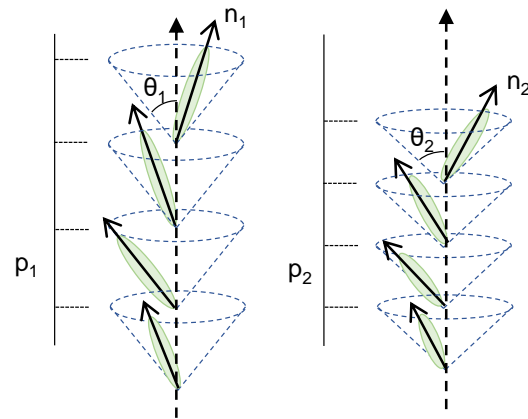


Figura 4.5: L'illustrazione mostra due situazioni dello stesso cristallo liquido elicoidale in cui è stato modificato l'angolo θ e si può notare la differenza tra il passo p_1 e il passo p_2 ; ciò è dovuto all'ampliamento del raggio dell'ipotetico cono.

4.5 Comportamento del CL elicoidale in fase riorganizzativa

Come si è potuto evincere nelle sezioni precedenti, il cristallo liquido con struttura elicoidale si organizza con una struttura definita dall'incastro delle diverse molecole poste una sopra l'altra che complessivamente formano una struttura simile ad una molla. Nella struttura a molla, come si vede in figura (4.5), le molecole si organizzano con strutture periodiche in cui la periodicità è direttamente legata all'angolo θ della molecola di cristallo liquido, come si può vedere in figura (4.6); questo determina una lunghezza tra ogni spira e va ad influenzare la riflessione di Bragg. Questa struttura elicoidale ha un comportamento in riflessione legato direttamente al passo, interagendo con la luce visibile in quanto il pitch della struttura ha le stesse dimensioni della lunghezza d'onda della luce visibile in figura 4.9. Questo effetto è stato dimostrato qualche anno dopo da Khan[52].

In questo tipo di cristallo è possibile modificare l'angolo del cristallo liquido θ modificando

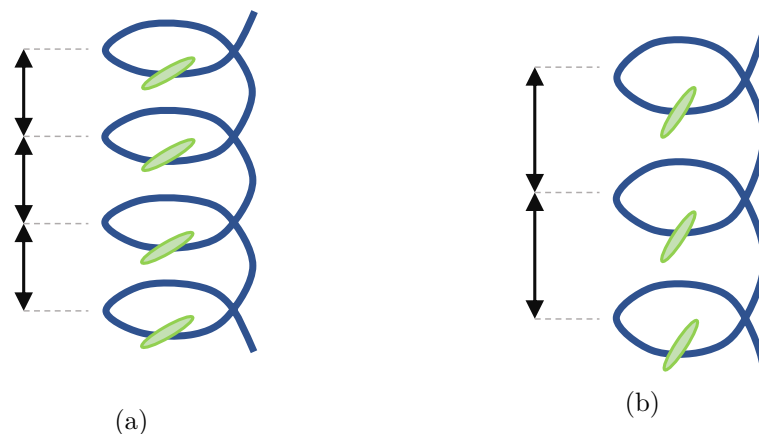


Figura 4.6: Nel grafico viene illustrata la rappresentazione della molla del cristallo liquido elicoidale riportando le altezze di pitch rispetto all'angolo.

la temperatura o cambiando il campo elettrico applicato. Da questo è possibile modificare la dimensione del pitch della struttura.

Il campo elettrico permette di far variare l'angolo θ in modo direttamente proporzionale come in figura (4.7a); è possibile far variare l'angolo θ fino ad un limite superiore in cui il direttore della molecola si ritrova in modo perpendicolare all'asse Y, portando lo stato del

crystallo liquido nella condizione di srotolamento totale.

L'influenza della temperatura sull'angolo del crystallo liquido θ anche in questo caso è direttamente proporzionale. Questa relazione è dovuta all'influenza della temperatura sulla costante elastica K_3 dei crystallo liquidi contenuti nella miscela 5CB e E7 che modifica l'angolo. Questo cambiamento può essere possibile finché la condizione $K_3 < K_2$ è valida, la quale è la condizione di esistenza della struttura elicoidale come spiegato dalla teoria di Meyer-De Gennes.

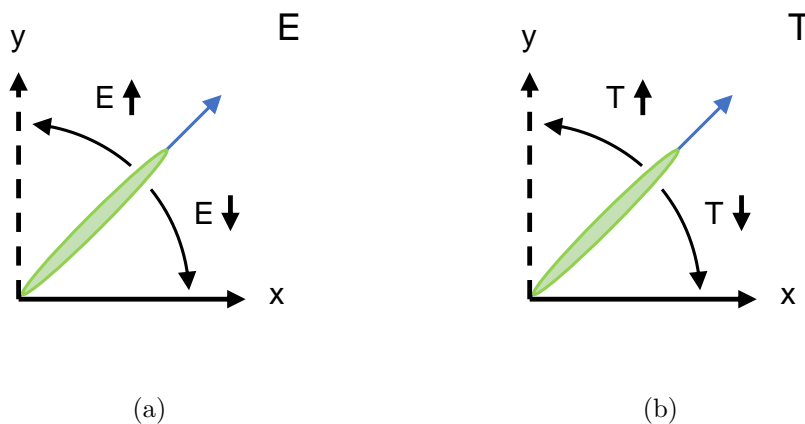


Figura 4.7: Nella figura vengono illustrati i riorientamenti del crystallo liquido rispetto elettrico applicato (a) e alla temperatura del crystallo liquido (b).

4.6 Riorientamento tramite campo ottico

Per quanto riguarda gli effetti del campo ottico, subito dopo la scoperta del fenomeno della light-induced bend che corrisponde all'effetto GON in nematica dovuto al riorientamento ottico, la possibilità di ottenere un controllo completamente ottico del colesterico nella riflessione di Bragg è stato considerato utilizzando un fascio di luce per indurre una coppia ottica sul direttore molecolare. Tuttavia, diversi calcoli hanno sottolineato la necessità di intensità luminose da tre a quattro ordini di grandezza superiore a quella dei nematici per indurre un effetto osservabile. [53]; Attualmente è stato soltanto possibile osservare il fenomeno di srotolamento dell'elica o della rotazione della stessa. Questo nuovo crystallo liquido sintetizzato offre la possibilità di poter osservare l'effetto di un fascio di luce sulla struttura elicoidale perché, come già sottolineato, l'interazione con un campo comporta sia deformazioni di torsione che di piegamento. Mentre la torsione indotta dalla luce è difficile da osservare a causa dell'alta intensità richiesta [54]. Includendo nella teoria di Meyer l'effetto del campo ottico, abbiamo trovato una buona approssimazione dei dati sperimentali. Si può definire la densità di energia libera, compreso il contributo del campo ottico E_{OPT} con questa formula:

$$f = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot n)^2 + \frac{1}{2}K_2 (\nabla \cdot n \times n - q_0)^2 \quad (4.7)$$

L'equazione 4.7 è calcolata considerando la direttrice della molecola di crystallo liquido, come in figura 4.3, orientata lungo l'elicoide obliqua, $n = (\sin[\Theta] \cos[\varphi], \sin[\Theta] \sin[\varphi], \cos[\Theta])$, con l'angolo del cono $\theta > 0$ e l'angolo azimutale di rotazione $\phi = (2\pi/P)$. Il campo a bassa frequenza è applicato lungo la direzione dell'asse dell'elica: $E = E^z$. Il campo ottico è polarizzato in un piano ortogonale all'asse dell'elica, $E_{OPT} = E_x \hat{x} + E_y \hat{y}$. Se trascuriamo qualsiasi effetto di torsione indotto dalla luce, l'efficienza della coppia ottica agisce solo sulla deformazione della curva. Questa approssimazione è giustificata dai valori del campo ottico considerati che sono dell'ordine di quelli tipici di GON del crystallo liquido in fase nematica, e perciò sono diversi ordini di grandezza inferiori a quello necessario per la deformazione

da torsione indotta dalla luce [54]. Detto ciò, l'approssimazione dell'effettiva polarizzazione della luce nel mezzo non si può rilevare poichè per quanto riguarda qualsiasi componente longitudinale dell'ottica il campo è trascurabile. L'angolo conico di equilibrio θ soddisfa la seguente equazione:

$$\frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon_{OPT} A_{OPT}^2}{K_2^2 q_0^2} \left[(K_2 - K_3)^2 \sin^4 [\Theta] + 2K_3(K_2 - K_3) \sin [\Theta] + K_3^2 \right] - K_3 = 0 \quad (4.8)$$

dove $A_{OPT}^2 = (E_x \cos [\varphi] + E_y \sin [\phi])^2$ è il modulo quadrato del campo ottico efficace a produrre il momento torcente. L'azione dei due campi in gioco applicati è approssimata dall'equazione 4.7 che è stata approssimata considerando la direzione molecolare orientata lungo l'elicoide obliqua. La condizione $\sin \Theta = 0$ porta alla situazione di campo critico per lo srotolamento completo del cristallo liquido:

$$E'_{NC} = \sqrt{E_{NC}^2 + \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon_{OPT}}{\Delta \varepsilon} A_{OPT}^2} \quad (4.9)$$

mentre la consueta definizione del campo critico in assenza di il pompaggio ottico è dato da $(E_{NC} = 2\pi/P_0)(K_2/\sqrt{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon K_3})$. Il significato di Eq. 4.9 è chiaro: l'effetto della luce è quello di aumentare il campo statico necessario per srotolare la struttura allo stato nematico stabile, perché le coppie dei campi statici e dei campi ottici si oppongono l'uno all'altro. Allo stesso tempo, Eq. 4.8 suggerisce che l'efficienza statica del campo lungo l'asse dell'elica è ridotta a causa della concorrenza dell'azione della coppia ottica sulla direzione molecolare:

$$E_{eff}^2 = E^2 - \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon_{OPT}}{\Delta \varepsilon} A_{OPT}^2 \quad (4.10)$$

Di conseguenza, la dipendenza del passo elicoidale sui campi applicati che segue l'equazione $P = (2\pi/E)(\sqrt{K_3/\varepsilon_0 \Delta \varepsilon})$ quando solo il campo elettrico è presente [42], è ora dato da:

$$P = 2\pi \sqrt{\frac{K_3}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon (E^2 - \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon_{OPT}}{\Delta \varepsilon} A_{OPT}^2)}} \quad (4.11)$$

Il passo aumenta con il campo ottico a causa della minore efficacia d'azione del campo a bassa frequenza. L'equazione [44] risulta nella condizione $E^2 \geq \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon_{OPT}}{\Delta \varepsilon} A_{OPT}^2$. Tuttavia, dal momento che la condizione minima per la situazione stabile della struttura elicoidale quando è presente solo il campo elettrico è [51] $E_{N*C} = E_{NC} \left\{ k \left[2 + \sqrt{2(1-k)/(1+k)} \right] \right\}$, significa che in presenza di del campo ottico questo diventa:

$$E_{N*C} = \sqrt{E_{N*C}^2 + \frac{1}{2} \frac{\Delta \varepsilon_{OPT}}{\Delta \varepsilon} A_{OPT}^2} \quad (4.12)$$

4.7 Campione

Il campione analizzato durante questa prova è composto da una cella riempita di cristallo liquido. La cella è stata costruita mediante l'utilizzo di due vetri di tipo ITO dove è stato applicato sulla superficie uno strato conduttore di Ossido di indio-stagno che risulta trasparente. In seguito è stato applicato un trattamento di superficie per favorire l'allineamento dei cristalli liquidi lungo il direttore del vetrino, facendo un trattamento di rubbing.

Per creare lo spazio di intercapedine all'interno della cella sono stati utilizzati dei distanziatori in mylar di uno spessore di 20 μm ; in seguito, prima del riempimento, è stato verificato lo spessore della cella con il metodo di interferometria come spiegato nella sezione 7.1. Per effettuare il riempimento della cella è necessario portare il cristallo liquido in fase isotropa in quanto in questa fase il cristallo liquido risulta poco viscoso. Per riempire lo spazio di

intercapedine della cella sfruttiamo il fenomeno della capillarità. Per ottenere la fase isotropa del campione è sufficiente scaldare il cristallo liquido prima di inserirlo all'interno della cella. In seguito vista la resistenza del cristallo liquido, è sufficiente lasciar raffreddare a temperatura ambiente il campione per ottenere la fase giusta e la struttura del cristallo liquido ordinata.

Prima di effettuare le prove, poichè il campione ha la tendenza di disomogeneizzarsi in quanto il cristallo liquido utilizzato è formato da una miscela di tre cristalli liquidi, la quale a lungo termine risulta instabile, si è reso necessario prima della prova effettuare un rimescolamento del campione; per questo scopo, si è utilizzato il metodo dello choc termico.

Il metodo per ottenere uno sbalzo di temperatura improvviso è quello di utilizzare una cella di Peltier la quale ha la capacità di modificare la temperatura di 30-40°C [55, 56] in pochi secondi.

Il cristallo liquido utilizzato in queste prove è dato da una miscela composta da 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl), heptane (CB7CB), rodlike mesogen pentylcyanobiphenyl (5CB) (Merck) e un dopante chirale sinistrorso S811 (Merck). Questa miscela ha come proporzione 5CB:CB7CB:S811 = 44.7:51.1:4.2 ad una temperatura 61.5°C.

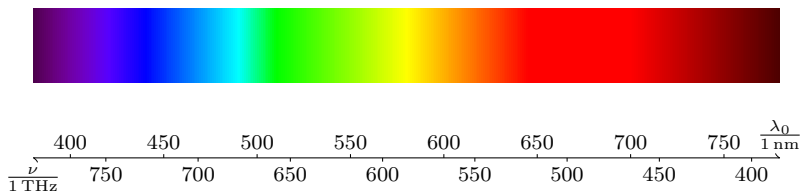


Figura 4.8: Questo grafico rappresenta lo spettro elettromagnetico nel range del visibile.

4.8 Apparato sperimentale per le misure

Il setup progettato per questa prova da laboratorio, illustrato in figura 4.9 ha lo scopo di misurare il tuning del pitch del cristallo liquido elicoide. In particolar modo si vogliono effettuare le misure di riflessione del materiale.

Il setup costruito ha come caratteristica quella di poter misurare lo spettro prodotto dalla

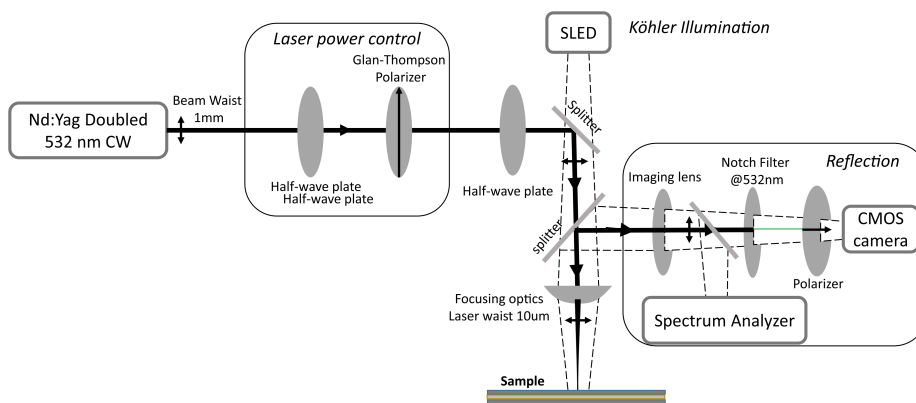


Figura 4.9: Nello schema è stato rappresentato l'apparato sperimentale utilizzato per effettuare le prove.

riflessione del campione e la relativa immagine prodotta sullo stesso.

Il cuore del setup è formato da un sistema di ottiche che permettono di visualizzare la superficie del campione e allo stesso tempo di poterla illuminare in contemporanea. Inoltre è stata aggiunta all'interno di questo cammino ottico la possibilità di inserire una pompa di luce laser a lunghezza d'onda di 532 nm messa a fuoco da una lente di 5cm.

Nel setup è stato deciso di utilizzare il metodo di illuminazione chiamato Köhler in quanto ci ha permesso di generare un'illuminazione uniforme del campione ed inoltre ci ha garantito il fatto che la luce fosse priva di alterazioni ottiche come l'immagine del filamento della sorgente luminosa o nel nostro caso la forma del LED.

Come sorgente laser si è usato un laser ND:YAG il quale è una sorgente a stato solido in cui viene generato tramite un cristallo un fascio laser di una lunghezza d'onda di 532 nm. E' stata scelta questa sorgente laser in quanto ci fornisce un fascio laser di tipo gaussiano con una potenza massima di un Watt. Questa sorgente laser ci ha permesso di poter ottenere delle densità di potenza molto alte tenendo conto delle diverse attenuazioni dovute ai diversi componenti ottici tra cui il beam-splitter; durante le prove sono state effettuate le misure delle densità di potenza e come precedentemente stimato risultavano dell'ordine di $100W/cm^2$.

Nell'esperimento il blocco ottico è formato da tre funzioni diverse: uno stadio all'uscita dal laser che ci permette di poter modulare la dimensione del fascio e selezionare la polarizzazione tramite un polarizzatore di tipo Glan-Thompson.

E' stata costruita una colonna per l'imaging della superficie del campione in cui è stata mescolata la luce generata dal blocco Köhler e l'uscita della sorgente laser. Questa colonna ci permette sia di mescolare le diverse sorgenti luminose che la parte di messa a fuoco sul campione e di poter decidere la dimensione del fascio utilizzato, sia luminoso che del laser. In questa parte tramite un beam-splitter è stato possibile estrarre l'immagine del campione da mandare al CCD per analisi ulteriori, come si può vedere nella figura della sezione risultati 4.11. Il blocco relativo all'imaging ha due compiti: raccogliere la luce per poter raccogliere un'immagine ed in aggiunta la possibilità, tramite uno spettrometro, di analizzare lo spettro riflesso del campione.

Un aspetto importante di questo setup è il controllo in temperatura in quanto il passo dell'elica del cristallo liquido è sensibile alla temperatura; per il mantenimento della temperatura è stato deciso di utilizzare una cella di Peltier controllata tramite una termocoppia ed un sistema PID.

Un altro aspetto importante di queste prove è l'applicazione del campo elettrico che può raggiungere i valori di 5V al μm , che nella fattispecie visto lo spessore del campione di 20 μm può raggiungere i 100 V ed è necessario che questa sorgente abbia una forma d'onda quadrata ad una frequenza di 5kHz.

Per ottenere questa tensione elettrica a questa frequenza è stato utilizzato un sistema a doppio stadio, il quale è formato da un primo generatore di funzione ed in seguito un amplificatore ad alta tensione.

4.9 Sistema di alimentazione

Per effettuare le prove di applicazione di un campo elettrico al campione è stato necessario progettare una sorgente elettrica adatta agli scopi. La sorgente elettrica ha le caratteristiche elettriche seguenti. E' necessaria una tensione di tipo AC con un regime variabile sinusoidale o quadrata con una frequenza dell'ordine di 5kHz; le tensioni dovranno essere variabili in modo automatico attraverso un programma LabView.

Il range di tensioni necessario è imposto dalle caratteristiche del cristallo liquido elicoidale utilizzato; nella fattispecie è necessario un range di tensioni che vada da 0 a 5 mV/mm ma è comunque necessario tener conto del fatto che lo spessore del campione è all'incirca di 20 μm , nella fattispecie 22 μm . Effettuando il calcolo si ha quindi necessità di una tensione in uscita del generatore da 0 a 150 V

Per ottenere queste tensioni è stato utilizzato un sistema doppio con un generatore di segnali e un amplificatore ad alta tensione. In seguito, per ottenere una maggiore stabilità del sistema, è stato utilizzato un controllo di tensione effettuando la misura della tensione reale

applicata al campione. Questo ci ha portato ad alcune anomalie di cui tener conto durante le prove in quanto la tensione impostata dal generatore di funzione abbia una minore precisione dello strumento di misura che ci ha dato delle tensioni con errori di qualche centinaia di mV , in quanto lo strumento possiede 6.5 decimale. Come si può vedere in figura è stato utilizzato

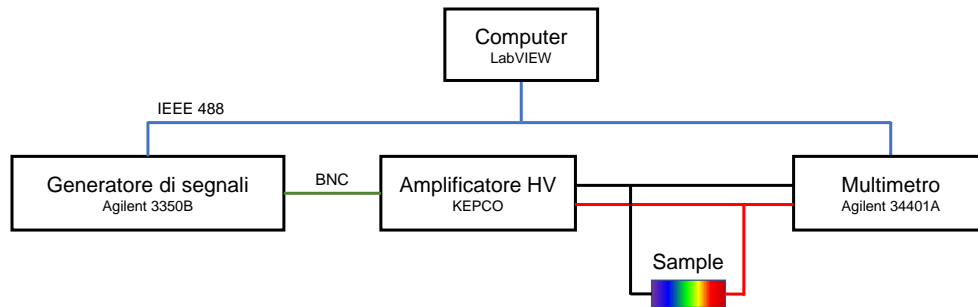


Figura 4.10: Schema a blocchi del sistema di alimentazione e di misura della tensione applicata al campione.

un sistema di retroazione per il controllo della tensione, per evitare problemi di instabilità dovuti a problemi termici dovuti alla deriva termica; per questo è stato usato un programma scritto in LabView che facesse un sistema di retroazione di tipo PID.

Un altro aspetto di cui tener conto è che il campione viene visto come un condensatore di piccole capacità quindi come un circuito aperto; questo è da tener conto durante il collegamento delle diverse linee di connessione in quanto il multimetro e il generatore di funzione hanno una connessione con impedenza non adatta quindi è stato necessario scalare le tensioni tenendo conto di questo fatto.

Dalla misura delle tensioni effettuate è necessario tenere conto che, dalle pubblicazioni studiate, alcune avevano misurato il segnale picco a picco mentre altre in valore efficace e nel nostro caso è stata effettuata una misura di tipo True-RMS in quanto il nostro strumento utilizzato è Agilent 34401A. Per questo problema è necessario tener conto di alcuni fattori di conversione delle tensioni che nella fattispecie va da una tensione picco a picco ad una tensione efficace deve essere applicato uno scalo di $\sqrt{2}$. Questa conversione è valida solo nel caso di segnali sinusoidali; nel caso generico è necessario integrare il segnale nel tempo come fanno gli strumenti True-RMS.

4.10 Prova di laboratorio

Le miscele di cristallo liquido utilizzate durante queste prove hanno la problematica di non essere omogenee quando vengono lasciate riposare per lungo tempo. Questo fenomeno è dovuto al fatto che nella miscela sono presenti diversi cristalli liquidi che hanno ognuno la propria temperatura di transizione o cristallizzazione. Questa situazione della miscela permette che all'interno del campione si formino dei difetti o punti di non omogeneità.

Per evitare questo fenomeno prima di iniziare ogni misura è necessario rimescolare il cristallo sfruttando un metodo termico; per questo viene portato ad un'alta temperatura (60°C) in cui tutti i cristalli liquidi della miscela si portano in fase isotropa ed il campione viene lasciato riposare a questa temperatura per qualche decina di minuti in modo da garantire il mescolamento del cristallo liquido. Il tempo di riposo utilizzato, dell'ordine di una decina di minuti, è stato stimato per via teorica. È stata presa infatti in considerazione la legge di Boltzmann [57], in quanto statisticamente qualsiasi molecola presente all'interno del liquido ha avuto il tempo necessario per trovarsi in qualsiasi punto del liquido stesso; è necessario precisare che nella fase isotropa il cristallo liquido può essere considerato come un liquido. Un'altra problematica incontrata durante le misure è dovuta al riallineamento del cristallo liquido nella struttura elicoidale in quanto in questa struttura, come si può vedere in figura

4.3, le molecole si orientano in modo obliquo; questo tipo di organizzazione è molto delicata ed è difficile riorientare il cristallo liquido in modo molto efficiente.

Ogni cambiamento di angolo del cristallo liquido può essere effettuato direttamente cambiando il campo elettrico o la temperatura ma ciò non ci garantisce che tutte le molecole del cristallo liquido si riorientino e si riorganizzino in modo richiesto. Per questo, per evitare questa problematica, prima di cambiare ogni volta la riorientazione delle molecole tutto il cristallo viene riportato in fase srotolata, portando ad un campo superiore rispetto a quello ricavato in teoria come visto nell'equazione 4.9.

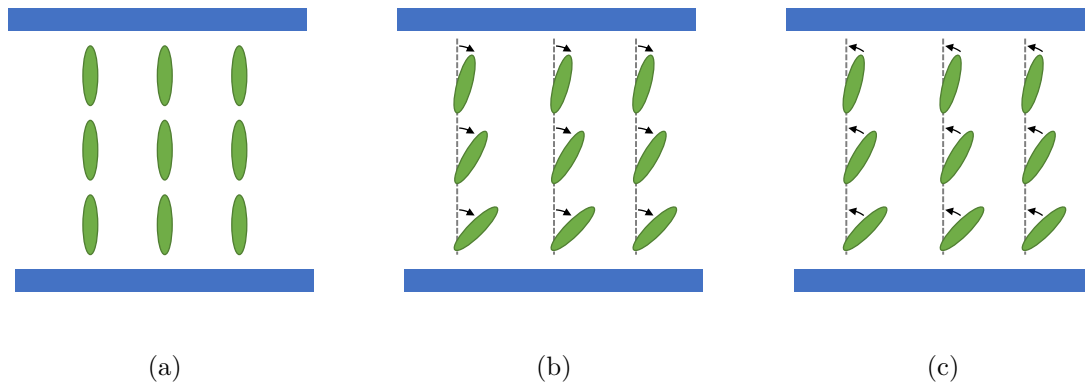


Figura 4.11: In queste tre figure inizialmente viene illustrata una vista laterale del cristallo liquido elicoide nelle diverse fasi (a) Cristallo liquido in fase srotolata (b) Cristallo liquido in cui si vuole ottenere l'aumento dell'angolo alfa (c) Cristallo liquido in cui si vuole ottenere la chiusura dell'angolo alfa.

Si è potuto notare il fatto che le molecole di cristallo liquido hanno più facilità ad aprirsi che richiudersi come visto in figura 4.3

Per quanto riguarda l'organizzazione della struttura del cristallo liquido, viste le costanti elastiche del materiale [2], si è potuto evincere che non aveva lo stesso grado di libertà di riorganizzazione a seconda che venisse aperto o chiuso l'angolo alfa come in figura 4.11b. Quando è necessario diminuire l'angolo come in figura 4.11c, in questo caso prima di ottenere l'angolo si preferisce passare in fase srotolata ed in seguito andare all'angolo desiderato; al contrario se si volesse diminuire l'angolo sarebbe sufficiente aumentare il campo elettrico direttamente senza passare dalla fase srotolata.

Durante le fasi di laboratorio per evitare problemi di riorganizzazione della struttura del cristallo liquido, le misure venivano sempre effettuate dal campo più alto verso il campo più basso e ad ogni misura il cristallo veniva riportato in fase srotolata.

4.11 Risultati e Discussione

I dati raccolti durante le prove sono composte da immagini fotografiche e da spettri elettromagnetici.

Come si può vedere in figura 4.12, è stato applicato un campo con profilo Gaussiano che ha permesso di ottenere un gradiente del campo elettrico che ci ha permesso di ottenere tutti i colori dello spettro, in contemporanea sullo stesso campione.

I primi dati raccolti, come si può vedere in figura 4.13, evidenziano il cambiamento dell'elica e l'angolo del cristallo liquido ed in relazione diretta il pitch del cristallo liquido. Sulla prima riga si nota la modifica del colore dal blu (con una tensione applicata sul campo di

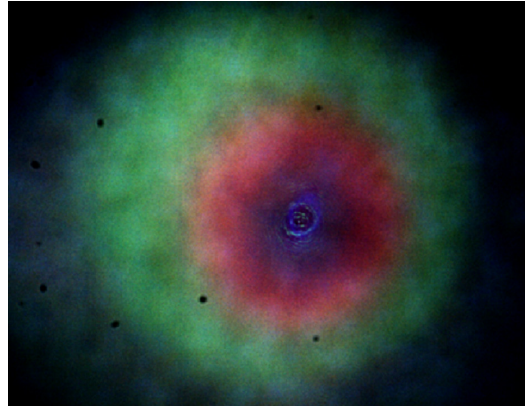


Figura 4.12: Foto effettuata al microscopio nelle condizioni di potenza ottica dove si possono ottenere tutte le lunghezze d'onda in riflessione.

1.6Vmicron) che corrisponde al pitch più stretto e quindi vengono riflesse le lunghezze d'onda più corte. Ad una tensione applicata superiore sembra non riflettere nulla ma in realtà riflette soltanto la luce ultravioletta che è non visibile all'occhio e alla telecamera ma viene evidenziata dallo spettrometro.

Come è visibile dalla figura, sotto è stato applicato un campo ottico fornito da un laser, in

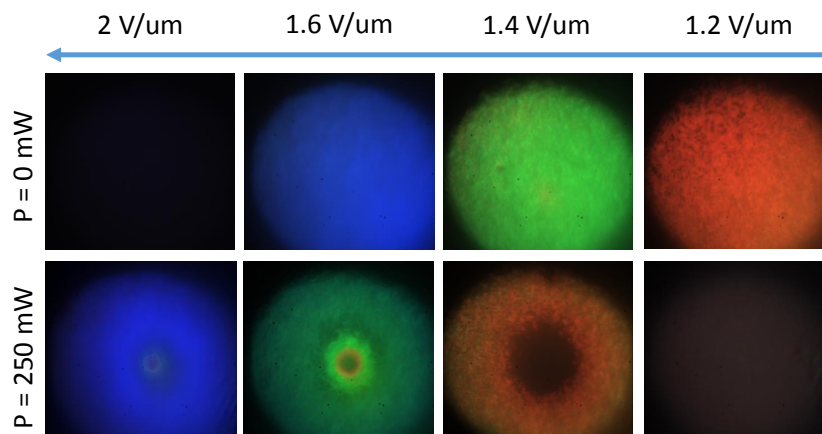


Figura 4.13: Nella figura viene riportata una mosaica di diverse immagini ricavate modificando i parametri di campo elettrico e campo ottico sul campione. Sulla riga in alto il campo ottico non è stato applicato mentre sulla riga in basso è stato applicato un campo di $P=250\text{mW}$.

questo caso di una potenza di 250mW che ha prodotto un riorientamento dell'angolo delle molecole effettuando per questo un offset verso l'alto delle tensioni per ottenere i singoli colori. Come si può vedere in figura, le immagini sono sfasate di una casella che corrisponde ad una tensione di 0.4V circa. Si può notare al centro della figura della seconda riga la presenza del laser in quanto in quella zona, avendo un fascio di tipo gaussiano, al centro viene concentrata maggiore energia e per effetto della distribuzione del campo si possono notare diversi colori che corrispondono per ogni campo elettrico applicato.

Sono state fatte prove cambiando la luce incidente ed abbiamo visto che la polarizzazione non influenzava il risultato. Questo ci ha confermato che nella prova la struttura Ch-OH non può essere indotta solo dal campo ottico, quindi la componente evanescente del campo

lungo l'asse dell'elica [42, 43] non influisce sull'angolo dell'elica.

Dal punto di vista matematico per dimostrare la presenza dell'effetto di riorientamento ottico, la misura può essere effettuata in modo semplice. In presenza di un campo ottico, secondo Eq. 4.9, la tensione critica necessaria per produrre lo srotolamento si può semplificare in questo modo:

$$V'_{NC} = \sqrt{V_{NC}^2 + \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} d^2 \frac{\epsilon_r^r I}{\epsilon_0 c n_{av}}} \quad (4.13)$$

dove utilizziamo il seguente rapporto tra campo ottico effettivo e l'intensità $A^2 = 2I/\epsilon_0 c n_{av}$ ($c n_{av}$ è l'indice medio di rifrazione del mezzo). Le misurazioni sono state eseguite su diverse potenze di pompa, monitorando come la tensione critica dipende dall'intensità della luce. La tensione critica è stata determinata al verificarsi di una fase scura tra i polarizzatori incrociati. I dati sono riportati in Fig. (4.16); è stato effettuato un fit utilizzando l'equazione Eq. 4.13. I dati sperimentali combaciano correttamente con la teoria. Il parametro di fitting B è definito dalla relazione $V'_{NC} = \sqrt{V^2 + BI}$ ha il valore $B = 3.6 \cdot 10^{-6} V^2 m^2 / W$ che è molto vicino al teorico uno $(\Delta\epsilon_{OPT}/\Delta\epsilon) (\epsilon_r^2/\epsilon_0 c n_{av}) d^2 = 2 \cdot 10^{-6} V^2 m^2 / W$ che sono stati ottenuti utilizzando i valori dei parametri del materiale di una miscela simile dove sono stati misurati ($\Delta\epsilon \cong 8, \epsilon_r = \epsilon_{\parallel} \cong 14, n_{av} \cong 1.6$). Secondo questo risultato, ci aspettiamo che a qualsiasi valore di campo statico che stabilizzi una struttura elicoidale, l'illuminazione della luce aumenti il passo, come dimostra il redshift del picco di Bragg. Per verificare questa ipotesi abbiamo misurato la lunghezza d'onda riflessa come funzione dell'intensità della luce, per un valore fissato dal campo statico. Quest'ultimo è stato mantenuto a $2.28 V/\mu m$, che corrisponde a lunghezza d'onda della riflessione imperturbata $\lambda_0 = 427 nm$. Risultati sono mostrati in Fig. 4.13, dove la linea continua è un fit con Eq. (4.12). Introducendo in parametro dell'intensità della luce, Eq. (4.15) diventa:

$$P = 2\pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \Delta\epsilon \left(E^2 - \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon}\right)} \frac{I}{\epsilon_0 c n_{av}}} \quad (4.14)$$

Lo spostamento della lunghezza d'onda riflessa osservato nella Fig. 4.13 è determinata dalla variazione del passo dovuto da $\Delta\lambda = n_{av} [P(I) - P(0)]$. Effettuando le sostituzioni sull'Eq. (8) in questa espressione si ottiene:

$$\Delta\lambda = n_{av} \left[2\pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \Delta\epsilon \left(E^2 - \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon}\right)} \frac{I}{\epsilon_0 c n_{av}}} - P(0) \right] \quad (4.15)$$

In seguito questa equazione è stata utilizzata per effettuare il fit dei dati come rappresentato nel grafico:

I dati sono in accordo con gli aspetti teorici trattati nell'equazione, dovuti ad un fit con errore basso. Dal parametro $A = 2\pi \sqrt{K_3/\epsilon_0 \bar{\epsilon}}$ possiamo stimare la costante elastica della curva della miscela usata: $K_3 \cong 0.6 pN$, che è in buon accordo con i valori che si trovano in miscele simili che mostrano la fase elicoidale obliqua a temperatura prossima alla transizione in fase nematica di twist-bend [42, 36], rafforzando così la nostra fiducia nella buona qualità del fit. Il parametro $(\Delta\epsilon_{OPT}/\Delta\epsilon) (1/\epsilon_0 c n_{av})$ risulta essere superiore a quello calcolato ma ancora in accordo con la teoria ($0.29 \cdot 10^2$ rispetto allo 0 calcolato. $19 \cdot 10^2 V^2/W$).

La Figura 4.15 mostra come il minimo e il massimo del campo critico in regime statico è necessario per osservare la colesterica-elicoidale, cioè, E'_{E*N} e E'_{EN} , che dipendono dall'intensità della luce. Entrambi aumentano della stessa quantità, i quali in accordo con Eq. (4.13) e (4.15), mostrano che la luce si sposta verso l'alto verso la condizione di campo statico e sono in grado di stabilizzare la struttura elicoidale, in un modo molto diverso dall'aumento di temperatura che è stato utilizzato per allargare notevolmente questa gamma di colori. Pertanto questi dati sono un'ulteriore prova della risposta spettrale controllata dalla luce.

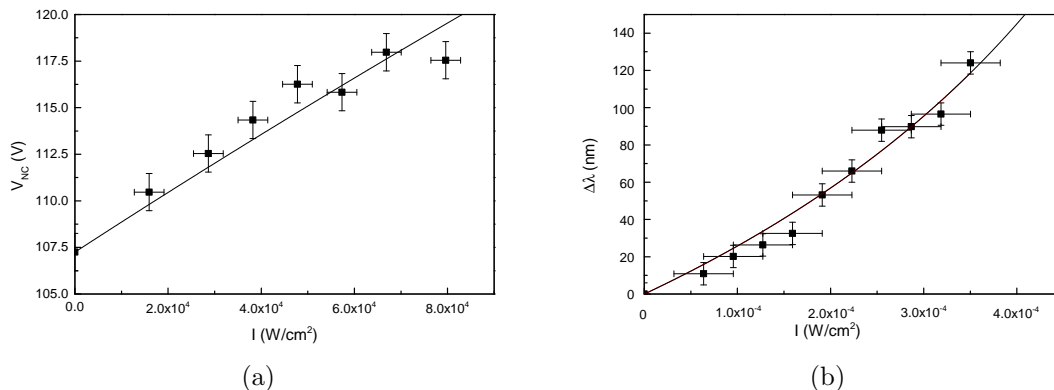


Figura 4.14: Tensione critica necessaria per lo srotolamento della struttura rispetto all'intensità della luce. La linea continua rappresenta il fit con l' Eq. (4.14). b) Variazione della lunghezza d'onda riflessa λ rispetto all'intensità della luce e migliore fit con Eq. (4.15). Nei dati raccolti in questo grafico è stato applicato campo elettrico esterno: $2.28 V/\mu m$.

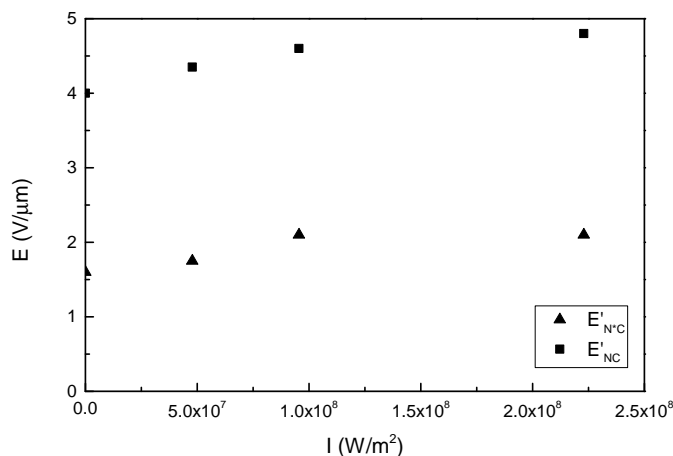


Figura 4.15: Campi statici critici minimi (triangoli pieni) e massimi (cerchi pieni) necessari per osservare la fase elicoidale, rispetto all'intensità della luce.

I primi risultati ottenuti che abbiamo elaborato, sono rappresentati dal grafico in seguito riportato. In questo grafico è stata studiata l'influenza del campo elettrico della temperatura sui cristalli liquidi nematici elicoidali.

Come si è visto precedentemente nella sezione (4.5), si può vedere che la zona nera sopra il grafico (4.15) è dovuta alla condizione di srotolamento del cristallo liquido a struttura elicoidale in quanto le misure sono state effettuate con polarizzatori incrociati. In questa situazione la luce viene estinta dai due polarizzatori incrociati e il cristallo liquido, avendo tutte le molecole in modo srotolato, non fa subire nessun riorientamento alla luce.

L'altra condizione in cui non c'è trasmissione di luce è la zona bassa nera del grafico in quanto in questa zona, vista la condizione di campo elettrico basso, il cristallo liquido torna in fase colesterica, dove si possono vedere sotto al microscopio degli stati di granulosità e zone marroncine, come si vedrà in seguito in figura 4.17.

Viste le osservazioni in precedenza, in relazione al campo ottico, abbiamo potuto confermare la situazione del riorientamento del cristallo liquido e la sua riflessione selettiva in armonia con la teoria di Bragg, come si può vedere in figura 4.13. Abbiamo dimostrato che la struttura Ch-OH può essere influenzata da un campo ottico ortogonale all'asse dell'elica. Abbiamo inoltre mostrato che la lunghezza d'onda della luce riflessa può essere sintonizzata da verde a IR cambiando la potenza della luce incidente, come visto nel grafico 4.15. L'effetto è dovuto alla coppia ottica applicata sulla direttrice molecolare dal fascio di luce, che è opposta a quella

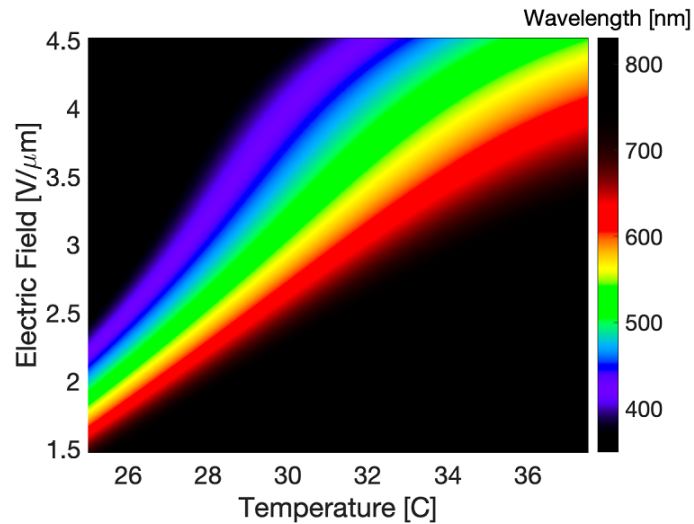


Figura 4.16: Rappresentazione grafica della variazione dei colori rispetto ai parametri di temperatura del campione e del campo applicato sul cristallo liquido. L'arcobaleno è stato ottenuto tramite l'interpolazione dei dati attraverso MATLAB.

della luce incidente causata dal campo statico, come dimostrato dalla misurazione di come l'intensità della luce incidente influisce sulla soglia effettiva di campo necessario per srotolare completamente l'elica e la lunghezza d'onda della riflessione selettiva di Bragg. Integrando la teoria di Meyer-de Gennes con l'effetto del campo ottico, dai risultati sperimentali si può concludere che abbiamo trovato una buona approssimazione della teoria.

4.12 Studio dei CL colesterici elicoidali di Trasmissione

Le prove preliminari effettuate in laboratorio sono state fatte sotto il microscopio ottico, in modalità trasmissione, in cui è stato aggiunto uno spettrometro sfruttando l'uscita dell'oculare.

Dai primi risultati ottenuti si è potuto evincere il fatto che la riorganizzazione della struttura elicoidale risultava funzionante e si poteva osservare il cambiamento di colore del campione, tra polarizzatori incrociati come in figura 4.17.

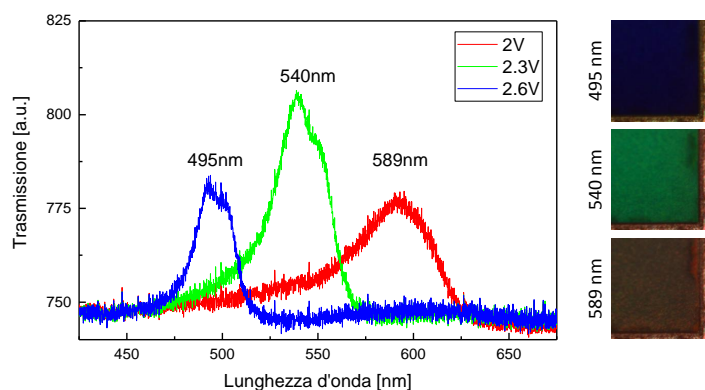


Figura 4.17: Rappresentazione dello spettro in trasmissione ottenuto con la configurazione del campione in modo lineare alla temperatura di 28 °C alle relative tensioni di 2.8V per 495 nm, 2.6V per 540 nm e 2.2V per 589 nm. Le foto di destra mostrano il campione, visto sotto microscopio, alle stesse condizioni di tensione con i polarizzatori incrociati corrispondenti alla configurazione lineare.

Da queste prove preliminari si è potuta confermare la presenza di relative coppie di temperatura e campo elettrico, come già visto nella sezione precedente 4.11.

Questi valori sono coincidenti con le prove già effettuate in riflessione e le stesse coppie sono state osservate (E.T.).

Dalle prove effettuate precedentemente in riflessione si è potuto evincere per ogni relativa coppia (E,T) una relativa lunghezza d'onda in riflessione, che in trasmissione ci risulta essere con la stessa lunghezza d'onda in quanto l'altezza del pitch è identica.

4.13 Apparato sperimentale per misure

L'apparato sperimentale che è stato progettato dovrà misurare la risposta spettrale del campione studiando i due parametri. In particolar modo, il nostro studio si concentra sulla variazione di tensione applicata al campione e sull'andamento rispetto alla temperatura del campione.

Per il mantenimento della temperatura del campione è stata utilizzata una cella di peltier, in quanto è necessaria una precisione di temperatura dell'ordine 0.1°C in un raggio di temperatura tra i 25 e i 40°C . Come controllore di temperatura è stato utilizzato un sistema retroazionato di tipo PID implementato per via software utilizzando LabVIEW.

In questa prova è stato misurato lo spettro di trasmissione del campione.

Per effettuare la misura di trasmissione luminosa è stata usata una sorgente luminosa che utilizza una lampada alogena; queste lampadine hanno lo spettro di emissione caratteristica che è rappresentato dall'emissione del corpo nero. La dispersione dello spettro luminoso in queste lampadine ad alogeno corrisponde alla temperatura relativa al valore della curva di Planck, tipicamente di 3500K ; questo rappresenta una problematica in quanto dallo spettro di emissione viene irraggiato la porzione di spettro delle lunghezze d'onda sotto ai 400 nm , ma allo stesso modo fornisce una grande quantità luce infrarossa.

La luce prodotta dalla sorgente luminosa viene raccolta all'interno di una fibra ottica di tipo multimodale.

Dalla fibra ottica, per accoppiare correttamente la luce che deve attraversare il campione per misurare la trasmissione sono state utilizzate delle ottiche da microscopio a causa della lunghezza focale molto corte, le quali permettevano di metterle in configurazione telescopica così da ingrandire il fascio per illuminare una zona del campione abbastanza grande dell'ordine del millimetro ed in modo tale da prendere una zona statistica sufficiente. Inoltre in questo stadio sono stati aggiunti prima della lente i relativi polarizzatori circolari o lineari secondo le prove effettuate.

Allo stesso modo dopo il campione, è stata raccolta la luce con un'ottica da microscopio in cui sono stati applicati anche dei polarizzatori secondo le necessità della prova per accogliere la luce all'interno di un'altra fibra ottica che porta la luce allo spettrometro.

Inoltre in quest'esperimento c'è stata la possibilità di inserire dei filtri polarizzatori prima e dopo il campione come riportato nella tabella della figura 4.18. Questo ci ha permesso di poter testare le diverse configurazioni del filtro come passa banda o notch. In questa prova è stato utilizzato lo spettrometro che funziona linearmente nello spettro della luce visibile dai 400 agli 800 nm ; questo è compatibile con la sorgente luminosa di una lampada alogena in quanto l'intervallo ricade nello spettro di sensibilità, poichè la sorgente ha una banda di emissione più larga dello spettrometro.

4.14 Campione

Il campione utilizzato in questa prova è stato lo stesso usato in precedenza per gli studi della riflessione come nella sezione 4.7. Inoltre è stato aggiunto lo studio del comportamento rispetto alla temperatura.

In figura è mostrata la dipendenza dalla temperatura al raggiungimento del tempo di equili-

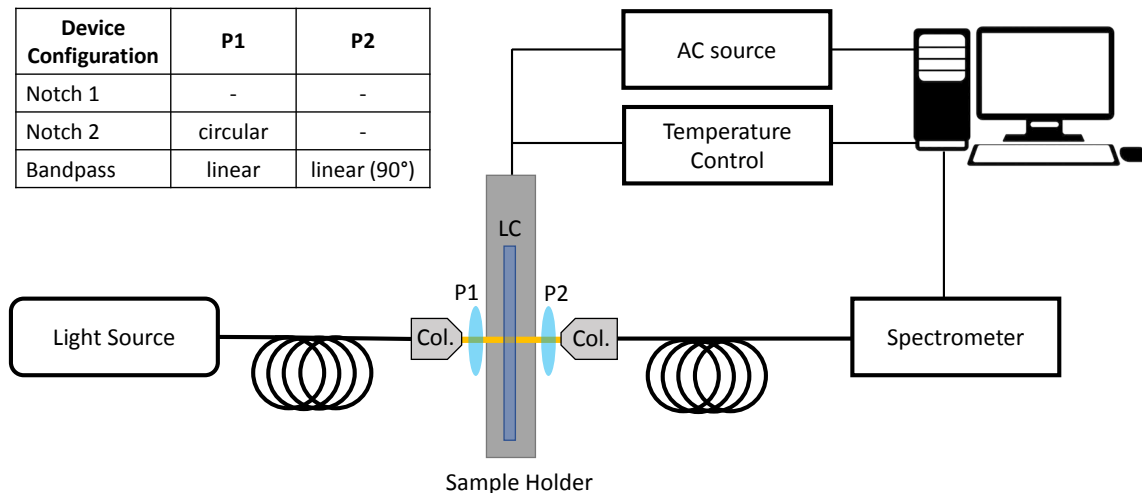


Figura 4.18: In questa figura viene illustrato l'apparato sperimentale utilizzato per le prove. Inoltre è presente la tabella delle diverse configurazioni dei polarizzatori utilizzati.

brio a $\lambda = 540$ nm. La figura 4.14 mostra l'intervallo di temperatura $T - T_{TB}$ che facilita la stima quando lo stato del cristallo liquido è omeotropico. A temperature inferiori a $T - T_{TB} = 3^\circ\text{C}$, la dinamica di equilibrio è lenta a causa dell'aumento della viscosità del materiale e della vicinanza della fase nematica del cristallo liquido, in fase chirale twist-bend [11, 25]. La larghezza di banda di riflessione $\Delta\lambda = \Delta n_{eff} P$, che viene misurata come l'intera larghezza a metà del massimo dei picchi, è riportata in Fig. 4.18 per tutti i filtri proposti ad entrambi i valori di temperatura T . Essa aumenta all'aumentare della lunghezza d'onda riflessa, cioè al diminuire del campo E . In altre parole, i picchi ristretti corrispondono a campi più alti, che vanno da 25 nm a $E = 2.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($\lambda = 465$ nm) a 46 nm a $E = 1.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($\lambda = 637$ nm) per $T = T_1$ e da 20 nm a $E = 2,6 \text{ V}/\text{m}$ ($\lambda = 465$ nm) a 36 nm a $E = 1.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($\lambda = 637$ nm) a $T = T_2$. Questo comportamento è dovuto alla diminuzione dell'angolo di inclinazione tra il direttore locale e il campo ad alti valori di E , che implica una modulazione più debole dell'indice di rifrazione e quindi una diminuzione della birifrangenza effettiva[46].

4.15 Analisi dei dati

I dati vengono raccolti durante la prova in modo real-time e sottoposti ad una prima analisi per il controllo del buon funzionamento della prova; questa analisi viene fatta in modo grossolano solo il buon svolgimento della prova. Allo stesso tempo, vengono registrati i dati per un'analisi più dettagliata che verrà eseguita in seguito.

La raccolta dati viene effettuata attraverso una scheda di acquisizione della National Instrument ed utilizzando il suo relativo software LabView. I dati della prova raccolti vengono immagazzinati all'interno di file con formato ASCII alfanumerico organizzati in tabelle; nella tabella vengono raccolte per ogni lunghezza d'onda la relativa ampiezza misurata.

La qualità dei dati raccolti è piuttosto mediocre, per questo si sono dovute effettuare delle rielaborazioni matematiche in seguito.

Tenendo conto del fatto che la sorgente luminosa presentasse uno spettro distorto, in particolar modo dovuto alle riflessioni interne del setup ottico, si è dovuto correggerla in seguito. Un altro aspetto di cui tener conto durante queste misure è il fatto che la sorgente luminosa è una lampada alogena e la sua distribuzione dello spettro è molto simile ad un corpo nero, poichè presenta uno spettro elettromagnetico povero a livello delle lunghezze d'onda intorno al blu (450nm). Da qui deriva la problematica del rumore delle misure effettuate in pross-

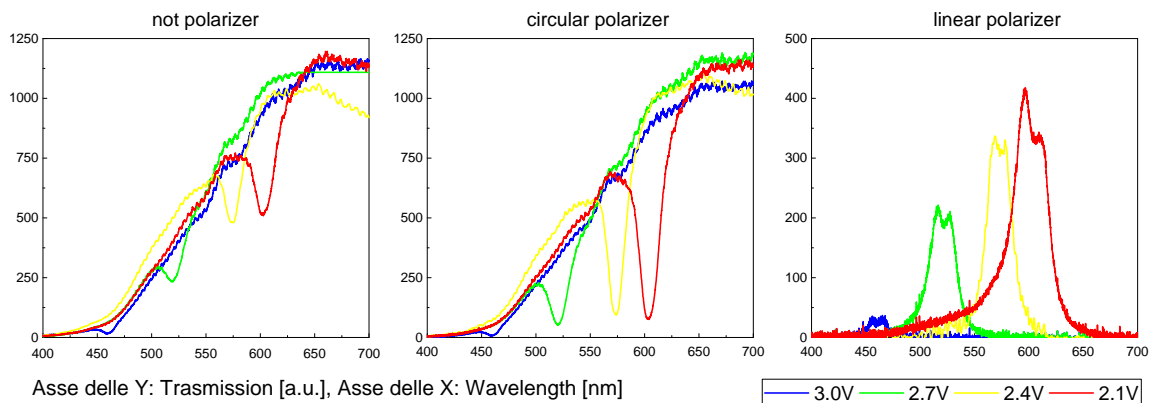


Figura 4.19: Rappresentazione dello spettro in trasmissione ottenuto con la configurazione del campione in modo lineare alla temperatura di 28 °C alle relative tensioni di 2.8V per 495 nm, 2.6V per 540 nm e 2.2V per 589 nm. Le foto di destra mostrano il campione, visto sotto microscopio, alle stesse condizioni di tensione con polarizzatori incrociati corrispondenti alla configurazione lineare.

mità del blu/verde.

Un altro aspetto problematico delle misure è il ripple che è dovuto al campione vero e proprio in quanto essendo una cella è soggetto al fenomeno della riflessione interna poichè le pareti interne della cella sono perfettamente parallele.

Possiamo notare dai grafici il fatto che i picchi dovuti ai filtri hanno una larghezza spettrale più ampia di un semplice filtro notch; in particolar modo nella configurazione a polarizzazione lineare si evince una larghezza quasi di 50nm contro i 10-20nm di solito considerati per dei filtri notch; questo è dovuto al fatto che normalmente per ottenere dei filtri notch è necessario raccogliere un solo modo della luce ma nel setup sperimentale sono stati raccolti diversi modi dovuti a problemi di accoppiamento delle lenti in fibra ottica. La raccolta di diversi modi ne evince un allargamento della banda del filtro in quanto alcune lunghezze d'onda che dovrebbero essere riflesse dal cristallo liquido sono riuscite comunque a passare attraverso il filtro in quanto riflessioni secondarie.

I dati precedentemente ottenuti hanno dovuto subire un'elaborazione che è stata effettuata tramite Python in particolar modo con la libreria NumPy. La prima elaborazione che è stata effettuata è la pulizia del rumore di fondo facendo una media di diversi spettri per abbassare il rumore statistico. In seguito la prima correzione matematica è stata la normalizzazione in quanto ci ha permesso di passare da un'ampiezza all'incirca di 1500 mV ad un range di valori da 0 a 1 così da avere tutti spettri normalizzati tra loro e poter valutare l'efficienza facilmente dai filtri.

La problematica principale è la distorsione causata dalla sorgente luminosa come si può vedere in figura 5.10, dove l'andamento generale dei grafici segue l'andamento della sorgente luminosa che si può idealmente identificare come un corpo nero, come in figura .

L'operazione che è stata effettuata è una correzione delle ampiezze utilizzando uno spettro di corpo nero ottenuto tramite il fit della sorgente luminosa: nello specifico è stata ricavata la temperatura equivalente della lampada ed è stato ottenuto uno spettro del corpo nero utilizzando questa funzione:

$$B_\nu(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (4.16)$$

Da questa funzione si è ottenuto lo spettro di una lampada ideale; inoltre è stato valutato se l'influenza delle linee di spettro dovute al materiale della lampadina avessero un'influenza

o quanto errore introducessero. Dalla letteratura si è potuto evincere che tale contributo fossero ininfluenti[9, 58].

Da queste considerazioni effettuate si è potuto correggere ed ottenere lo spettro di trasmissione in modo interpretabile come in figura 4.16.

Inoltre si è effettuato un trattamento diverso a seconda delle diverse lunghezze d'onda dei filtri ottenuti. Il filtro blu quello ottenuto ad una tensione di 3V come si può vedere in figura 4.16 ha un'ampiezza molto bassa: perciò quando è stata effettuata questa operazione al primo tentativo si è visto che il rumore di fondo era amplificato in modo ben maggiore rispetto agli altri filtri di lunghezza d'onda maggiore. Per questo si è deciso di aumentare il numero di medie durante le misure.

Per decidere il numero di medie è stato valutato il rumore e l'ampiezza del segnale voluto, nello specifico per il filtro blu sono state fatte più di un centinaio di misure per effettuare la media a differenza di solo di una ventina di misure effettuate per il filtro rosso.

4.16 Discussione dei risultati

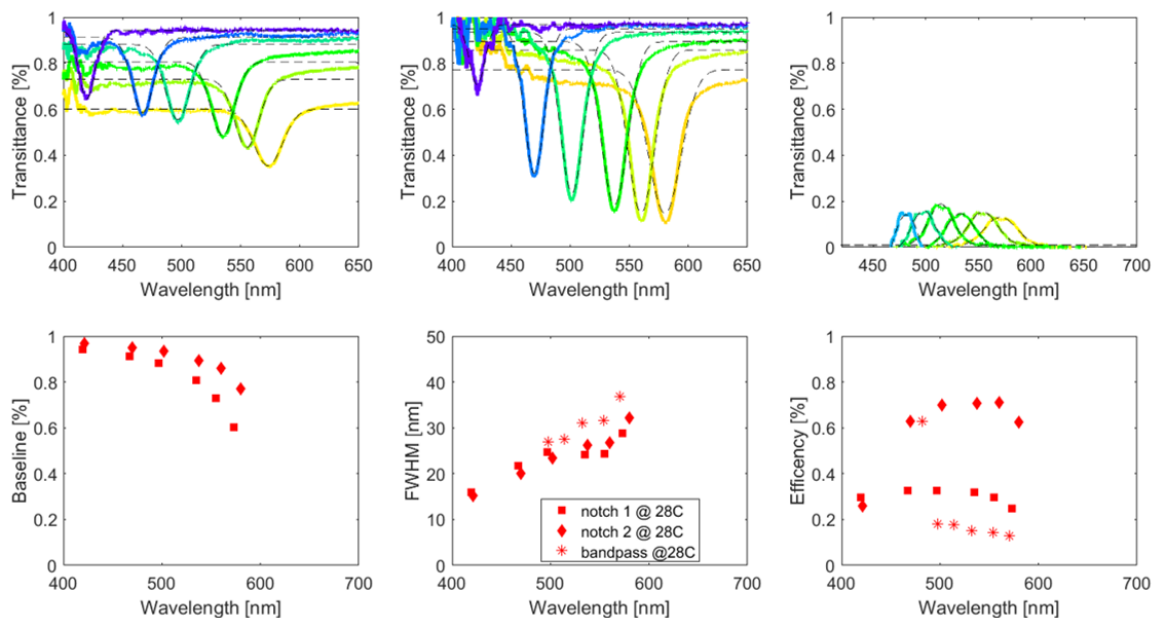


Figura 4.20: Risultati della prova di trasmissione del cristallo liquido effettuata alla temperatura di 28°C, i grafici si possono vedere per esteso in figura 4.22

Come si può notare dai grafici e dalla teoria che è stata fatta precedentemente, si può notare il funzionamento come aspettato. In questa prova di laboratorio per effettuare il cambiamento di pitch del cristallo liquido si è preferito modificare il campo elettrico tenendo stabile la temperatura.

Uno degli aspetti di cui tener conto è la banda passante del filtro; è stato effettuato un fit dei dati con una funzione gaussiana e come si può notare per estrarre il valore FWHM (valore di metà altezza della gaussiana) si è potuto evincere che a lunghezze d'onda basse (400nm) ha una larghezza di banda più stretta ed all'aumentare della lunghezza d'onda del filtro, aumentando il campo, mano a mano si ottiene una larghezza di banda molto più larga.

Per considerare l'efficienza del filtro è necessario tener conto dell'aspetto della trasmissione (efficienza) e il livello della baseline.

Nelle nostre prove abbiamo visto una diminuzione della baseline all'aumentare della lunghezza d'onda: ciò è dovuto ad un aumento della opacità in quanto il campione diventa molto più disordinato; questo fenomeno è già stato osservato al microscopio come in figura (4.17)

alla lunghezza d'onda di 589nm e con un campo elettrico di $2.2V/\mu m$. Il disordine della struttura è dovuto ad un campo elettrico basso che si utilizza nello specifico per ottenere queste lunghezze d'onda, all'incirca intorno al rosso. Questa condizione di opacità potrebbe arrivare come già visto precedentemente in letteratura ad uno stato colesterico[3].

Un altro aspetto importante di cui tener conto soprattutto nella vista di costruire dispositivi ottici è la larghezza di banda. Un aspetto di cui tener conto è l'aumento della larghezza di banda con l'aumento del campo elettrico. Questo fenomeno si suppone sia dovuto alla riorganizzazione delle molecole del cristallo liquido elicoide in cui le molecole sono organizzate orizzontalmente rispetto al piano al limite dello srotolamento della molecola che rende difficoltosa l'organizzazione in modo omogeneo e ha una tendenza ad allargare la larghezza di banda.

4.17 Switch ottico per laser

In una seconda fase del lavoro si è voluto valutare l'efficienza del filtro per un'applicazione di uno switch ottico utilizzato per delle sorgenti laser.

Questa ulteriore prova serve a confermare la qualità degli switch in quanto della sorgente laser può essere facilmente controllata la potenza d'uscita e anche a lunghezze d'onda piccole come il blu possono essere ottenute delle potenze sufficienti per valutare l'efficienza del filtro; si può valutare in figura 4.18 come le tre sorgenti laser all'uscita della fibra ottica abbiano uguale ampiezza indipendentemente dalla loro lunghezza d'onda.

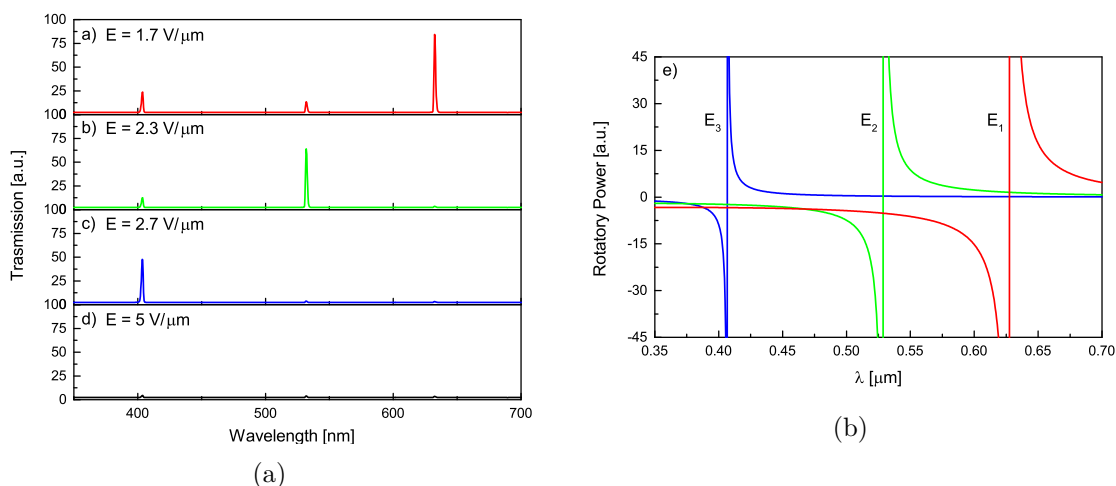


Figura 4.21: Interruttore ottico basato sulla sintonizzazione elettrica del passo ChOH. La lunghezza d'onda trasmessa passa dal rosso (633 nm, a), al verde (532 nm, b) al blu (405 nm, c), variando il valore di E da 1,9 a $2,7 V/\mu m$. Lo spettro piatto (d) è stato ottenuto a $E = 5 V/\mu m$. e) simulazione dello spettro della potenza rotatoria di un composto simile per diversi valori di E ($E_3 > E_2 > E_1$). E' evidente l'asimmetria delle curve mantenendo valori diversi da zero per la lunghezza d'onda al di sotto della risonanza di Bragg.

A questo scopo, la sorgente di luce bianca è stata sostituita da tre laser a diverse lunghezze d'onda ($\lambda = 633$ nm, $\lambda = 532$ nm e $\lambda = 405$ nm) e potenza uguale, che sono stati accoppiati nella stessa fibra ottica. A seconda del campo elettrico applicato, il passo P del ChOH può essere variato in modo da corrispondere ad una delle tre lunghezze d'onda alla volta. Questo permette di commutare la lunghezza d'onda trasmessa dal rosso ($\lambda = 633$ nm, $E = 1.7 V/\mu m$, Fig. 4.21a), al verde ($\lambda = 532$ nm, $E = 2,3 V/\mu m$, Fig. 4.21b) e poi al violetto ($\lambda = 405$ nm, $E = 2.7 V/\mu m$, Fig. 4.21b). Se il campo elettrico viene aumentato a $5 V/\mu m$, il ChOH è completamente srotolato e si comporta come una cella omeotropica nematica [59]. La luce che viaggia attraverso la cella nematica omeotropica mantiene la sua polarizzazione

e nessun segnale viene trasmesso dal secondo polarizzatore. Il corrispondente spettro di trasmissione piatto osservato per $E = V/\mu m$ è mostrato in Fig. 4.21.

Con il metodo numerico, come visto in figura 4.21. , si vuole ottenere prima $\Theta(E)$ e $P(E)$ secondo le espressioni riportate in rif.[6]; poi, le si vuole utilizzare per ottenere n_{eff} e λ_B ed infine ottenere la potenza rotatoria mantenendo l'espressione valida per il colesterico convenzionale, [60] modificata per tener conto dell'ordine elicoidale: sostituendo n_e con n_{eff} , utilizzando:

$$\rho_{ChOH} = \frac{\pi P (n_{eff}^2 - n_0^2)^2}{8\lambda_0^2 (n_{eff}^2 - n_0^2) (1 - \lambda_0^2/\lambda_B^2)} \quad (4.17)$$

dove \bar{n}_{eff} è stato introdotto sopra, e λ_0 è la lunghezza d'onda della luce incidente nel vuoto. Osserviamo che il massimo della riflessione di Bragg $\lambda_B = \bar{n}_{eff}P$ dipende da E a causa della dipendenza del campo sia del passo $P(E)$ [42, 43] che dell'indice di rifrazione medio effettivo \bar{n}_{eff} , che dipende dal campo attraverso n_{eff} in funzione di $\theta(E)$ [46, 59, 45, 43]. Il calcolo evidenzia che ρ diminuisce rapidamente a zero per lunghezze d'onda superiori a λ_B , mentre mantiene un valore negativo non zero lontano dalla risonanza per lunghezze d'onda brevi, tenendo conto dei picchi di trasmissione che appaiono solo sul lato sinistro della risonanza.

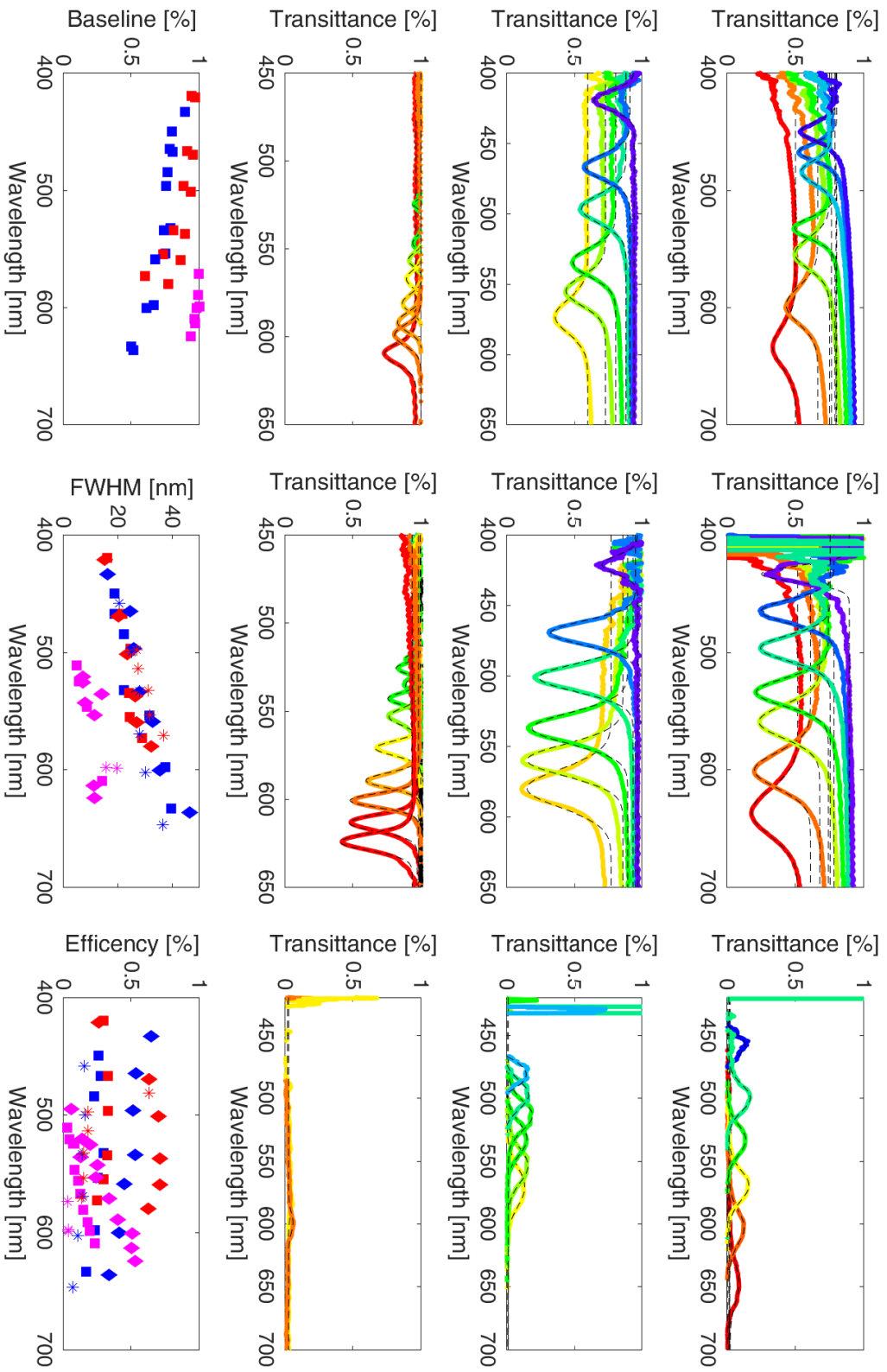


Figura 4.22: In questo insieme di grafici sono rappresentati nella prima colonna il notch 1, notch 2 nella seconda e passabanda nella terza. Queste configurazioni vengono riportate come in figura 4.18. Ogni riga del grafico rappresenta una temperatura di misura diversa, nello specifico: prima riga 25°C, seconda riga 28°C e terza riga 35°C

Capitolo 5

Electrowetting

Il fenomeno di electrowetting consiste nella modifica delle proprietà di bagnabilità di una superficie generalmente idrofoba con l'applicazione di una tensione elettrica tra un liquido e un solido entrambi conduttivi, come descritto in letteratura[61, 62].

Questo fenomeno consiste nella formazione di una goccia deposta su una superficie in cui è stato messo uno strato isolante che forma una capacità elettrica, che modificando il bilancio energetico ne determina la forma, cosicchè può essere deformata o spostata sulla superficie.

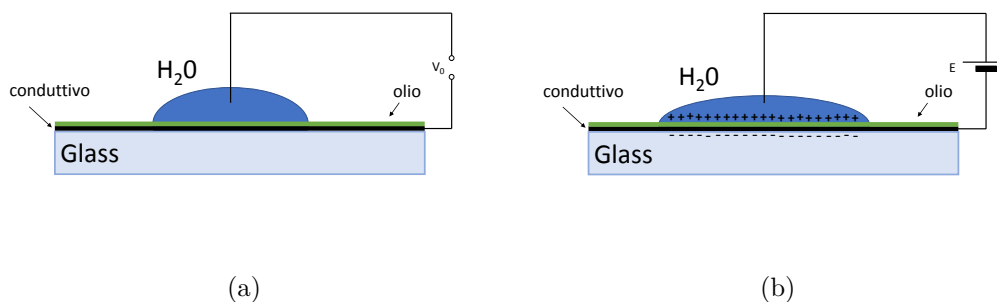


Figura 5.1: In questa figura viene illustrato un esperimento classico di electrowetting [61] (a) La goccia rimane a riposo nella situazione di assenza di un potenziale elettrico (b) La goccia si espande quando viene applicato un campo elettrico

Il fenomeno di electrowetting è stato illustrato nella sua forma più semplice in figura 5.1. Nella figura viene rappresentata una goccia di liquido di colore blu che è stata posta sopra una superficie idrofoba; tale goccia, come si può vedere, forma un angolo di contatto tipico sulla superficie dovuto alla idrofobicità della superficie stessa. La superficie viene composta da due strati: quello più superficiale in verde è formato da una sostanza idrofobica; lo strato sottostante è rappresentato in nero ed è costituito da un materiale conduttivo trasparente tipicamente ITO.

Dall'interazione tra la superficie e il liquido si formano delle goccioline di liquido in quanto la bagnabilità non è totale e per questo il liquido non si espande su tutta la superficie. La capacità dielettrica si forma in quanto la disposizione fisica del dispositivo è simile ad un condensatore come si può vedere in figura 5.1b. La prima armatura è formata dalla goccia di liquido conduttivo, la seconda armatura è formata dallo strato conduttivo depositato sopra il vetro che nella maggior parte dei casi è rappresentato da ITO in quanto è un ossido trasparente conduttore.

Le gocce utilizzate durante le prove sono dell'ordine sub millimetrico. La maggior parte delle pubblicazioni a riferimento di questo argomento si occupano di gocce di dimensioni dell'ordine 100 μm a 1 mm[63]. Le gocce con questi diametri rappresentano un volume

tipico nell'intorno di un μl fino a dei volumi di centinaia di microlitri.

Dalla scala di grandezza delle gocce di liquido la tensione superficiale e le capacità elettrica creano un'energia proporzionale alla superficie della goccia, in quanto le dimensioni delle gocce diventano insufficienti in confronto al peso che è proporzionale al volume della goccia. Fisicamente si può dire che il numero di d'Eötvös è più piccolo di 1, il che significa che il peso diventa ininfluenza rispetto alle forze capillari in gioco.

L'obiettivo di questa ricerca è la prova dell'interazione tra il Niobato di Litio che crea delle cariche elettriche, e quindi un campo elettrico, e analizzare se il comportamento di queste cariche elettriche può sostituire l'alimentazione esterna, come in figura 5.1, che viene applicata al liquido nella prova di electrowetting classica.

Da precedenti studi effettuati si è potuto notare[9] che irraggiando con un laser una superfi-

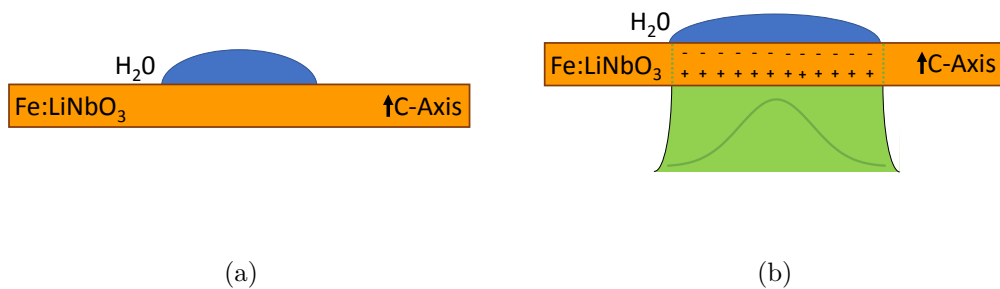


Figura 5.2: Vista trasversale del campione (a) La goccia rimane a riposo nella situazione di assenza di luce laser. (b) La goccia si espande quando si vengono a formare delle cariche elettriche nel substrato di Niobato di Litio.

cie di Niobato di Litio drogato con ferro si producevano un certo numero di cariche elettriche, come in figura 5.2; la tensione di queste cariche è allo stesso modo di quella fornita da una sorgente esterna e come si è potuto vedere in seguito queste cariche riuscivano a deformare l'angolo di contatto di una goccia di cristallo liquido.

5.1 Angolo di contatto

Si consideri ora una quantità di liquido a contatto con una superficie solida (Figura 5.3). Nella maggior parte dei casi il liquido non bagnerà completamente il solido, ma assumerà la forma di una goccia con un ben definito angolo di contatto. Il valore dell'angolo di contatto, indicato con θ_0 , dipende esclusivamente dalle energie superficiali tra le fasi in gioco: l'energia superficiale libera del liquido, l'energia superficiale libera del solido e l'energia interfacciale tra liquido e solido.

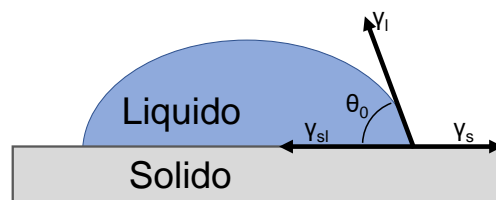


Figura 5.3: Il valore dell'angolo di contatto assunto da una goccia di liquido su una superficie solida è il risultato dell'equilibrio tra le tensioni superficiali in gioco.

Come in figura, si consideri la linea ideale che separa le tre fasi, detta anche linea tripla. Per quanto detto in precedenza, su ogni tratto infinitesimo di questa linea agiranno tre diverse forze, o tensioni superficiali, che dovranno annullarsi in situazione di equilibrio:

$$\gamma_s - \gamma_{Is} - \gamma_l \cdot \cos[\theta_0] = 0 \quad (5.1)$$

dove i pedici s, l e Is significano rispettivamente solido, liquido e liquido-solido. La 5.1 prende il nome di equazione di Young[64]. Da essa si può facilmente ricavare il valore dell'angolo di contatto in funzione delle energie superficiali:

$$\cos[\theta_0] = \frac{\gamma_s - \gamma_{Is}}{\gamma_l} \quad (5.2)$$

L'angolo di contatto è un utile indice per caratterizzare la bagnabilità di una superficie (Figura 5.3). In generale se un liquido su di una superficie dà origine ad un angolo di contatto minore di 90° si afferma che la superficie è bagnabile dal liquido, in caso contrario è detta non bagnabile. Se il liquido in esame è l'acqua, si parla rispettivamente di superficie idrofilica o idrofobica.

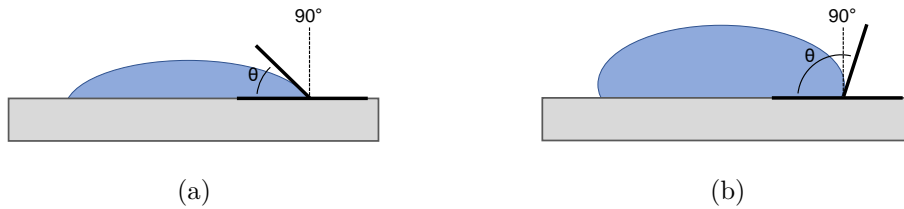


Figura 5.4: L'angolo di contatto è indice di bagnabilità di una superficie. Se la sostanza è acqua, la superficie è detta idrofobica quando da origine ad angolo di contatto maggiore di 90° ; in caso contrario è detta idrofilica.

5.2 Principi di funzionamento

Quando viene applicata una tensione tra una fase liquida e una solida o tra due liquidi immiscibili, le cariche (libere e/o dipolari) si ridistribuiscono, variando l'energia superficiale alle interfacce. Nel caso di una superficie metallica direttamente a contatto con una soluzione elettrolitica, possono essere applicate tensioni di alcuni decimi di volt senza che scorra corrente attraverso le superfici di separazione. Si vengono, di fatto, a creare due strati di carica, uno su ogni lato dell'interfaccia, avente segno opposto (Electric Double Layer, EDL).

La presenza di carica netta abbassa la tensione superficiale, perché la repulsione tra cariche dello stesso tipo diminuisce il lavoro da compiere per espandere la superficie. Si consideri a titolo di esempio una goccia di soluzione elettrolitica deposta su di un elettrodo metallico (Figura 5.5). La variazione infinitesima di energia superficiale solido-liquido può essere scritta con la seguente relazione:

$$d\gamma_{sl} = -\sigma_{sl} \cdot dV \quad (5.3)$$

Dove $\sigma_{sl} = \sigma_{sl}(V)$ è una densità di carica che caratterizza l'EDL. La dipendenza di σ_{sl} dalla tensione si ricava integrando l'equazione 5.3: ciò in generale richiede la conoscenza della dipendenza della distribuzione di carica superficiale dalla tensione applicata.

Si introdurrà ora un'approssimazione che semplifica il problema. Ipotizzando che le cariche contrapposte del doppio strato si trovino ad una distanza d_{edl} fissa, all'EDL sarà associata una capacità per unità di area costante, pari a:

$$C_{edl} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_l}{d_{edl}} \quad (5.4)$$

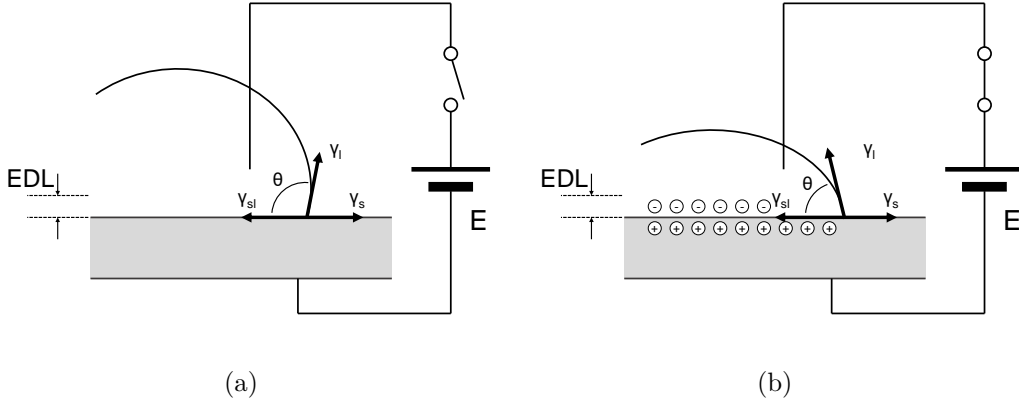


Figura 5.5: Fenomeno di electrowetting. Anche in assenza di tensione applicata (a) ci sono cariche distribuite all'interfaccia elettrodo-elettrolita, formanti un doppio strato di carica (EDL). Applicando una tensione (b) varia la densità di carica e di conseguenza anche l'energia superficiale e l'angolo di contatto.

dove ε_l è la costante dielettrica del liquido.

Utilizzando questo risultato unito alla (5.3) si ottiene:

$$\gamma_{sl}(V) = \gamma_{sl,0} - \int_{V_0}^V \sigma_{sl} d\bar{V} = \gamma_{sl,0} - \int_{V_0}^V C_{edl} \cdot \bar{V} d\bar{V} = \gamma_{sl,0} - \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_l}{2d_{edl}} (V - V_0)^2 \quad (5.5)$$

dove $\gamma_{sl,0}$ è l'energia superficiale dovuta al solo contributo chimico ed è considerata indipendente dalla tensione applicata. V_0 è il potenziale che corrisponde alla tensione di carica nulla; spesso, infatti, si viene a creare spontaneamente un doppio strato di carica nel momento in cui si origina la superficie: la tensione da applicare per annullare questa carica è appunto V_0 .

E' possibile ora ricavare il valore dell'angolo di contatto in funzione della tensione, utilizzando l'equazione (5.4) unita alla relazione di Young:

$$\cos[\Theta] = \cos[\Theta_0] + \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_l}{2d_{edl} \cdot \gamma_l} (V - V_0)^2 \quad (5.6)$$

Se il liquido considerato è l'acqua, si ha $\varepsilon_l = 80$ e $\gamma_{lv} = 0.072 \text{ J/m}^2$ (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$); un valore sperimentale tipico per d_{edl} è 2 nm . Se si utilizzano questi valori per calcolare il rapporto adimensionale nell'equazione 5.6 si ottiene un valore dell'ordine di grandezza dell'unità: l'angolo di contatto di conseguenza diminuisce molto velocemente all'aumentare della tensione applicata. In realtà la 5.6 è valida finché non iniziano ad innescarsi fenomeni elettrolitici; tipicamente ciò avviene a tensioni di poche centinaia di millivolt.

5.3 Apparato sperimentale per misure di electrowetting

Viene illustrato l'apparato sperimentale utilizzato per effettuare misure di electrowetting. In particolar modo le misure di nostro interesse sono quelle dell'angolo di contatto del cristallo liquido LC con il substrato di Niobato di Litio.

Per quest'apparato sperimentale viene utilizzata una fotocamera reflex Canon D750 con un obiettivo a focale fissa con ottime funzionalità macro Canon EF 100mm f/2.8L Macro IS USM che forniscono la vista frontale della goccia.

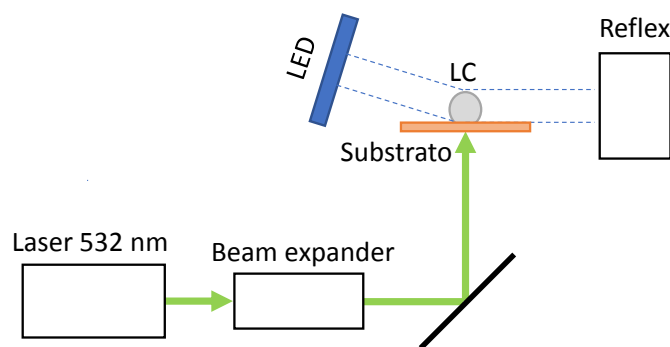


Figura 5.6: Schema dell'apparato sperimentale visto di lato, simile a come già visto in letteratura [65]

L'illuminazione è stata fornita da una luce LED culminata posta in riflessione rispetto alla fotocamera.

Occorre inoltre precisare che si è scelta un'ottica di tipo macro. Questa scelta si è resa necessaria per ottenere delle immagini a fuoco in quanto lo spazio tra il campione e il sensore della fotocamera risulta sotto i 30 cm.

L'illuminazione impiegata per puntare le cariche all'interno del substrato di Niobato di Litio viene effettuata tramite un laser con lunghezza d'onda 532 nm (verde) da sotto. Attraverso un gioco di lenti e un beam expander è stato il diametro del fascio che poteva variare da un minimo 1mm a 3mm. Il beam expander è stato scelto in quanto permetteva di mantenere la qualità spaziale in modo da ottenere un fascio di tipo gaussiana.

Nel setup sperimentale per ottenere le micro gocce di liquido sul substrato dell'ordine 1-0.5 μl è necessario utilizzare micro siringhe. La scelta delle siringhe ad insulina si è resa necessaria in quanto permette di dosare piccole quantità dell'ordine di 0.5 μl , in quanto una siringa ad insulina per bambini ha una capacità di 0.5 ml divisa in 100 unità, quindi una unità corrisponde 0.5 μl .

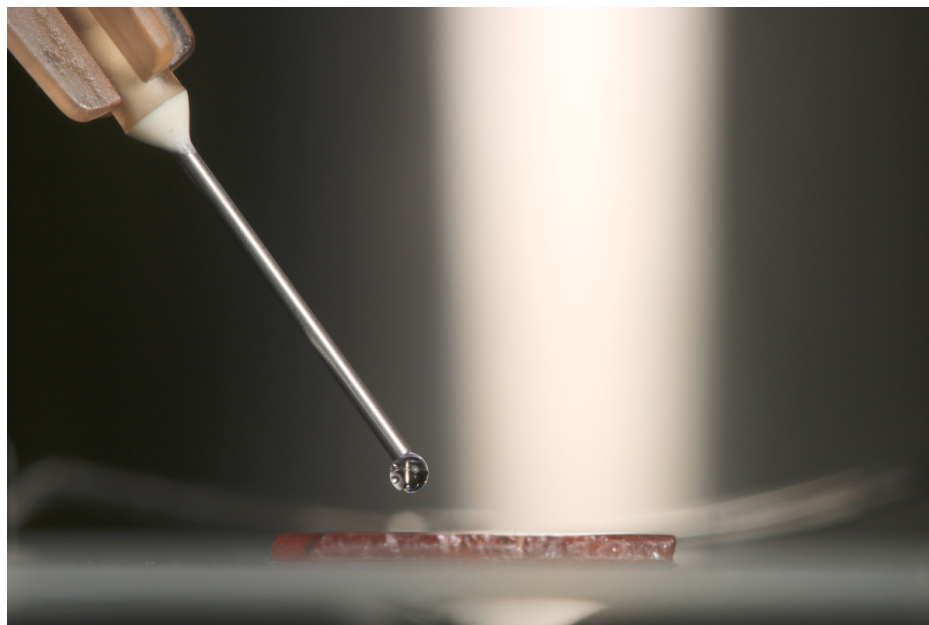


Figura 5.7: Foto dalla punta dell'ago ad insulina con una goccia di cristallo liquido.

Un altro aspetto importante delle siringhe ad insulina è la dimensione dell'ago, della mi-

sura G33 (diametro esterno 0.24mm), che dopo essere stato tagliato ha permesso di ottenere gocce di liquido in modo molto regolare. L'utilizzo di questo ago tagliato ci ha permesso di ottenere delle gocce con un volume perfettamente controllato e con dimensioni regolari in quanto, come si può vedere nella foto, la tensione superficiale del cristallo liquido o dell'acqua permette di ottenere una goccia perfettamente sferica.

5.4 Trattamento di superficie

Nelle prove di electrowetting uno degli aspetti importanti è il trattamento di superficie, in quanto questo influenza l'angolo di contatto.

Sui substrati è possibile effettuare diversi tipi di trattamenti superficiali, applicando film sottili o all'occorrenza nessun trattamento, solo una semplice pulizia che in alcuni casi è sufficiente.

In questo lavoro è stato utilizzato un film di olio siliconato.

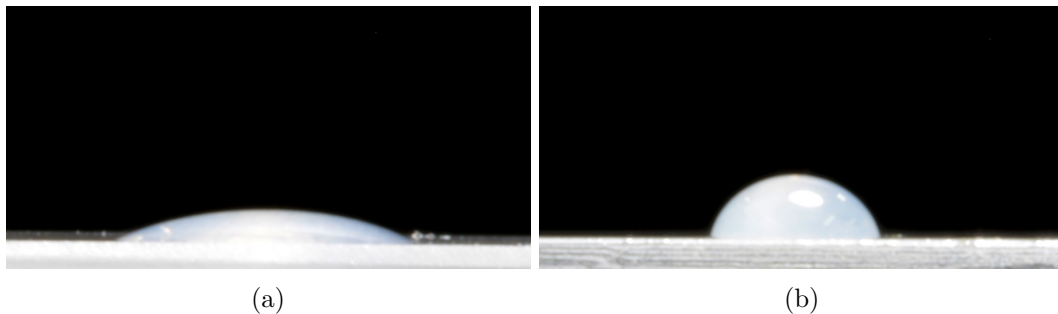


Figura 5.8: Nelle immagini vengono rappresentati diversi angoli di contatto con diversi trattamenti di superficie. (a) Goccia di cristallo liquido E7 senza nessun trattamento di superficie. (b) E7 con trattamento di superficie di PTFE

Il trattamento di superficie deve essere correlato al tipo di cristallo liquido utilizzato per massimizzare l'angolo di contatto; per il cristallo liquido DSCG abbiamo utilizzato uno strato sottile di olio siliconico, in quanto il cristallo liquido a base acquosa viene respinto dall'olio. In quanto questo cristallo liquido è contenuto in soluzione acquosa, nella fattispecie dal 4% al 14%, come si può vedere in figura 5.14, si usa l'effetto di coalescenza che consiste nella non miscibilità dell'acqua nell'olio. Per questo fenomeno, aumenta in modo l'angolo di contatto.

Per la deposizione dell'olio siliconico sul campione di Niobato di Litio è stata usata la tecnica dello spin-coating. Questo ci ha permesso di poter controllare lo spessore del film in modo molto accurato, andando a controllare le velocità dei giri dello spin-coating[66]. Per effettuare la deposizione dell'olio si è iniziato con una velocità dell'ordine di 100 RPM per deporre un primo strato sottile in modo omogeneo sulla superficie. In seguito, per ottenere il film sottile si è dovuta utilizzare una velocità di 3000 RPM per 30 secondi che ci ha permesso di ottenere un film di $20\mu\text{m}$ di spessore. Prima di effettuare le deposizioni di film sottili di olio, si è resa necessaria la pulizia della superficie del substrato; in particolar modo era necessario eliminare i residui di tipo organico come l'olio precedentemente usato, per questo è stata utilizzata una soluzione piranha (la procedura è descritta nella sezione 7.5). Con questo trattamento di superficie del substrato, con DSCG sono stati ottenuti buoni risultati come illustrato in figura 5.13.

In seguito, quando sono stati utilizzati i cristalli liquidi di tipo termotropici o di tipo ferro-elettrico, è stato necessario utilizzare un trattamento più complesso. Come si può vedere in figura 5.8, il trattamento di PTFE [67, 68] influenza moltissimo l'angolo di contatto; infatti

siamo passati da un angolo di circa 30°C ad un angolo di 85°C , nello specifico si è quindi duplicato l'angolo di contatto.

Per il trattamento della realizzazione di un film di tipo fluoridrico è necessario utilizzare tecniche di fotolitografia e sistemi di controllo di atmosfera.

Il film utilizzato è realizzato con un film polimerico composto da una miscela di un polimero 95% e dal suo fotoiniziatore irgacure 651. Per realizzare il film è stato necessario trovare un polimero con le seguenti caratteristiche: l'ottimizzazione dell'angolo di contatto, la tenuta in temperatura in quanto i cristalli liquidi ferromematici hanno questa fase in un range di temperatura dell'ordine di $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ [69] che verrà illustrato più precisamente nella sezione 5.9, la possibilità di essere depositato in film sottili e la compatibilità con la superficie del Niobato di Litio.

L'aspetto della temperatura è necessario in quanto il cristallo liquido R734 ha la necessità per entrare in fase nematica di essere scaldato fino alla temperatura di transizione di 200°C ed in seguito essere raffreddato fino a 130°C nella sua fase nematica.

I due aspetti meccanici cioè la realizzazione di un film sottile in quanto necessario per il fatto di non limitare l'influenza delle cariche elettriche prodotte nel Niobato di Litio, come si può vedere in figura 5.4a, e la possibilità di poterlo depositare correttamente sul Niobato di Litio, hanno reso necessario l'utilizzo di tecniche di trattamento di superficie a base di soluzioni piranha e la polimerizzazione in atmosfera controllata.

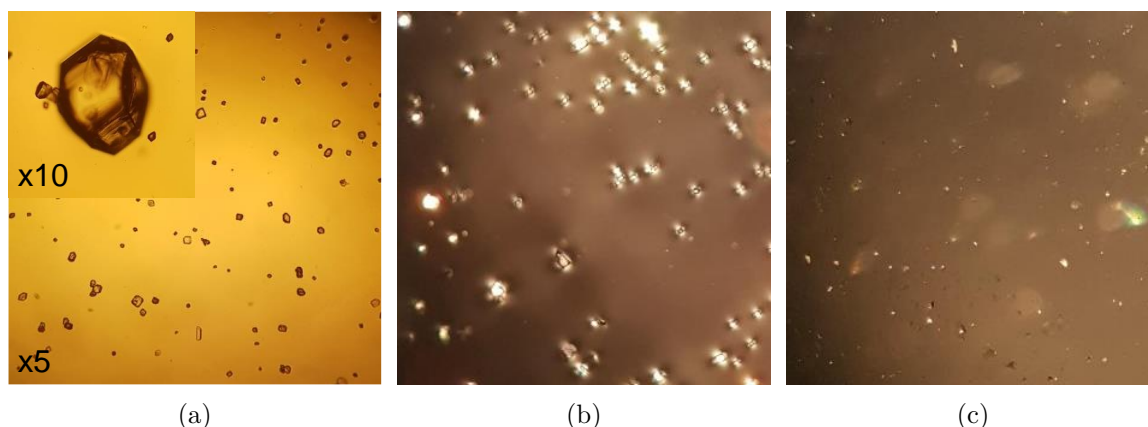


Figura 5.9: In queste foto è stata analizzata la quantità di PTFE; per questo è stato utilizzato al microscopio ottico. (a) La foto riporta dei piccoli cristalli di idracure indesiderati; è stato inoltre riportato un ingrandimento di un cristallo per confermare l'analisi. (b) Foto dello stesso campione fatta sotto luce polarizzata incrociata dove si possono vedere i cristalli molto nitidamente. (c) Foto di un altro substrato con concentrazione del 2.5% di idracure dove si può notare la quasi assenza dei cristalli.

Questo metodo è già stato utilizzato in altri lavori come descritto nel capitolo 2.2 in quanto il cristallo liquido ferroelettrico ha caratteristiche simili ai cristalli liquidi in soluzione acquosa. Per questo, è stata optata questa soluzione già precedentemente provata con successo. Le miscele utilizzate come primo tentativo sono composte come segue in tabella.

Tabella 5.1

	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Unità
Fluorolink MD700	95	90	80	[%]
Diclorometano	2.5	5	10	[%]
Irgacure 651	2.5	5	10	[%]

Come si può evincere dalla tabella la soluzione migliore è con il 5% di idracure ma è

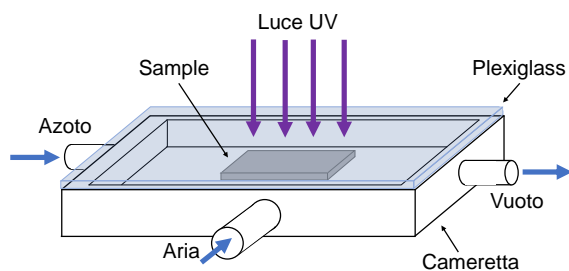
comunque necessario tener conto che le altre miscele possono tornarci utili in altre prove in quanto le loro caratteristiche risultano interessanti per i trattamenti di superficie. La miscela ottenuta con il 2.5% risulta interessante quando si vogliono realizzare strati molto sottili di qualche centinaia di micron di spessore. La miscela con 10% di idracure ha caratteristiche meccaniche molto interessanti e resistenti in caso di dilatazione termica del materiale su cui viene deposta. Per realizzare la deposizione di questo polimero in uno strato sottile di film è necessario utilizzare la tecnica dello spin-coating; essendo una miscela densa pone particolari problemi nella lavorazione in quanto fa difficoltà a rientrare negli aghi delle siringhe. Inoltre tale deposizione deve essere effettuata in una stanza con la luce controllata; nella fattispecie utilizziamo una illuminazione con luce rossa in quanto tale illuminazione non possedendo luce ultravioletta non inizia la polimerizzazione in modo non controllato in quanto se la stanza fosse illuminata con una luce bianca contenente UV la miscela appena mescolata con il fotoiniziatore inizierebbe a polimerizzare nel contenitore.

Prima della deposizione sul vetrino della miscela dovrebbe essere effettuata una pulizia profonda del vetro; nella fattispecie dovrebbe essere effettuata tramite tecnica di pulizia ozono-UV o plasma-UV. Nel nostro laboratorio abbiamo usato un metodo alternativo sfruttando la soluzione piranha come visto nella sezione 7.5. Questa tecnica da gli stessi risultati ma ha lo svantaggio di essere molto più onerosa e più difficile da intraprendere in quanto essendo un lavaggio chimico necessita è più complesso di un semplice irraggiamento in atmosfera controllata e il controllo della qualità deve essere molto più sottile per ottenere gli stessi risultati.

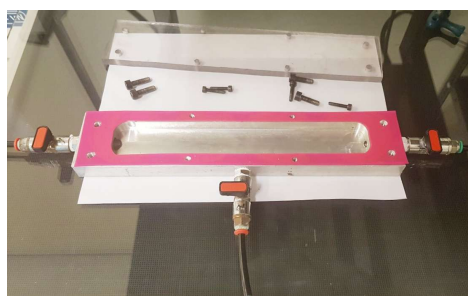
Dopo aver pulito la superficie viene effettuata la deposizione vera e propria in due fasi: nella prima fase viene deposto il polimero in quantità sul campione ed in seguito viene effettuato un primo spin-coating a velocità bassa, all'incirca 200 RPM. Questa fase ci permette di poter coprire tutta la superficie in modo omogeneo ma con uno strato spesso. Nella seconda fase viene effettuato uno spin-coating all'incirca 3000 RPM per 30 secondi; questo secondo passaggio ci permette di ottenere lo strato sottile di film in quanto viene rimosso tutto il materiale in eccesso e combinato al primo passaggio ci permette di avere tutta una superficie omogenea.

Per il controllo della qualità del film sfruttiamo il principio della frange di interferenza ad anelli di Newton; idealmente non si dovrebbero vedere questo tipo di interferenze ma nella fattispecie le piccole interferenze del film si riescono a vedere per le leggere imperfezioni del film dove ci sono granelli di polvere. Idealmente per eliminare queste imperfezioni dovute alla polvere sarebbe necessario effettuare la preparazione del campione all'interno di una glove-box.

In seguito alla deposizione del film sopra al campione è necessario utilizzare una fase di polimerizzazione: per questo, deve essere utilizzata della luce UV e deve essere garantito all'interno del campione un'assenza di ossigeno; per tale motivo si usa una cameretta con atmosfera controllata.



(a)



(b)

Figura 5.10: (a) Disegno delle diverse valvole della camera a vuoto. (b) Foto della camera.

Per realizzare un'atmosfera pura di azoto si è reso necessario costruire una camera dove effettuare il cambiamento di atmosfera in quanto il problema principale durante la polimerizzazione è il problema dell'ossigeno che rende la reazione inefficiente e rimane sempre una buona parte delle catene di polimero non polimerizzate. La camera realizzata possiede una finestra sulla parte superiore formata da un foglio di plexiglass per permettere alla luce ultravioletta di entrare al suo interno così da poter polimerizzare il campione.

Un altro aspetto importante è il controllo dei gas all'interno della camera; nella fattispecie dobbiamo controllare quale gas è presente e in che quantità. Per questo nella camera sono state poste tre valvole in cui la prima serve ad immettere l'azoto puro della bombola a bassa pressione, la seconda ad espellere l'aria in particolar modo per ottenere il vuoto; questa uscita è connessa ad una pompa a vuoto. L'ultima valvola ha il ruolo di scarico che viene utilizzato per caricare o scaricare la camera dai gas presenti o riempirla di aria atmosferica. Durante la preparazione dei campioni è necessario prima di tutto sgasare la miscela che consiste nel togliere tutte le microbollicine d'aria presenti all'interno quando vengono miscelati i diversi componenti; per questo si usa la campana sottovuoto. Questo è essenziale in quanto nella fase di polimerizzazione dove viene fatto il vuoto c'è il rischio che queste bollicine d'aria presenti in miscela si gonfino e rovinino la superficie. Il campione viene messo in camera dove verrà sostituita l'aria atmosferica con azoto puro. La procedura consiste innanzitutto nel chiudere la camera in modo stagno e successivamente effettuare una prima fase di vuoto. Tale fase serve ad eliminare l'aria atmosferica in quanto contiene il 21% di ossigeno; in seguito, viene riempita la prima camera di azoto puro e di nuovo quell'azoto puro viene di nuovo espulso dalla camera con la pompa a vuoto. Questa doppia svuotatura della camera serve a garantire il fatto che il poco ossigeno presente venga eliminato del tutto in quanto la pompa a vuoto utilizzata non effettua il vuoto perfetto. Una volta effettuata la purificazione dell'atmosfera della camera viene creato un flusso di azoto sopra al campione da poter garantire un'ottima polimerizzazione.

Una volta che il campione si trova in atmosfera di azoto per iniziare la polimerizzazione è necessario effettuare un'esposizione alla luce ultravioletta per iniziare il fotopolimerizzatore; questa esposizione deve essere di una durata minima di 60 minuti in modo tale da garantire la polimerizzazione di tutta la superficie.

5.5 Misura dell'angolo di contatto

Il metodo usato comunemente[70] per la misura dell'angolo di contatto viene chiamato metodo sessile drop. Questo metodo consiste nella misura del angolo di contatto di una goccia di liquido a riposo su una superficie solida.

Gli angoli di contatto delle gocce di liquido vengono misurati in modo diretto attraverso una fotocamera come illustrato in figura 5.6 Viene effettuata in seguito la misura direttamente sull'immagine ottenuta tramite software.

Le immagini acquisite delle gocce per la misura dell'angolo di contatto sono state analizzate attraverso il software ImageJ; in particolar modo è stato utilizzato il plugin Drop Shape Analysis LBADSA che permette di interpolare il contorno della goccia calcolando la differenza tra la luminosità di pixel adiacenti e applicando la funzione di Young-Laplace.

Il software è stato impostato in modalità sessile drop come già visto in letteratura [71] In questo modo sono stati misurati gli angoli di contatto del liquido sui substrati.

5.6 Riscaldamento del substrato

Durante le misure un aspetto importante da tenere in considerazione è l'effetto del riscaldamento del substrato $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ dovuto all'effetto di irraggiamento. Difficilmente questo può essere misurato in maniera diretta in quanto spesso si lavora su zone d'irraggiamento

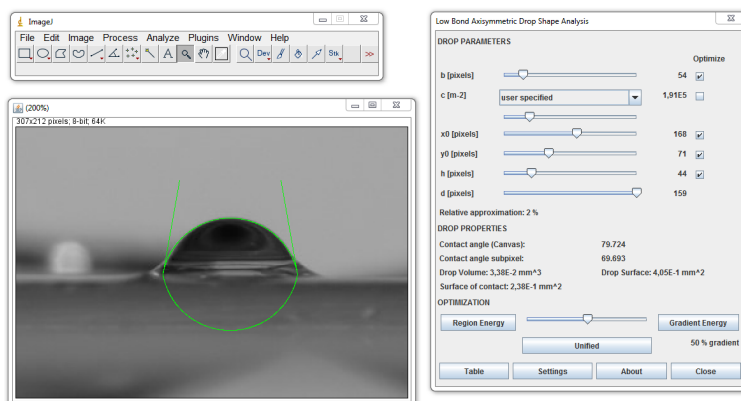


Figura 5.11: Schermate del software ImageJ per effettuare una misura di angolo di contatto con il plugin Drop Shape Analysis LBADSA, di una goccia di cristallo liquido riportante l'angolo di 79.7°

dell'ordine di pochi millimetri o dimensioni ancora inferiori; per questo, deve essere utilizzato un metodo indiretto di stima.

In accordo con la letteratura [72] la relazione matematica tra l'irradiazione e il calore prodotto è rappresentata dalla seguente equazione:

$$\Delta T = \left(\frac{1}{w^2} + \frac{\pi^2}{d^2} \right)^{-1} \frac{\alpha}{K} I \quad (5.7)$$

Il valore d rappresenta lo spessore del substrato; I la potenza incisa su un campione, il valore K rappresenta il coefficiente termico di assorbimento; il valore α rappresenta il coefficiente di assorbimento che è legato direttamente allo spettro luminoso della sorgente, il quale può essere stimato attraverso l'equazione[72]:

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (5.8)$$

Il valore I_0 rappresenta la potenza incisa e I_T rappresenta la potenza trasmessa.

Da questa premessa teorica è stato possibile effettuare la stima del valore di aumento della temperatura causato dall'irradiazione del laser.

I valori utilizzati nella stima sono d ovvero lo spessore del campione di $900 \mu m$, e w il raggio del fascio laser utilizzato di 2 mm . Inoltre i valori K ed α sono stati misurati in un precedente lavoro[5] in cui sono stati utilizzati i campioni provenienti dallo stesso wafer di niobato di litio. Analiticamente i loro valori sono rispettivamente $10^{-2} \text{ cal/s/cm/}^\circ\text{C}^3$ e 5 cm^{-1} .

Dai calcoli effettuati con questi valori si è determinato un aumento di temperatura all'incirca di $1.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Data la piccola variazione di temperatura, si può affermare che non abbia un'influenza significativa sull'evaporazione della goccia durante l'esperienza, in quanto rientra nei valori di fluttuazione di temperatura dell'aria della stanza di laboratorio.

5.7 Miscela cristallo liquido

Per effettuare le prove sono state utilizzate diverse miscele di DSCG in acqua da una percentuale di 4.5% a 13% in quanto quest'intervallo di valori di diluizione ci permette di mantenere cristallo liquido in fase nematica a temperatura ambiente $16 \text{ }^\circ\text{C}$.

Qua sotto viene riportato il diagramma di fase del cristallo liquido DSCG.

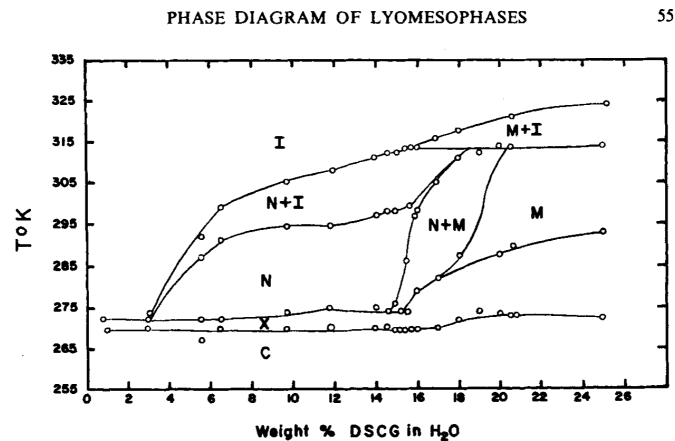


FIGURE 1 Phase diagram of DSCG/H₂O as determined via DSC at a scan rate of 20°/minute.

Figura 5.12: Diagramma di fase estratto da articolo[73]

5.8 Risultati

Dalle prime prove effettuate dell'electrowetting utilizzando come materiale un substrato di Niobato di Litio coperto di olio silconico, si è potuto evincere che dal punto di vista fisico il fenomeno di electrowetting si manifestava come avevamo predetto. Dalle nostre supposizioni si era pensato che il Niobato di Litio, sottoposto ad irradiazione da parte del laser, potesse fornire delle cariche elettriche sufficienti a spostare materiale che nel caso attuale è rappresentato da DSCG in soluzione acquosa.

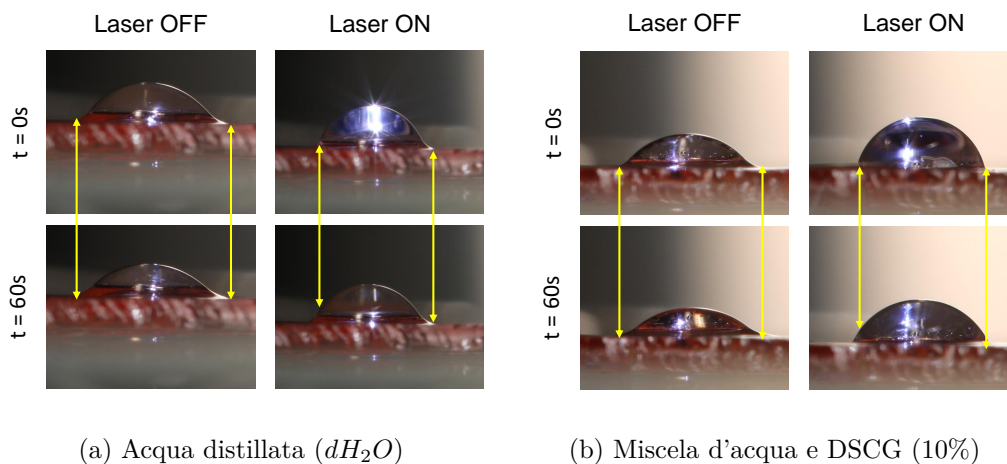


Figura 5.13: Foto delle prime prove preliminari dove è stato misurato l'angolo di contatto.

Dalle prime prove preliminari sono state effettuate le misure dell'angolo di contatto del materiale utilizzando il metodo visto nella sezione 5.5. Le prime prove sperimentali sono state effettuate utilizzando una goccia d'acqua irraggiando il substrato di Niobato di Litio come in figura 5.13; dalle immagini raccolte, nello specifico quella di destra, si è potuto vedere che con l'irradiazione a laser la goccia si era mossa lateralmente sul campione. Come prime prove si è preferito usare il laser focalizzato su una zona piccola della goccia, nello specifico sul lato sinistro. Inoltre è stato effettuato, per ragioni di controllo in quanto non si voleva che questo fenomeno fosse dovuto ad altre cause, lo stesso esperimento ma senza irraggiare il substrato e come si può vedere sulla foto di sinistra, dopo 60 secondi di attesa che

è lo stesso tempo utilizzato precedentemente per l'irradiazione del campione, non si è visto nessuno scorrimento della goccia d'acqua. Da queste quattro foto si può determinare che il fenomeno è dovuto all'irraggiamento che ha formato le cariche ed ha permesso di spostare la gocciolina d'acqua.

Un altro aspetto che è stato tenuto in considerazione anche in questa prova è stato il riscaldamento del substrato in quanto come tutte le prove effettuate con il Niobato di Litio drogato molto forte 10.0.0 (nello specifico le caratteristiche fisiche e chimiche del campione possono essere viste nella sezione 1.6) risulta di un colore molto rosso che si trova in pieno nella banda di assorbimento della sorgente laser a 532nm. Per questo fenomeno sono già stati effettuati i calcoli di riscaldamento come visto nella sezione 5.6 precedente.

Una volta effettuate queste prime prove utilizzando acqua distillata si è voluto passare ad un primo cristallo liquido a base acquosa; nello specifico si è scelto DSCG che è stato usato a diverse concentrazioni stando attento a rimanere nella fase nematica della miscela, come visto nella sezione 5.7.

Dalle prime prove si è potuto evincere che il fenomeno dell'electrowetting funzionava abbastanza bene; si è iniziato con una concentrazione dell'8% dove si è visto che l'angolo di contatto cambiava allo stesso modo dell'acqua. Qui sotto è stato riportato un grafico dove sono stati riportati i primi dati sperimentali con una concentrazione da 4,5% al 16%. Alcuni punti purtroppo sono andati persi in particolar modo la concentrazione a 11% e 13% in quanto l'HDD dove erano contenuti i dati ha smesso di funzionare e non si sono riusciti a recuperare i dati in questa zona di disco.

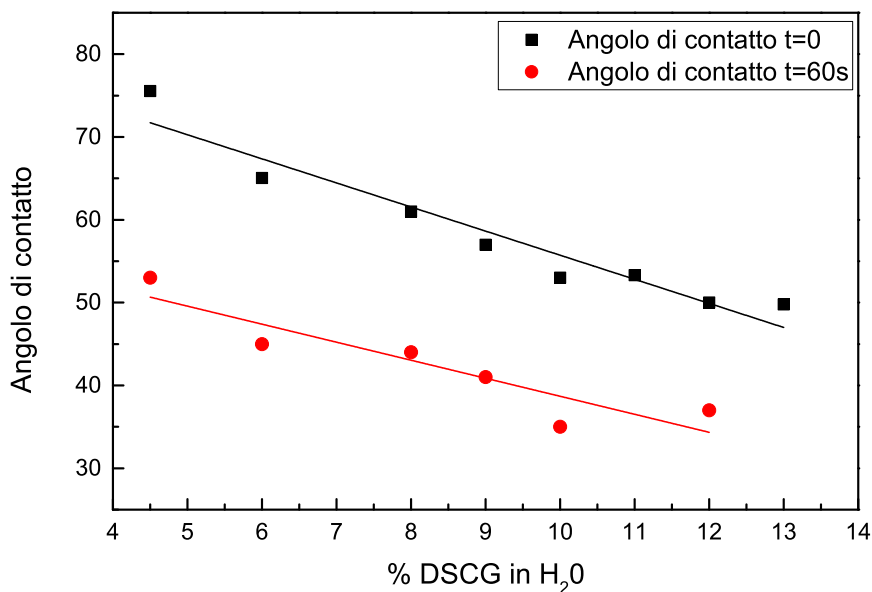


Figura 5.14: Il grafico riporta i dati dell'angolo di contatto delle prove effettuate con DSCG diluito in acqua, in nero viene riportato i punti dell'angolo all'inizio della prova (t_0) e in rosso viene riportato l'angolo di contatto dopo 60 secondi (t_{60}) inoltre stato aggiunto il fit delle diverse prove con una funzione lineare come previsto dalla teoria.

Sul grafico è stata applicata una linea di tendenza; è stata utilizzata come funzione in particolar modo una retta che ha fornito il minor errore nel fit dei dati e come si può vedere ci porta una relazione lineare dei dati tra la concentrazione di DSCG e l'angolo di contatto.

5.9 Misure automatizzate

In seguito alle prime misure effettuate in modalità manuale come in sezione 5.5, che ci ha permesso di ricavare i dati preliminari che sono stati riportati nel grafico 5.14 si è reso necessario aumentare il numero di misure e col metodo attuale è risultato impraticabile effettuare tale quantità di misure manualmente in tempi ragionevoli.

Per questo si è sviluppato un metodo automatico all'interno del setup già visto precedentemente nella sezione 5.3; si è sfruttato il fatto che già parzialmente era stato automatizzato per il controllo della temperatura con Lab-view ed era già presente una macchina fotografica fissa connessa al computer per effettuare soltanto le modifiche dal punto di vista software.

L'automatizzazione del setup inizialmente è stata suddivisa in due problematiche distinte: la prima, la gestione in automatico delle temperature del campione e lo scatto della foto con le relative temperature corrispondenti; la seconda, la misura dell'angolo di contatto con un lavoro di post-processing in automatico.

Una volta ottenuto un vettore di immagini in cui ciascuna corrisponde ad una temperatura specifica del campione, si deve misurare a seconda del cristallo liquido un angolo di contatto. Per questo è stato sviluppato un software scritto in Python che permette di fare l'analisi automatica di questi dati; nello specifico è stata usata la libreria NumPy per l'analisi numerica e la libreria OpenCV per l'analisi delle immagini.

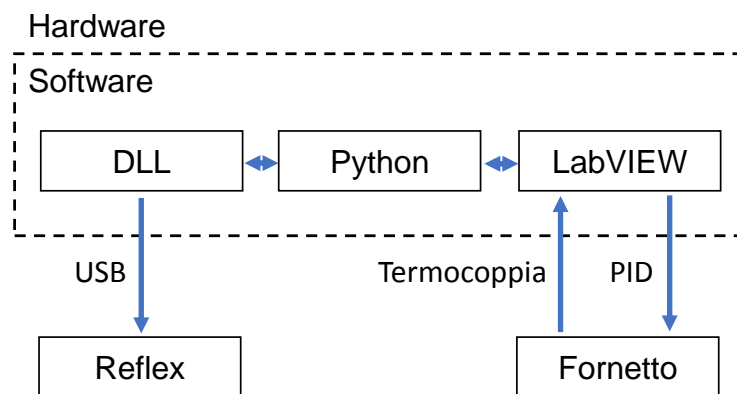


Figura 5.15: Diagramma del funzionamento del programma con le diverse librerie utilizzate nel processo.

Il software nella prima fase tramite la libreria OpenCV effettua una pulizia dell'immagine che consiste innanzitutto nel ritaglio nelle dimensioni giuste dell'intorno della goccia per semplificare le operazioni in seguito e caricare di meno la GPU nelle operazioni di riconoscimento della goccia stessa. In seguito è stata effettuata una pulizia dell'immagine dal rumore con un filtro (x) ed è stato portato il contrasto della foto al massimo possibile; questa operazione software è stata fatta in accordo con la progettazione del setup all'interno del quale è stato inserito uno sfondo nero, piuttosto che bianco, per facilitare questa operazione. Di questa operazione, come esempio di un'immagine elaborata in questo modo, si può visualizzare l'immagine 5.8.

La prima operazione effettuata di riconoscimento, come si può vedere nello schema a blocchi 5.15, è basata sulla trasformata di Hough: questa trasformata ci permette di individuare le rette contenute all'interno di una immagine. Questo ci serve per determinare il piano di appoggio della goccia e l'eventuale tilt nella misura. Come si può vedere in figura 5.16a vengono visualizzate tutte le rette riconosciute da un'immagine di prova.

L'altra operazione effettuata in parallelo è l'algoritmo di Canny che ci permette di identificare tutti i bordi degli oggetti dell'immagine. Per migliorare questo riconoscimento, all'interno il

setup è stato progettato per minimizzare il rumore ed evitare i riconoscimenti falsi di bordi. In particolar modo, siamo stati attenti a creare un bordo della goccia che contrastasse il più possibile con lo sfondo, come si può vedere per il cristallo liquido bianco o trasparente su uno sfondo nero, grazie al quale risulta molto più in contrasto.

L'ultima operazione è l'analisi dei dati per ricavare l'angolo di contatto; nello specifico viene utilizzato come da teoria nella sezione 5.1 equazione di Young. Per effettuare questa operazione viene utilizzata la libreria NumPy che mescola i dati delle due operazioni effettuate prima ed in seguito da un insieme di punti ricavati effettua il fit della funzione dell'equazione 5.2 e dal fit[74] si ottiene l'angolo di contatto, come si può vedere nella figura 5.16c.

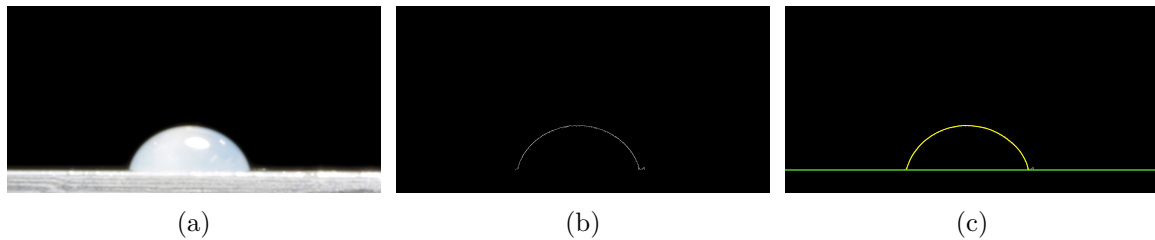


Figura 5.16

5.10 Discussione dei risultati

Nelle prime prove effettuate con dell'acqua distillata si è potuto evincere che il fenomeno di electrowetting fosse direttamente indotto dalle cariche pompate dall'effetto fotovoltaico, il quale riusciva a far muovere le goccioline di acqua sulla superficie allo stesso modo del fenomeno di electrowetting dove le cariche vengono immesse tramite un generatore elettrico.

Da queste prove preliminari si è potuto passare a sostituire l'acqua con un cristallo liquido; in particolar modo si è utilizzata una miscela di cristallo liquido di DSCG di cui le specifiche vengono illustrate nella sezione 5.7 e si è potuto evincere che i risultati sono congruenti ed hanno replicato gli stessi risultati dell'acqua; tuttavia, il trattamento di superficie del substrato è diventato critico nelle capacità idrofobiche ed a questo punto si è dovuta sviluppare un'altra tecnica per effettuare il trattamento di superficie 5.4.

Capitolo 6

Polarimetria

Il capitolo descrive le misure di polarimetria fatte sui campioni trattati nel capitolo 4 che sono volte a studiare l'effetto che questi campioni hanno sulla polarizzazione della luce perché sono colesterici e con particolarità nella struttura molecolare dovute alla fase elicoidale nematica, quindi si vuole vedere l'effetto che hanno sulla polarizzazione.

6.1 Teoria

Si può descrivere qualsiasi radiazione elettromagnetica o sorgente luminosa utilizzando i parametri di Stokes che possono essere anche convertiti nei matrici di Jones.

I parametri di Stokes possono essere visti dal punto di vista fisico-matematico con queste funzioni nel caso monocromatico [75]:

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_x E_x^* + E_y E_y^* \rangle \\ S_1 &= \langle E_x E_x^* - E_y E_y^* \rangle \\ S_2 &= \langle E_x E_y^* + E_y E_x^* \rangle \\ S_3 &= \langle i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) \rangle \end{aligned} \tag{6.1}$$

dove E_x ed E_y sono le componenti trasversali del campo elettromagnetico. Si possono anche esprimere in forma matematica:

$$E_x = A_x^{(t)} e^{i\delta x^{(t)}} e^{-i\omega t} \tag{6.2}$$

E' possibile organizzare questi parametri in un vettore chiamato vettore di Stokes.

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \tag{6.3}$$

Utilizzando le due equazioni 6.1 6.5 è possibile rappresentare o calcolare qualsiasi stato di polarizzazione. Poichè i parametri di Stokes rappresentano l'intensità di una combinazione di polarizzazioni in cui S_0 è l'equivalente di un fascio polarizzato, S_1 ha la stessa quantità di polarizzazione orizzontale lineare (LHP) e S_2 può essere visto alla stessa intensità di polarizzazione se viene ruotato di $\pm 45^\circ$. Inoltre per S_3 è possibile avere la stessa quantità di polarizzazione nel caso che venga polarizzato circolare sinistro o circolare destro.

Con i parametri di Stokes da cui si può ricavare lo stato di polarizzazione (DOP) è possibile rappresentare qualsiasi stato di polarizzazione come un rapporto della somma dell'intensità

della luce polarizzata, che può essere vista come l'intensità risultante di un fascio di luce [75].

$$DOP = \frac{\sqrt{S_1 + S_2 + S_3}}{S_0} \leq DOP \leq 1 \quad (6.4)$$

Dall'equazione è possibile determinare che il DOP non può superare il valore 1; può esser utilizzato come parametro per capire la qualità di polarizzazione del sistema.

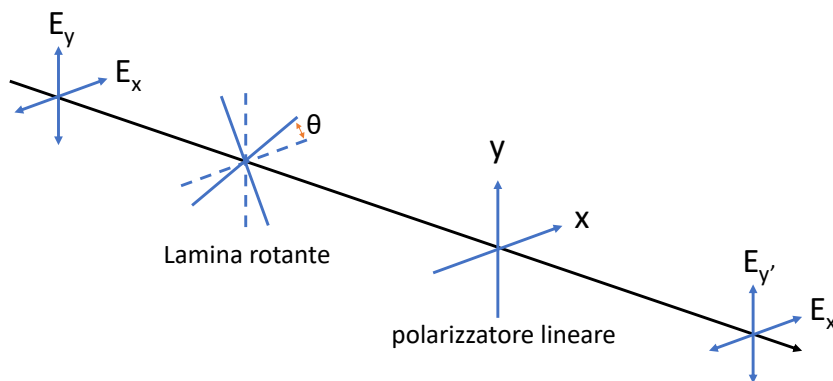


Figura 6.1: Schema del sistema di polarizzazione utilizzato che è rappresentato da una lamina ritardante rotante, da un polarizzatore e rivelatore ([75], p.100).

Per effettuare la misura dei parametri di Stokes in modo sperimentale si può utilizzare la configurazione in figura 6.1. Utilizzando il setup e mettendo al suo interno un segnale che viene prima demodulato dalla lamina rotante, in seguito questo attraversa il polarizzatore tramite cui viene misurata l'intensità $I(\theta)$.

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A - B \cdot \sin(2\theta) + C \cdot \cos(4\theta) + D \cdot \sin(4\theta)] \quad (6.5)$$

Effettuando il calcolo di Muller relativo all'intensità e all'angolo θ , è possibile dedurre utilizzando le seguenti equazioni (6.1) i parametri di Stokes.

$$\begin{aligned} S_0 &= A - C \\ S_1 &= 2C \\ S_2 &= 2D \\ S_3 &= B \end{aligned} \quad (6.6)$$

Dalla teoria è possibile estrarre i parametri di Stokes sfruttando una trasformata di Fourier con le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\Theta) d\Theta \\ B &= \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\Theta) \sin(2\Theta) d\Theta \\ C &= \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\Theta) \cos(4\Theta) d\Theta \\ D &= \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\Theta) \sin(4\Theta) d\Theta \end{aligned} \quad (6.7)$$

E' possibile avere un altro approccio di tipo numerico effettuando un fit della funzione (6.5) che permette di ottenere gli stessi risultati per via numerica[76].

Un altro aspetto di cui tener conto è la rappresentazione grafica in modo leggibile; per questo i parametri di Stokes devono essere trasformati con i parametri di Jones. Questa trasformazione è possibile in quanto è soltanto un cambiamento di spazio vettoriale ma con questi parametri è possibile disegnare l'ellisse di polarizzazione come in figura (6.4).

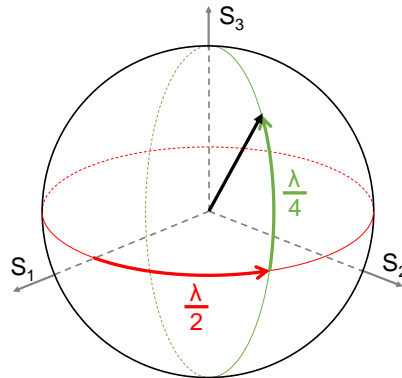


Figura 6.2: Schema del setup utilizzato per effettuare la misura iniziale di polarimetria.

6.2 Prova della lamina quarto d'onda

Nella situazione sperimentale sussiste un problema in quanto nella teoria sopra descritta si parla specificatamente di una lamina di quarto d'onda che deve essere accordata con la sorgente luminosa; nel caso attuale vogliamo estendere la possibilità di utilizzare una lamina d'onda che abbia una lunghezza diversa da quella del fascio laser.

Una lamina consiste dal punto di vista ottico ad introdurre un ritardo di fase calibrato alla lunghezza d'onda desiderata, in cui l'onda esce con la stessa fase con cui entra nel dispositivo. Nel caso che venisse usata una lunghezza d'onda diversa questo introduce uno sfasamento diverso e dalla lamina avrebbe un'uscita con una polarizzazione ruotata in modo non desiderato.

Nella prova di laboratorio è stato tentato di utilizzare una lamina con una lunghezza di 532nm (Nd:YAG) con un fascio laser di 405nm (laser blu-ray).

Questo intento di usare una lamina di un'altra lunghezza d'onda è stato fatto in quanto uno degli obiettivi di queste prove è effettuare le misure su tutta la banda dello spettro luminoso ottico in cui le lunghezze d'onda (λ) variano da 400 a 800 nm e per questo dovrà essere corretto per tutte le lunghezze d'onda allo stesso modo che nel caso specifico di 405nm del laser.

Il setup ideato per questa prova consiste in una sorgente laser a 405nm utilizzato nella tecnologia di masterizzazione di blu-ray. Il fascio laser prodotto viene mandato all'interno di un primo stadio di polarizzazione fisso. Questo fascio laser con la luce in cui vengono fissati i parametri di polarizzazione ellittici viene mandato all'interno del campione che in questa prova è il cristallo liquido con struttura ellittica. Questo cristallo liquido ha la capacità di ruotare e modificare la polarizzazione; in seguito, per rivelare lo stato di polarizzazione viene utilizzato un analizzatore che nello specifico è identico a quello di ingresso; infine il segnale viene misurato tramite un fotodiode e la tensione viene misurata da una scheda di acquisizione effettuando il lavoro con i relativi accorgimenti di accoppiamento elettrico, come visto nel paragrafo 3.2.

Per effettuare lo stadio di polarizzazione viene utilizzato un dispositivo formato da una lamina ruotante quarto d'onda (idealmente) e un polarizzatore lineare come riportato nello

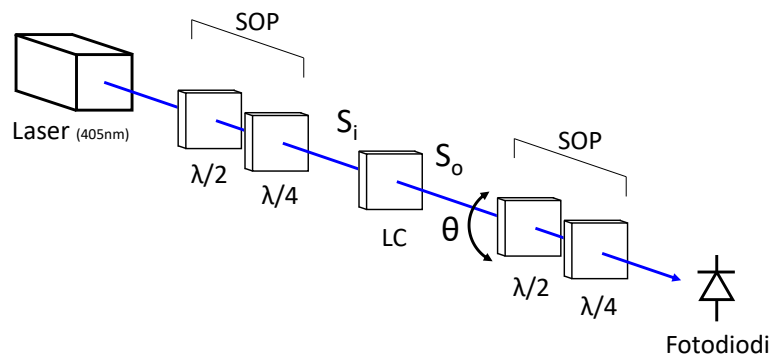


Figura 6.3: Schema del setup utilizzato per effettuare la misura iniziale di polarimetria; è stato illustrato il sistema delle due lamine con il nome SOP che è l'acronimo di State of Polarization.

schema 6.1.

Dai dati ricavati dalla prova di laboratorio, abbiamo elaborato i dati tramite un programma MATLAB.

Listing 6.1: Estratto del codice MATLAB utilizzato per l'analisi

```

1      fstok=@(a,x)(a(1)-a(2).*sin(2*x)+a(3).*cos(4*x)+a(4)*sin(4*x));
2
3      h(i)=plot(angoli,signal(:,i)./baseline);
4      hold on
5
6      param(:,i)=nlinfit(deg2rad(angoli),signal(:,i)./baseline,
7      fstok,[3 .3 .3 .3],options);
8      plot(angoli,fstok(param(:,i),deg2rad(angoli)),'k—')
9
10     % spessore per ottenere nel quarzo lambda/4 ossia 90 gradi a 532 nm
11     % ricalcolo per ottenere delta nel blu a 405nm
12     l = (2*pi*(1.556-1.547)/532*2/pi)^(-1);
13     delta = 2*pi*(1.567-1.558)/405*l;
14     % circa 118 gradi
15
16     S0 = param(1,:)-param(3,:)./(tan(delta/2)).^2;
17     S1 = 2.* param(3,:)./(2.*sin(delta/2)).^2;
18     S2 = 2.* param(4,:)./(2.*sin(delta/2)).^2;
19     S3 = param(2,:)./sin(delta);
20
21     fv = Stokes2Jones([S0,S1,S2,S3]);
22     polellip(fv)
23     axis([-0.5 0.5 -0.5 0.5])

```

I dati in ingresso del programma sono il segnale rappresentante tutte le ampiezze raccolte per ogni angolo (signal), la relativa baseline (baseline) dove vengono contenuti tutti i difetti relativi al setup che in seguito verranno sottratti. Il programma dovrà calcolarsi i parametri di Stokes e dovrà disegnare i relativi diagrammi di polarizzazione.

Il programma consiste principalmente nel fit di una funzione di Stokes 6.5. Questa operazione di fit viene effettuata alla riga 6 utilizzando la funzione relativa all'equazione di Stokes che

si trova alla riga 1. I parametri che vengono mandati al fit nella fattispecie rappresentano il segnale normalizzato; per effettuare la normalizzazione si divide il segnale (signal) per la sua baseline (baseline) così da ottenere valori nell'intervallo da 0 a 1.

Inoltre è stato necessario correggere la problematica della lamina $\lambda/4$ ricalcolando il suo delta; questo calcolo è stato effettuato inizialmente utilizzando l'indice tabulato dal datasheet della lamina e si è visto che all'incirca era di 118° . Nel programma in riga 12 e 13 è stato rifeffettuato il conto dal punto di vista numerico sfruttando il principio del ritardo e si è visto che il risultato corrispondeva.

In seguito, sono stati calcolati sulle righe da 16 a 19 i parametri di Stokes utilizzando l'equazione 6.6. In seguito per creare la rappresentazione delle ellissi di polarizzazione è stato necessario convertire i parametri di Stokes in quelli di Jones; per questo è stata usata una funzione riportata in appendice 6.2. Con i parametri di Jones è possibile direttamente disegnare la rappresentazione grafica dei parametri ellittici e rappresentarsi lo sfasamento in modo immediato, come può essere visto in figura (6.4).

Listing 6.2: Programma di conversione dalla matrice di Stokes in quella di Jones (codice MATLAB)

```

1 function [Jv,p] = Stokes2Jones(S)
2     p=sqrt(S(2)^2+S(3)^2+S(4)^2)/S(1);
3
4     Q=S(2)/(S(1)*p);
5     U=S(3)/(S(1)*p);
6     V=S(4)/(S(1)*p);
7
8     A=sqrt((1+Q)/2);
9     if A == 0;
10        B=1;
11     else
12        B = U/(2*A)-i*V/(2*A);
13     end;
14
15     Jv = sqrt(S(1)*p)*[A;B];
16
17     return

```

6.3 Setup da laboratorio

Il setup di laboratorio utilizzato per fare queste prove consiste in una linea come rappresentato in figura 6.2 dove come sorgente luminosa viene utilizzato un laser a 405nm. Per effettuare la misura della potenza del laser è stato utilizzato un fotodiode messo in fondo alla linea. Tenuto conto del fatto che la sorgente laser utilizzata è già parzialmente polarizzata si è comunque deciso di mettere una $\lambda/2$ per garantire un'ottima polarizzazione. In seguito, è stato messo un SOP che riprende lo schema ottico della figura 6.1. Il campione di cristallo liquido è stato messo all'interno di un piccolo fornetto onde da garantire la stabilità termica che ci ha portato a poter analizzare una specifica e poter lavorare modificando soltanto il campo sul campione.

6.4 Risultati preliminari

Sono state effettuate le prime prove con il setup precedentemente descritto e le relative elaborazioni. Durante queste prove sono stati utilizzati come campioni di cristallo liquido il

crystallo elicoide visto nel capitolo 4 specificamente nella sezione 4.7 dove è stata descritta la struttura chimica. La temperatura del campione utilizzata è stata di 26°C in cui il range di funzionamento del crystallo liquido è quello maggiore che ci ha offerto una più grande sensibilità nelle variazioni, come si può anche vedere dalle prove precedentemente fatte sulla figura 4.15.

Sono state effettuate una serie di prove una volta fissata la temperatura del crystallo liquido, in cui si è applicata una serie di campi elettrici diversi in modo decrescente partendo dallo stato srotolato ($5\text{V}/\mu\text{m}$) applicando campi sempre minori. Dai dati ricavati sono stati disegnati i relativi diagrammi di polarizzazione ai diversi campi elettrici.

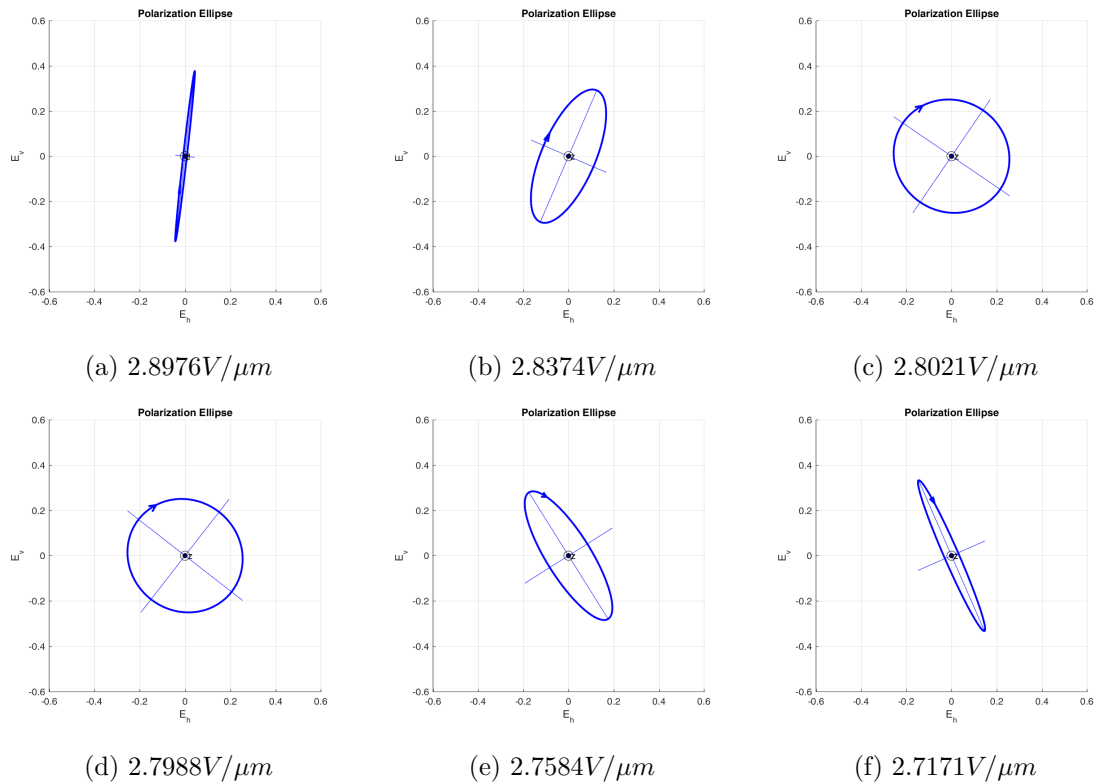


Figura 6.4: Rappresentazione di diversi grafici degli stati di polarizzazione ottenuti ai campi elettrici ottenuti da 2.9 a $2.7\text{ V}/\mu\text{m}$; i piccoli errori sulla misura della tensione sono dovuti al fatto che la precisione della misura del campo è ben superiore ai parametri impostati nel generatore di tensione che crea questa discordanza come visto in sezione 4.9

In questa prova è stata usata una sorgente luminosa fissa di 405nm che si è fatta interagire con la struttura elicoide del crystallo liquido; tale struttura ha la sua propria frequenza di risonanza. Come si può evincere nella figura (6.4), in particolare nella (6.4c), la lunghezza d'onda del laser e la struttura del crystallo liquido sono in risonanza; per questo la luce in ingresso non subisce nessuna alterazione e non modifica il diagramma di polarizzazione. Nel caso (6.4a) e (6.4d) si può notare che il diagramma di polarizzazione è completamente schiacciato che significa che la luce ha subito una grande distorsione dovuta al fatto che la struttura del crystallo liquido non è più in risonanza con la lunghezza d'onda fissa della sorgente laser.

Dai primi risultati preliminari si può evincere che la misura dei parametri di Stokes può essere effettuata in modi soddisfacenti anche senza effettuare correzioni pesanti del modello che verrà effettuato in seguito.

Capitolo 7

Procedure da laboratorio

In questo capitolo verranno illustrate le procedure utilizzate per effettuare alcune misure di routine o procedure di preparazione dei campioni necessari.

7.1 Interferometro di Fabry-Pérot

Spesso quando facciamo delle prove in cui viene misurato lo spettro di trasmissione di un campione, ci troviamo con la problematica dell'interferenza a livello spettrale.

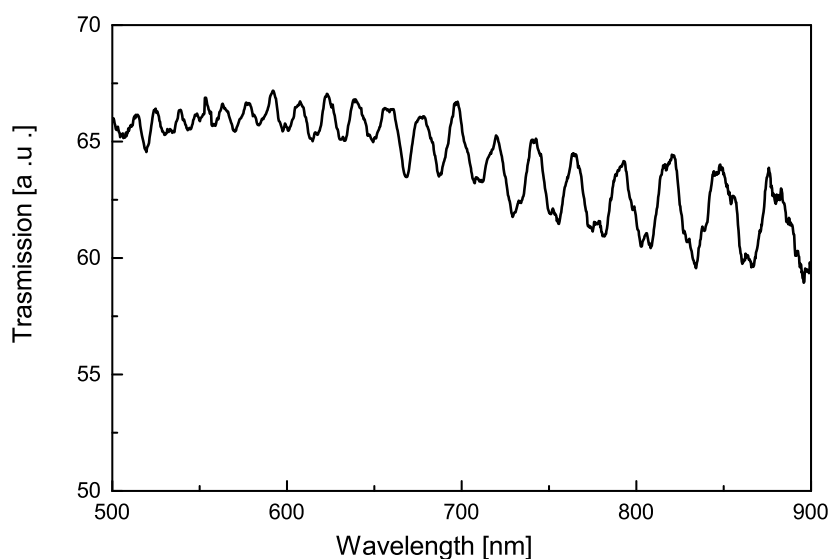


Figura 7.1: Illustrazione delle interferenze raccolte durante le prove di laboratorio

Questo fenomeno di interferenza a livello spettrale si può assumere che sia dovuto al fenomeno di interferenza di Fabry-Pérot. Ciò è dovuto al fatto che il fenomeno dell'interferometro di Fabry-Pérot si manifesta quando è presente una cavità con pareti parallele semi-riflettenti, parzialmente riflettenti e con alto coefficiente di riflessione. In questo fenomeno, il comportamento della luce quando entra all'interno di un'intercapedine è quello di effettuare diversi andati e ritorni tra le due superfici riflettenti ed ad ogni andata e ritorno trasmettere una parte fuori dalla cavità attraverso la superficie semiriflettente come in figura 7.2a. La luce in uscita si ricombina e ciascuna riflessione ha la sua propria lunghezza d'onda e la propria fase; per questo, ricombinandosi, per ogni lunghezza d'onda possono avvenire dei fenomeni di interferenza distruttiva.

La luce di una certa lunghezza d'onda viene fatta incidere su un lato dell'intercapedine. Quando raggiunge l'altra estremità, viene parzialmente trasmessa al di fuori dell'interferometro e parzialmente riflessa tramite delle superfici semi-riflettenti. Venendo continuamente

riflessa avanti e indietro, la luce acquista dopo ogni tragitto completo una differenza di fase rispetto al raggio precedente di δ :

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) 2nl \cos \theta \quad (7.1)$$

dove n è l'indice di rifrazione della cavità, l è la lunghezza della cavità, λ è la lunghezza d'onda della luce incidente e θ è l'angolo sotto il quale viaggia la luce nella cavità. Sommando tutti i contributi all'intensità della luce trasmessa si ottiene il coefficiente di trasmissione di un interferometro di Fabry-Perot[77], anche noto come curva di Airy:

$$T_e = \frac{(1 - R)^2}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} \quad (7.2)$$

Dalla figura 7.2b si può notare che le nostre celle a cristallo liquido sono fatte allo stesso modo di un dispositivo di Fabry-Pérot. Inoltre, questo fenomeno è accentuato in quanto il cristallo liquido ha un alto indice di rifrazione rispetto al vetro e un'altra caratteristica che rende possibile questa interferenza è proprio la geometria della cella stessa dove vengono messi i vetri paralleli tra di loro e perpendicolari alla luce incidente.

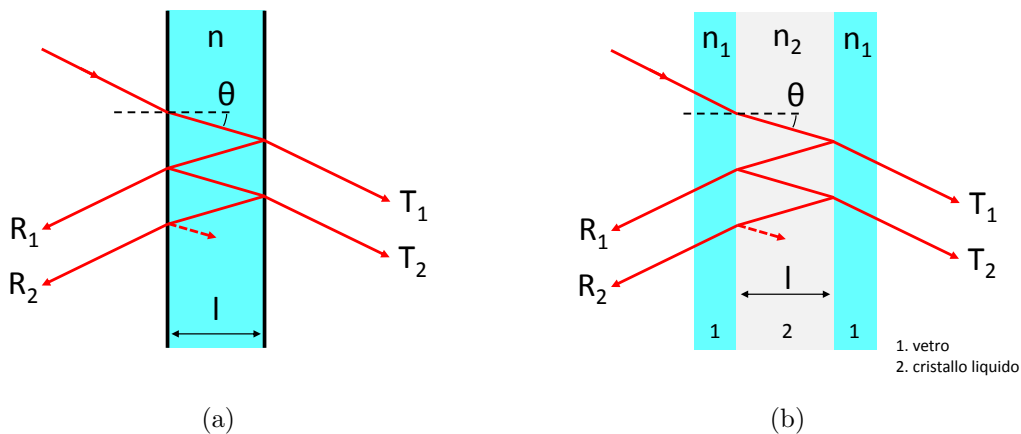


Figura 7.2: (a) Schema del funzionamento del fenomeno dell'interferometro di Fabry-Pérot (b) Schema della prova di trasmissione di un campione a cristalli liquidi

Per confermare la forma d'onda sovrapposta allo spettro della luce come in figura 7.1, è stato pensato di simulare l'effetto Fabry-Pérot alle lunghezze d'onda utilizzate in laboratorio che corrispondono nello specifico a quelle della luce visibile e con lo spessore tipico di $20\mu\text{m}$.

Come possiamo vedere nel grafico, la curva ottenuta è simile e perfettamente compatibile con le interferenze viste in figura 4.19.

Questo fenomeno di Fabry-Pérot è stato utilizzato durante le prove di laboratorio per effettuare le misure dello spessore dell'intercapedine in modo preciso. Questo metodo viene utilizzato comunemente nell'industria [78, 79, 80, 81] in modalità riflessione in quanto viene utilizzato per la misura dello spessore dell'intercapedine del monitor a cristalli liquidi. Questo metodo può essere usato anche in trasmissione con le stesse equazioni e con la stessa parte teorica.

Come si può vedere in figura 7.4 sfruttiamo la trasmissione del campione in quanto risulta più semplice della misura usata in trasmissione ed inoltre non abbiamo il vincolo meccanico di dover effettuare una misura superficiale.

Per effettuare la misura dello spessore dell'intercapedine viene effettuata una misura di trasmissione di luce bianca che copre tutto lo spettro così da ottenere l'interferenza di

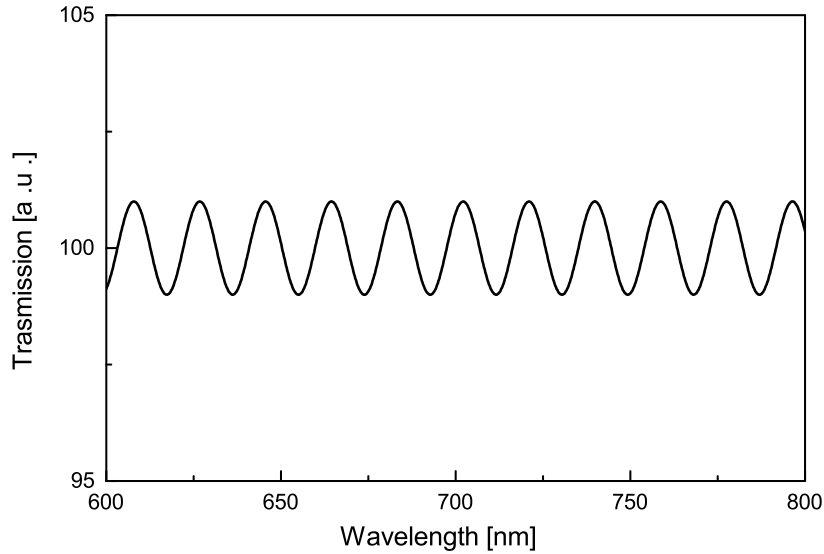


Figura 7.3: Grafico simulato dell'effetto Fabry-Pérot di una cella di $20\mu\text{m}$ di spessore simulato con Anaconda python

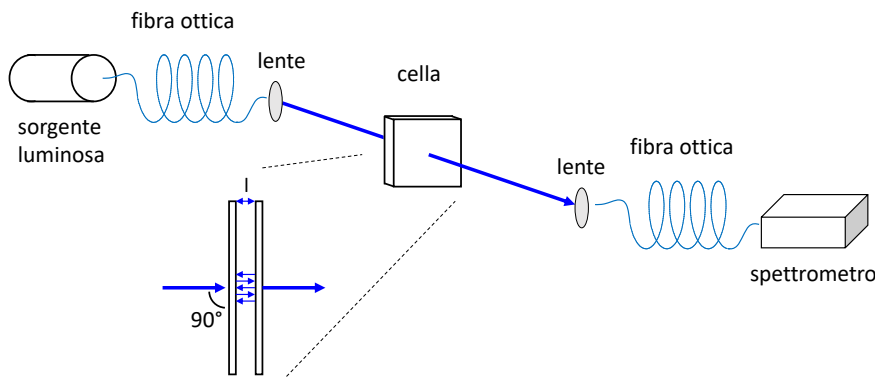


Figura 7.4: Schema di misura del setup usato per misurare lo spessore del campione con il fenomeno di interferenza di Fabry-Pérot.

Fabry-Pérot dalla quale si può ricavare lo spessore con l'equazione direttamente.

$$l = \frac{b^2}{2(c-a)\alpha} \quad (7.3)$$

Per effettuare la misura è necessario considerare α che corrisponde all'indice di rifrazione nel mezzo, che nel caso specifico è l'aria ($n=1$). Le variabili a, b, c corrispondono ad una sequenza di massimi e minimi della funzione (7.2) dell'equazione dell'interferenza di Fabry-Pérot; durante una misura per diminuire l'errore si effettuano di solito sullo spettro diverse misure ed infine si fa la media in quanto questo metodo permette di avere tante misure in parallelo a diverse lunghezze d'onda.

Con questo metodo è possibile misurare l'indice di rifrazione del cristallo liquido in modo differenziale. Per questo tipo di misura prima viene effettuata una misura di spessore dell'intercapedine della cella a vuoto (piena d'aria) e da questa misura si può ricavare lo spessore della cella. In seguito, la cella vuota viene riempita con il cristallo liquido di cui misurare l'indice di rifrazione; questo metodo funziona per la maggior parte dei liquidi. A questo punto

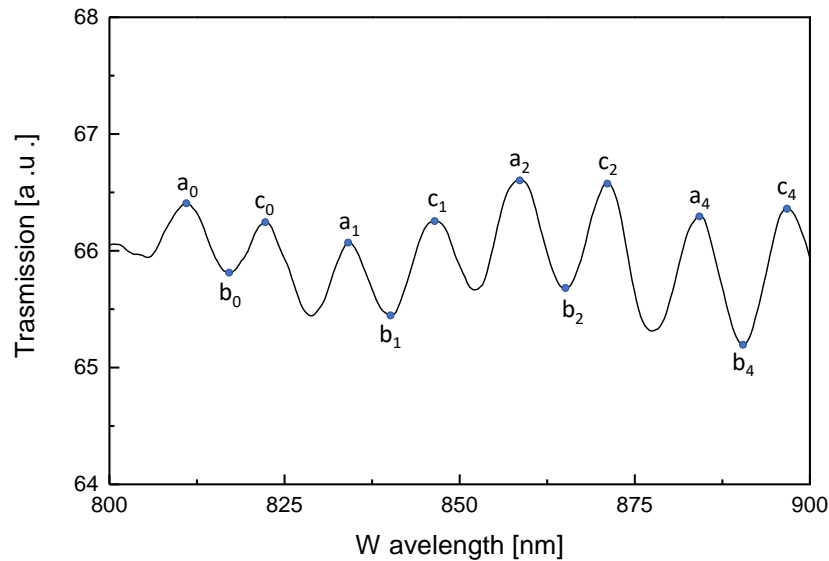


Figura 7.5: Nel grafico viene visualizzato uno spettro raccolto in trasmissione da una cella di $20\mu m$.

viene rifeffettuata la misura e da questi dati ottenuti, effettuando di nuovo i massimi e minimi della funzione ed utilizzando la formula inversa 7.2 dove è noto attualmente il valore l dalla prima misura, si può ricavare α che rappresenta l'indice di rifrazione del mezzo. Questo tipo di misura ha il vantaggio di non aver bisogno di sapere con alta precisione lo spessore della cella in quanto le due misure vengono effettuate nello stesso punto quindi lo spessore l non varia.

7.2 Tecniche di misure di campioni al microscopio ottico

Un aspetto importante è la misura della dimensione dei campioni sotto al microscopio; per questo si deve utilizzare un riferimento ottico nel caso specifico un micro righello come illustrato in figura (7.6).

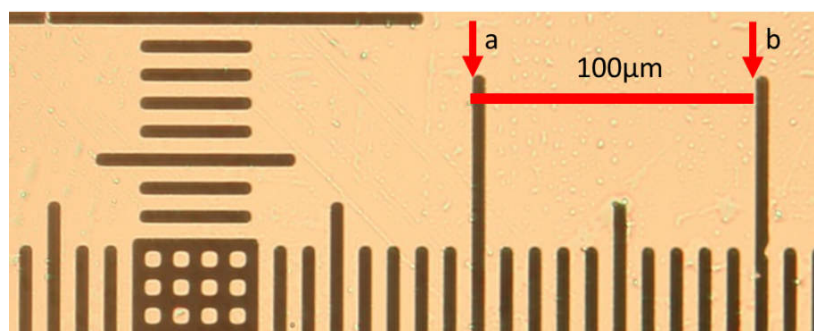


Figura 7.6: Foto micro righello

E' importante illustrare che la misura va effettuata tenendo conto del bordo del lato come mostrato in figura e l'intervallo a-b viene misurato sempre utilizzando gli stessi bordi esterni del micro righello.

In seguito, le immagini ottenute tramite la fotocamera del microscopio devono essere analizzate per effettuare le misure; nello specifico viene utilizzato il programma ImageJ.

7.3 Substrato di PVA

Una delle tecniche utilizzate per l'allineamento dei cristalli liquidi è la deposizione di un substrato 'rubato'. Nella fattispecie, il rubbing permette di creare una struttura come dei binari, in cui i cristalli liquidi hanno la tendenza ad allinearsi spontaneamente per minimizzare l'energia.

Per costruire il substrato è necessaria una deposizione di PVA (Alcool polivinilico) in strato sottile. Per questo si usa la tecnica di spin-coating: viene utilizzata una miscela di acqua distillata e 0.5% di PVA. In seguito la procedura di spin-coating ha una deposizione di questa miscela sopra tutta la superficie del campione; successivamente, il campione viene messo in rotazione inizialmente con 1200 RPM per 3 secondi e poi a 3000 RPM per 30 secondi. Dopo questa procedura in cui il substrato viene creato con lo spessore di pochi micron, è necessario effettuare la cottura del substrato ad una temperatura di 110°C per 60 minuti.

L'ultima fase consiste nel rubbing della superficie con lo strumento adatto.

7.4 Misura del fascio laser

Un aspetto importante delle misure è la misura della potenza del fascio; questa misura necessita di una misurazione del diametro del fascio in quanto la densità di potenza è legata alla superficie irraggiata come nella formula (è stata generalizzata per un fascio tondo) [82].

$$P_c = \frac{P_i}{4\pi r^2} \quad (7.4)$$

Per effettuare la misura del laser è necessario usare una procedura che consiste nella misura parziale della potenza coprendo il fascio progressivamente con una lama, come si può vedere in figura (7.7).

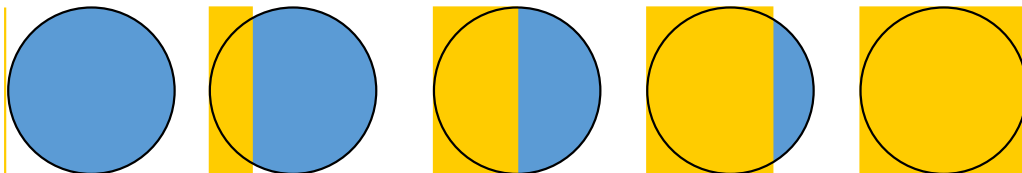


Figura 7.7: Una sequenza di immagini che illustra progressivamente la chiusura del fascio laser da parte della lama

Una volta effettuata la sequenza di misure relative ad un parziale oscuramento del fascio laser e le relative potenze, come si può vedere in figura 7.8a, abbiamo potuto ottenere una funzione in cui l'informazione del diametro del fascio è espresso nell'integrale della gaussiana. L'operazione di oscurare parzialmente il fascio laser può essere vista come una misura di un integrale di superficie in quanto il sensore di misura della potenza del fascio integra tutta la potenza che viene esposta sulla sua superficie. Per ricavarsi il fascio è sufficiente applicare la funzione inversa ai dati, nella fattispecie si usa la derivata in quanto inverso dell'integrale; prima di effettuare questa operazione i dati vengono normalizzati come in figura 7.8b. Dopo aver effettuato la derivata della funzione rispetto allo spazio in quanto la funzione di oscuramento del fascio è lineare si ottiene la funzione gaussiana del laser, poichè la sorgente laser ha una distribuzione di potenza che gli da un profilo gaussiano. Come si può vedere in figura, è stato applicato un fit dei dati con una funzione gaussiana: a questo punto è sufficiente leggere il valore del fit W in quanto rappresenta la metà della larghezza

della gaussiana.

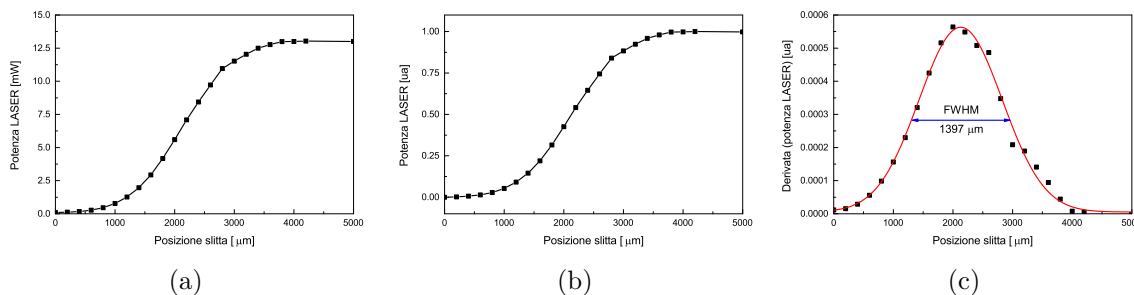


Figura 7.8: Serie di grafici dove vengono riportati i dati misurati in cui l'asse z corrisponde alla misura dello spazio relativo all'oscuramento del fascio (a) La rappresentazione dei dati della misura diretta (b) Rappresentazione dei dati normalizzati (c) Rappresentazione dei dati che sono stati derivati.

7.5 Soluzioni piranha

La soluzione piranha, che è una miscela di acido solforico (H_2SO_4) e perossido d'idrogeno (H_2O_2), è stata utilizzata per la pulizia della superficie ed il trattamento di superficie dei campioni.

È stata scelta la soluzione piranha per la sua proprietà di rendere idrofile le superficie idrosilandole aggiungendo radicali ossidrilici OH^+ ; questa proprietà è rimasta utile per la deposizione dei diversi trattamenti di superficie utilizzati durante le prove come ad esempio il rubbing, deposizione di teflon o PDMS[83]. La preparazione della soluzione piranha deve essere effettuata poco prima del suo utilizzo in quanto ha una durata di vita da 3 a 4 ore. Questo è dovuto al fatto che il perossido di idrogeno rilascia degli ioni di ossigeno che sono destinati a reagire con le molecole a base carbonica ed in seguito l'acido forte scioglie quelle molecole appena composte ma questa reazione avviene anche con lo stesso acido quindi a poco a poco la soluzione ritorna ad un pH neutro perdendo la sua efficacia dopo una decina di ore.

Per preparare ed utilizzare questa soluzione è necessario indossare i DPI con cura: nella fattispecie, gli occhiali di protezione, un camice e dei guanti resistenti all'acido solforico; in particolar modo non sono adatti i guanti in lattice o chirurgici ma devono essere utilizzati i guanti in neoprene a manica lunga.

Per effettuare la miscela dei due ingredienti è importante stare attento a versare delicatamente l'acido dentro l'acqua ossigenata (non dare da bere all'acido) in quanto avverrebbe una reazione esotermica che produrrebbe eccessivamente calore ed inoltre c'è la possibilità che si formi idrogeno gassoso; per questo è preferibile preparare delle soluzioni che non superino i 50 ml per volta.

Le proporzioni della miscela sono 1/4 di perossido di idrogeno (acqua ossigenata) e 3/4 di acido solforico.

Per effettuare la pulizia dei campioni è necessario appoggiarli all'interno di una scatola di Petri tenendo conto del verso in quanto la superficie superiore sarà quella dove il trattamento avrà più efficienza, in quanto alcuni materiali ad esempio il niobato di litio drogato ha una superficie preferenziale su cui ad esempio le cariche si formano in modo positivo o negativo. Ad esempio, per i vetri da laboratorio non sussiste questa problematica in quanto le due superfici sono equipollenti.

E' necessario riempire la Petri di soluzione piranha fino a coprire i campioni e lasciar agire per 60 secondi; in seguito è necessario sciacquare accuratamente i campioni con acqua ultra pura e stare molto attenti all'acqua di risciacquo in quanto contiene acido solforico ancora

attivo. Questa operazione deve essere effettuata almeno tre volte in modo da garantire la totale pulizia della soluzione piranha in quanto alcuni residui della soluzione potrebbero reagire con i trattamenti di superficie applicati in seguito. I trattamenti di superficie devono essere applicati nelle ore successive il più velocemente possibile in quanto la superficie rimane idrofila per non più di 3/4 ore; questo fenomeno è dovuto al fatto che l'aria presente sulla superficie del campione si combina con i portatori liberi con l'ossigeno contenuto nell'aria.

Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi si inserisce in un settore di ricerca su dei nuovi materiali appartenenti alla famiglia dei “materiali soffici”, quali cristalli liquidi liotropici di DNA, cristalli liquidi colesterici eliconici, e strutture ibride cristallo liquido/niobato di litio sia in configurazione microfluidica che in esperimenti di "optowetting". Questi materiali possiedono un grande interesse applicativo oltre che multidisciplinare: da un lato la caratterizzazione di materiali di nuova generazione riveste un interesse di carattere fondamentale, dall'altro le proprietà ottiche non lineari dei materiali possono trovare utilizzo in una moltitudine di ambiti: l'industria in primis e, non ultime, la medicina e la biologia.

I risultati più rilevanti di questa tesi sono stati:

1. la messa a punto di una tecnica ottica per la misura delle costanti elastiche e delle viscosità dei cristalli liquidi. Tale tecnica ha permesso la prima misura delle costanti elastiche di splay, twist e bend e relative viscosità, in cristalli liquidi di DNA;
2. la prima dimostrazione di accoppiamento di materiali liquido cristallini con niobato di litio in configurazione microfluidica;
3. la messa a punto di un metodo per la misura dei parametri di Stokes della luce trasmessa da cristalli liquidi eliconici;

Il lavoro svolto in questa tesi lascia aperte molte strade su cui concentrare gli sforzi futuri. Rimane tuttavia ancora necessario affrontare alcuni aspetti tecnici riguardanti le misure di polarimetria, attualmente effettuate con componenti non ideali, per arrivare ad un modello teorico paragonabile ad esperimenti effettuati con componentistica broadband.

Ulteriori studi sui materiali da noi utilizzati potrebbero aprire la strada al loro impiego nell'ambito, ad esempio, dei monitor a cristalli liquidi bistabili (CH-LCD).

Bibliografia

- [1] Liana Lucchetti, Giovanni Nava, Raouf Barboza, Fabrizio Ciciulla, and Tommaso Bellini. Optical force-based detection of splay and twist viscoelasticity of ccn47 across the nematic-to-smectic a transition. *Journal of Molecular Liquids*, page 115520, 2021.
- [2] Liana Lucchetti, Tommaso P. Fraccia, Giovanni Nava, Taras Turiv, Fabrizio Ciciulla, Lucas Bethge, Sven Klussmann, Oleg D. Lavrentovich, and Tommaso Bellini. Elasticity and viscosity of dna liquid crystals. *ACS Macro Letters*, 0(0):1034–1039, 0.
- [3] G. Nava, F. Ciciulla, O. S. Iadlovskaya, O. D. Lavrentovich, F. Simoni, and L. Lucchetti. Pitch tuning induced by optical torque in heliconical cholesteric liquid crystals. *Phys. Rev. Research*, 1:033215, Dec 2019.
- [4] P. Mengucci, A. Rocchi, F. Ciciulla, G. Barucca, and E. Santecchia. Characterization and optimization of level measurement by an ultrasonic sensor system. *IEEE Sensors Journal*, 19(8):1–1, 2019.
- [5] Silvio Bonfadini, Fabrizio Ciciulla, Luigino Criante, Annamaria Zaltron, Francesco Simoni, Victor Reshetnyak, and Liana Lucchetti. Optofluidic platform using liquid crystals in lithium niobate microchannel. *Scientific Reports*, 9(1):1062, 2019.
- [6] L. Lucchetti, T.P. Fraccia, F. Ciciulla, and T. Bellini. Non-linear optical measurement of the twist elastic constant in thermotropic and DNA lyotropic chiral nematics. *Scientific Reports*, 7(1), 2017.
- [7] L. Lucchetti, K. Kushnir, V. Reshetnyak, F. Ciciulla, A. Zaltron, C. Sada, and F. Simoni. Light-induced electric field generated by photovoltaic substrates investigated through liquid crystal reorientation. *Optical Materials*, 73, 2017.
- [8] Lucchetti Liana, p. fraccia Tommaso, Ciciulla Fabrizio, Simoni Francesco, and Bellini Tommaso. Giant optical nonlinearity in DNA lyotropic liquid crystals. *Optics Express*, 25(21):132–134, 2017.
- [9] L. Lucchetti, K. Kushnir, F. Ciciulla, A. Zaltron, G. Bettella, G. Pozza, C. Sada, V. Reshetnyak, and F. Simoni. All-optical phase shifter with photovoltaic liquid crystal cell. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 9940, 2016.
- [10] Tatyana Volk and Manfred Wöhlecke. *Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching*, volume 115. Springer Science & Business Media, 2008.
- [11] L. Lucchetti, K. Kushnir, A. Zaltron, and F. Simoni. Liquid crystal cells based on photovoltaic substrates. *Journal of the European Optical Society - Rapid publications*, 11(0), 2016.
- [12] U. Schlarb and K. Betzler. Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit. *Phys. Rev. B*, 48:15613–15620, Dec 1993.

- [13] L. Lucchetti, K. Kushnir, A. Zaltron, and F. Simoni. Light controlled phase shifter for optofluidics. *Opt. Lett.*, 41(2):333–335, Jan ts , .
- [14] Neil W Ashcroft and N David Mermin. Solid state physics. *Appendix N*, 166, 1976.
- [15] Dragan Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 61(9):1267–1324, sep 1998.
- [16] Roberto Osellame, Giulio Cerullo, and Roberta Ramponi. *Femtosecond laser micro-machining: photonic and microfluidic devices in transparent materials*, volume 123. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] F. Simoni, P. Spegni, S. Bonfadini, D.E. Lucchetta, S. Lo Turco, and L. Criante. Optofluidic microlasers based on femtosecond micromachining technology. *Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics*, 4(1), 28 Aug. 2017.
- [18] M.A. Curiel, N. Nedev, D. Nesheva, J. Soares, R. Haasch, M. Sardela, B. Valdez, B. Sankaran, E. Manolov, I. Bineva, and I. Petrov. Microstructural characterization of thin siox films obtained by physical vapor deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1):132 – 136, 2010. Advances in Semiconducting Materials.
- [19] DJ Tritton. Physical fluid dynamics, ser, 1988.
- [20] Jean Berthier and Pascal Silberzan. *Microfluidics for biotechnology*. Artech House, 2010.
- [21] Roman Grigoriev and Heinz Georg Schuster. *Transport and mixing in laminar flows*. John Wiley & Sons, 2012.
- [22] L. Lucchetti, K. Kushnir, A. Zaltron, and F. Simoni. Light controlled phase shifter for optofluidics. *Opt. Lett.*, 41(2):333–335, Jan 2016.
- [23] G. Bettella, R. Zamboni, G. Pozza, A. Zaltron, C. Montevecchi, M. Pierno, G. Mistura, C. Sada, L. Gauthier-Manuel, and M. Chauvet. Linbo3 integrated system for opto-microfluidic sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 282:391 – 398, 2019.
- [24] Michi Nakata, Giuliano Zanchetta, Brandon D. Chapman, Christopher D. Jones, Julie O. Cross, Ronald Pindak, Tommaso Bellini, and Noel A. Clark. End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6– to 20–base pair dna duplexes. *Science*, 318(5854):1276–1279, 2007.
- [25] Giuliano Zanchetta, Tommaso Bellini, Michi Nakata, and Noel A. Clark. Physical polymerization and liquid crystallization of rna oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, 130(39):12864–12865, 2008. PMID: 18774799.
- [26] Tommaso P. Fraccia, Gregory P. Smith, Lucas Bethge, Giuliano Zanchetta, Giovanni Nava, Sven Klussmann, Noel A. Clark, and Tommaso Bellini. Liquid crystal ordering and isotropic gelation in solutions of four-base-long dna oligomers. *ACS Nano*, 10(9):8508–8516, 2016. PMID: 27571250.
- [27] Cristiano De Michele, Lorenzo Rovigatti, Tommaso Bellini, and Francesco Sciortino. Self-assembly of short dna duplexes: from a coarse-grained model to experiments through a theoretical link. *Soft Matter*, 8:8388–8398, 2012.
- [28] David L Nelson and Michael M Cox. *I principi di biochimica di Lehninger*. Zanichelli, 2002.

- [29] Giuliano Zanchetta, Fabio Giavazzi, Michi Nakata, Marco Buscaglia, Roberto Cerbino, Noel A Clark, and Tommaso Bellini. Right-handed double-helix ultrashort dna yields chiral nematic phases with both right-and left-handed director twist. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(41):17497–17502, 2010.
- [30] Yuriy K Sirenko and S Strom. Modern theory of gratings. *Resonant Scattering: Analysis Techniques and Phenomena*, 2010.
- [31] Shuang Zhou, Krishna Neupane, Yuriy A. Nastishin, Alan R. Baldwin, Sergij V. Shiyanovskii, Oleg D. Lavrentovich, and Samuel Sprunt. Elasticity, viscosity, and orientational fluctuations of a lyotropic chromonic nematic liquid crystal disodium cromoglycate. *Soft Matter*, 10:6571–6581, 2014.
- [32] A. G. Chmielewski. Viscosity coefficients of some nematic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 132(3-4):339–352, 1986.
- [33] M. Cui and J. R. Kelly. Temperature dependence of visco-elastic properties of 5cb. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 331(1):49–57, 1999.
- [34] Jitendra Kumar, V. Manjuladevi, R.K. Gupta, and S. Kumar. Effect of octadecylamine-functionalised swcnts on the elastic constants and electro-optic response of a liquid crystal. *Liquid Crystals*, 42(3):361–369, 2015.
- [35] M. Praveen Kumar, D. Venkata Sai, and Surajit Dhara. Effect of sm-a short-range order on the activation energies of translational and rotational viscosities of nematic liquid crystals with highly polar molecules. *Phys. Rev. E*, 98:062701, Dec 2018.
- [36] Greta Babakhanova, Zeinab Parsouzi, Sathyanarayana Paladugu, Hao Wang, Yu. A. Nastishin, Sergij V. Shiyanovskii, Samuel Sprunt, and Oleg D. Lavrentovich. Elastic and viscous properties of the nematic dimer cb7cb. *Phys. Rev. E*, 96:062704, Dec 2017.
- [37] Melone Roberto, Caciuffo Savino. *Fisica Generale - elettromagnetismo ed ottica*. Zanichelli, 1994.
- [38] Giuliano Ortolani and Ezio Venturi. *Manuale di elettrotecnica elettronica e automazione*. Hoepli, 2017.
- [39] Marco Luise, Giorgio M Vitetta, and ANTONIO ALBERTO D’AMICO. *Teoria dei segnali analogici*. The McGraw-Hill Companies, Srl, 2005.
- [40] John Robert Taylor. *Introduzione all’analisi degli errori: lo studio delle incertezze nelle misure fisiche*. Zanichelli, 1986.
- [41] Zahir M Hussain, Amin Z Sadik, and Peter O’Shea. *Digital signal processing: an introduction with MATLAB and applications*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [42] Jie Xiang, Sergij V. Shiyanovskii, Corrie Imrie, and Oleg D. Lavrentovich. Electrooptic response of chiral nematic liquid crystals with oblique helicoidal director. *Phys. Rev. Lett.*, 112:217801, May 2014.
- [43] Jie Xiang, Yannian Li, Quan Li, Daniel A. Paterson, John M. D. Storey, Corrie T. Imrie, and Oleg D. Lavrentovich. Electrically tunable selective reflection of light from ultraviolet to visible and infrared by heliconical cholesterics. *Advanced Materials*, 27(19):3014–3018, 2015.
- [44] Robert B. Meyer. Effects of electric and magnetic fields on the structure of cholesteric liquid crystals. *Applied Physics Letters*, 12(9):281–282, 1968.

- [45] P.G. De Gennes. Calcul de la distorsion d'une structure cholesterique par un champ magnetique. *Solid State Communications*, 6(3):163 – 165, 1968.
- [46] Mateusz Mrukiewicz, Olena S. Iadlovská, Greta Babakhanova, Simon Siemianowski, Sergij V. Shiyankovskii, and Oleg D. Lavrentovich. Wide temperature range of an electrically tunable selective reflection of light by oblique helicoidal cholesteric. *Liquid Crystals*, 46(10):1544–1550, 2019.
- [47] Francesco Simoni. *Introductory Matter Physics*. WORLD SCIENTIFIC, 2018.
- [48] Lev M Blinov. *Structure and properties of liquid crystals*, volume 123. Springer Science & Business Media, 2011.
- [49] H. Stegemeyer and K.-J. Mainusch. Optical rotatory power of liquid crystal mixtures. *Chemical Physics Letters*, 6(1):5 – 6, 1970.
- [50] R. Bartolino and F. Simoni. Rotatory power of cholesteric liquid crystals. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 27(8):1179–1186, 1980.
- [51] Hl. De Vries. Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals. *Acta Crystallographica*, 4(3):219–226, 1951.
- [52] Frederic J. Kahn. Electric-field-induced color changes and pitch dilation in cholesteric liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 24:209–212, Feb 1970.
- [53] B Ya Zel'dovich and NV Tabiryan. Orientational effect of a light wave on a cholesteric. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 82:167–176, 1982.
- [54] E. Santamato, G. Abbate, P. Maddalena, and Y. R. Shen. Optically induced twist frédéricisz transitions in planar-aligned nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 36:2389–2392, Sep 1987.
- [55] M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, B. A. Timimi, and H. Zimmermann. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, 84:031704, Sep 2011.
- [56] Volodymyr Borshch, Y-K Kim, Jie Xiang, Min Gao, Antal Jákli, Vitaly P Panov, Jagdish K Vij, Corrie T Imrie, Maria-Gabriela Tamba, Georg H Mehl, et al. Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nature communications*, 4:2635, 2013.
- [57] R.G.M. Caciuffo and S. Melone. *Fisica generale meccanica e termodinamica*. Collana di fisica. Testi e manuali. Zanichelli, 1994.
- [58] Vladimir G Chigrinov. *Liquid crystal photonics*. 2014.
- [59] B. I. Senyuk, I. I. Smalyukh, and O. D. Lavrentovich. Switchable two-dimensional gratings based on field-induced layer undulations in cholesteric liquid crystals. *Opt. Lett.*, 30(4):349–351, Feb 2005.
- [60] Lev M Blinov. *Liquid Crystal Phases*. Springer, 2011.
- [61] Frieder Mugele and Jason Heikenfeld. *Electrowetting: Fundamental Principles and Practical Applications*. John Wiley & Sons, 2018.

- [62] P. Ferraro, S. Coppola, S. Grilli, M. Paturzo, and V. Vespini. Dispensing nano–pico droplets and liquid patterning by pyroelectrodynamics shooting. *Nature Nanotechnology*, 5(6):429–435, Jun 2010.
- [63] Frieder Mugele. Fundamental challenges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics. *Soft Matter*, 5:3377–3384, 2009.
- [64] Kock-Yee Law and Hong Zhao. *Surface wetting: characterization, contact angle, and fundamentals*. Springer Switzerland, 2016.
- [65] Carlo Rigoni, Matteo Pierno, Giampaolo Mistura, Delphine Talbot, René Massart, Jean-Claude Bacri, and Ali Abou-Hassan. Static magnetowetting of ferrofluid drops. *Langmuir*, 32(30):7639–7646, 2016. PMID: 27385506.
- [66] C. J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. *The Physics of Fluids*, 31(10):2786–2795, 1988.
- [67] B. Alkhairalla, H. Allinson, N. Boden, S. D. Evans, and J. R. Henderson. Anchoring and orientational wetting of nematic liquid crystals on self-assembled monolayer substrates: An evanescent wave ellipsometric study. *Phys. Rev. E*, 59:3033–3039, Mar 1999.
- [68] S. Krishnaswamy and R. Shashidhar. Experimental studies of the surface tension of nematic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 35(3-4):253–259, 1976.
- [69] Xi Chen, Eva Korblova, Dengpan Dong, Xiaoyu Wei, Renfan Shao, Leo Radzihovsky, Matthew A. Glaser, Joseph E. Maclennan, Dmitry Bedrov, David M. Walba, and Noel A. Clark. First-principles experimental demonstration of ferroelectricity in a thermotropic nematic liquid crystal: Polar domains and striking electro-optics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(25):14021–14031, 2020.
- [70] Anthony Quinn, Rossen Sedev, and John Ralston. Contact angle saturation in electrowetting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13):6268–6275, 2005. PMID: 16851696.
- [71] Aurélien F. Stalder, Tobias Melchior, Michael Müller, Daniel Sage, Thierry Blu, and Michael Unser. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1):72 – 81, 2010.
- [72] Francesco Simoni. *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals*. WORLD SCIENTIFIC, 1997.
- [73] H. Lee and M. M. Labes. Phase diagram and thermodynamic properties of disodium cromoglycate-water lyomesophases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 91(1-2):53–58, 1983.
- [74] Rafael Tadmor. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir*, 20(18):7659–7664, 2004. PMID: 15323516.
- [75] Dennis H Goldstein. *Polarized light*. CRC press, 2017.
- [76] C. Flueraru, S. Latoui, J. Besse, and P. Legendre. Error analysis of a rotating quarter-wave plate stokes’ polarimeter. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 57(4):731–735, 2008.
- [77] Giovanni Giusfredi. *Manuale di ottica*. Springer, 2015.

- [78] Filip Bruyneel, Herbert De Smet, Jan M.A. Vanfleteren, and Andre Van Calster. Method for measuring the cell gap in liquid-crystal displays. *Optical Engineering*, 40(2):259 – 267, 2001.
- [79] Xinyu Zhu, Wing Kit Choi, and Shin Tson Wu. A simple method for measuring the cell gap of a reflective twisted nematic LCD. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 49(11):1863–1867, 2002.
- [80] Shug June Hwang. Precise optical retardation measurement of nematic liquid crystal display using the phase-sensitive technique. *IEEE/OSA Journal of Display Technology*, 1(1):77–81, 2005.
- [81] K. H. Yang. Measurements of empty cell gap for liquid-crystal displays using interferometric methods. *Journal of Applied Physics*, 64(9):4780–4781, 1988.
- [82] Orazio Svelto and David C Hanna. *Principles of lasers*, volume 1. Springer, 2010.
- [83] Kai-Seng Koh, Jitkai Chin, Joanna Chia, and Choon-Lai Chiang. Quantitative studies on pdms-pdms interface bonding with piranha solution and its swelling effect. *Micromachines*, 3(2):427–441, 2012.

Appendice A

Pubblicazioni su riviste internazionali



Optical force-based detection of splay and twist viscoelasticity of CCN47 across the Nematic-to-Smectic A transition

Liana Lucchetti ^{a,*}, Giovanni Nava ^b, Raouf Barboza ^a, Fabrizio Ciciulla ^a, Tommaso Bellini ^b

^a Dipartimento SIMAU, Università politecnica delle Marche, via Brecce Bianche, 60131 Ancona, Italy

^b Dipartimento di Biotecnologie Mediche e Medicina Traslazionale, Università di Milano, via Fratelli Cervi 93, I-20090 Segrate, MI, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 November 2020

Received in revised form 25 January 2021

Accepted 27 January 2021

Available online 30 January 2021

Keywords:

Liquid crystals

Elastic constants

Nematic viscosity

Nematic-smectic phase transition

ABSTRACT

We measured the splay and twist elastic constant K and viscosity η of CCN47 by coupling optical forces with the nematic director and detecting the resulting deformation. This approach enables to separately induce each of the two distortions and allows to characterize the viscoelastic properties of both the nematic and the smectic A phase. We find that in the nematic phase far from the transition the splay elastic constant K_1 is larger than that of twist K_2 , while its viscosity is smaller, $\eta_{\text{splay}} < \eta_{\text{twist}}$. Upon lowering the temperature, K_1 and η_{splay} continuously increase in the nematic and smectic phase. On the contrary, K_2 and η_{twist} exhibit an abrupt growth when approaching the N/SmA transition, confirming the expected critical behavior. The twist viscoelastic ratio remains approximately constant in the whole nematic phase, indicating that the critical exponents for K_2 and η_{twist} are similar.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that liquid crystals exhibit elastic behavior: any attempt to deform the molecular alignment gives rise to an elastic restoring force whose amplitude is quantified by the elastic constants [1]. In the nematic phase, the elastic response to any distortion of the molecular director can be described by a suitable combination of three coefficients related to the three basic types of deformations: splay (K_1), twist (K_2) and bend (K_3) [2]. The knowledge of these three coefficients is important since they are essential for the description of all phenomena where the nematic orientation is manipulated by external fields. Moreover, they provide very sensitive probes of the microscopic structures of ordered states.

Common strategies to measure the elastic coefficients in liquid crystals are based on the Freedericks transition induced by an external electric or magnetic field [3–5] and on static and dynamic light scattering [3,6,7]. Although successful in characterizing many thermotropic and lyotropic LCs, these techniques suffer limitations. Those based on the Freedericks transition require extremely well aligned systems and highly homogenous fields. Moreover, the use of external electric fields can produce ionic currents that can disturb the experiment [8]. The approach based on static light scattering, which also needs high quality cells, requires a precise determination of the absolute value of scattered intensity, and thus critically depends on a very difficult calibration. In dynamic light scattering, much easier to be performed, the light

scattered by orientational fluctuations of the director gives access to mixed splay and twist modes and enables determining only the ratios between the elastic constants or between viscosities and elastic constants, the so-called viscoelastic ratios [6,7].

We recently proposed that the coupling between optical fields and nematic director can be exploited for the direct measurement of the three elastic coefficients and of the related viscosities [9,10]. This Pump-Probe Elastic Sampling (PPES) method is based on a pump-probe technique and relies on the use of optical torques, with no need of electric or magnetic fields. Moreover, since both pump and probe beams are focused on areas a few tenths of micron wide, this method can be applied on local portions of the samples and is thus not much affected by alignment imperfections. A key advantage of PPES is that the intrinsic flexibility of the experimental design, allowed by optical beam manipulation, enables to realize two distinct torque geometries that selectively induce pure splay and pure twist deformations.

Here we use PPES to characterize the splay and twist viscoelasticity of CCN47 as a function of temperature. We chose this specific liquid crystal because: (i) it is in the Nematic (N) phase over a wide temperature (T) interval allowing to appreciate the temperature dependence of viscoelasticity in that phase; (ii) it has a low birefringence ($\Delta n \approx 10^{-2}$), which is desirable for the application of our method, since it simplifies the interpretation of the changes in birefringence induced by the optical pump; (iii) it features a Smectic A (SmA) phase, which gives us the opportunity to extend our approach to the exploration of elasticity of such a phase and to study the viscoelastic behavior across the transition.

We find that PPES is effective in determining the values of K_1 and η_{splay} across the N-SmA transition and in the SmA phase. We confirm

* Corresponding author.

E-mail address: l.lucchetti@univpm.it (L. Lucchetti).

the expected divergence of K_2 and η_{twist} in the vicinity of the phase transition. The values we obtain for K_1 within the nematic phase are in fair agreement with those reported in literature for CCN47 as measured via electrically induced Fredericksz transition [11,12]. We are not aware of any previous evaluation of K_2 , η_{twist} and η_{splay} of CCN47.

1.1. Experimental method

4'-butyl-4-heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile (CCN47) cells have been prepared by assembling two PVA coated glasses rubbed to induce planar alignment of the molecular director. Two different cell thicknesses d , as determined by mylar spacers and measured by an interferometric technique, have been selected: $20\mu\text{m}$ for the measurement of splay viscoelasticity and $10\mu\text{m}$ for that of twist. Cells have been filled in the isotropic phase and slowly cooled. Cell temperature has been controlled by a CalCTech hot stage with an accuracy of $0.5\text{ }^\circ\text{C}$. All the experiments have been performed between $29\text{ }^\circ\text{C}$ and $59\text{ }^\circ\text{C}$, on cooling the samples from the isotropic phase.

CCN47 has a wide N phase sandwiched between the SmA and the Isotropic (Iso) phases. According to our data: $T_{\text{SmA/N}} = 30.5\text{ }^\circ\text{C}$ and $T_{\text{N/Iso}} = 59.5\text{ }^\circ\text{C}$. Bulk birefringence Δn has been evaluated via polarized optical microscopy using the Levy chart. Results are shown in Fig. 1a as a function of T . The line is a best fit to $\Delta n(T)$ with the equation [13]: $\Delta n = \Delta n^* + A(T^* - T)^\beta$, where $\Delta n^* = 0.0038$, $A = 0.0125$, $T^* = 59.2\text{ }^\circ\text{C}$ and $\beta = 0.28$, consistent with typical values for nematic LCs [14]. Bulk birefringence ranges from 0.012 to 0.031.

Measurements of the splay and twist viscoelasticity were performed with a pump-probe set up, in two different geometries as sketched in Fig. 1b and c. The ‘‘pump’’ field is provided by an Ar^+ laser ($\lambda = 514\text{ nm}$) and is focused on the sample in a spot of about $50\mu\text{m}$ diameter. Experiments were performed by stepwise irradiation of the samples with pump intensity $I_p = (10^4 - 10^7)\text{ W/m}^2$. The effect of pump irradiation is detected by a low power ‘‘probe’’ beam (a 5 mW HeNe laser) having a suitable initial polarization, counter-propagating with respect to the pump and focused at the center of the pump spot. The transmitted intensity $I_T(t)$ of the probe beam is measured after a crossed analyzer as a function of time t .

In geometry 1 (Fig. 1b), the pump light is linearly polarized along the rubbing direction x and illuminates the LC cell at oblique incidence, β

being the angle with respect to the surface normal. This arrangement gives rise to an optical torque Γ able to induce a tilt $\theta(z)$ of the LC nematic director \mathbf{n} in the x - z plane, which corresponds to a pure splay deformation. This deformation is detected by a probe beam linearly polarized at 45° with respect to the pump. As the splay deformation is induced, the effective birefringence experienced by the probe beam changes, producing a variation of the transmitted intensity.

In geometry 2 (Fig. 1c), designed to induce a pure twist deformation, the pump beam is linearly polarized at 45° with respect to the rubbing direction x and impinges on the cell at normal incidence thus producing a torque and an angular deformation $\varphi(z)$ in x - y plane. The probe beam is linearly polarized at an angle α which is either 35° or 55° degrees with respect to cell rubbing and measured after a crossed analyzer. As the twist deformation is induced, the director \mathbf{n} is tilted away from the rubbing direction, producing an increase or decrease in the transmitted probe intensity I_T , depending on α .

2. Results

2.1. Geometry 1 (splay deformation)

Fig. 2a shows a set of $I_T(t)$ curves obtained in geometry 1 at a given temperature ($T = 50\text{ }^\circ\text{C}$) for different values of I_p (colored lines). I_T has been normalized by the incident probe intensity I_0 . The shaded region indicates the time interval during which the pump is on. We fit all $I_T/I_0(t)$ with exponential rises and decays having the same characteristic time $\tau_1(T)$. Fitting curves are shown in the figure as dashed black lines. The saturation values of the fitting functions (I_1/I_0), are shown in Fig. 2b as a function of I_p .

The values I_1/I_0 and τ_1 contain all the information on both the splay elasticity K_1 and viscosity η_{splay} . These quantities can be indeed determined from the data once a detailed description of the pump-induced deformation of the nematic director and of the effects of such deformation on the propagation and polarization of the probe light, is given. To this aim we modeled the response of the system as described in the following.

The optical torque Γ acting on the LC director, tilts \mathbf{n} by an angle θ (z) within the x - z plane. In equilibrium, the optical torque density $\Gamma_1 = \frac{\Delta n}{c} I_p \sin 2\beta$, c being the speed of light, and the splay elastic torque

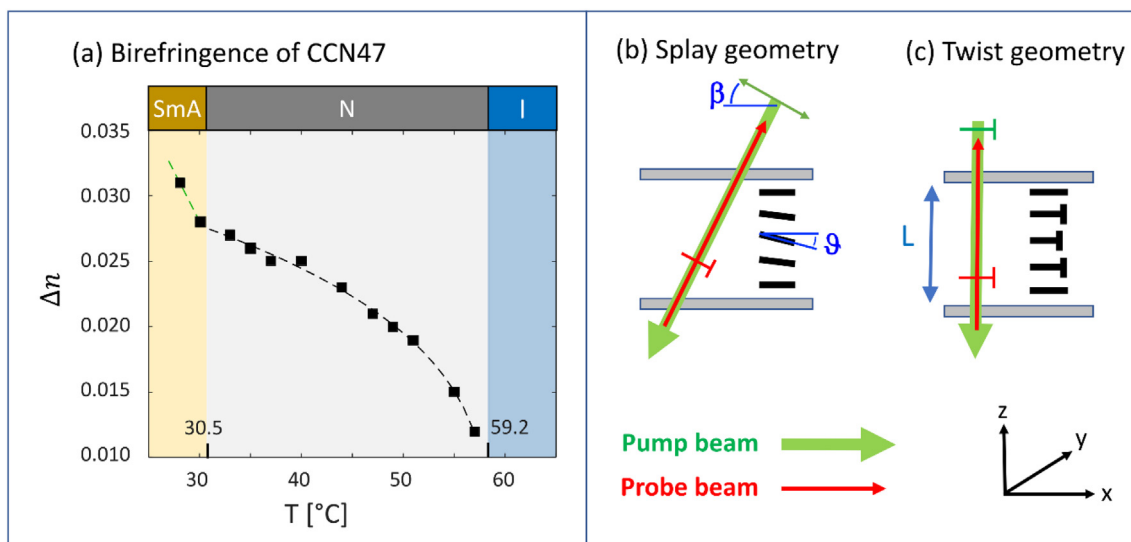


Fig. 1. Panel a: Birefringence (Δn) as a function of temperature (T) for CCN47 across its nematic (N, gray shading) and smectic A (SmA, yellow shading) phase range. Black and green dashed lines interpolate the data in the N and SmA phases, respectively. Panels b and c: sketch of the geometries used to perform the pump-probe experiment. Pump and probe are pictured as green and red arrows, respectively. They are counter-propagating, with probe beam focused within the pump spot. Splay geometry (panel b): pump and probe beams are tilted by the same angle θ with respect to the cell normal z , inducing a director tilt β within the x - z plane. The pump beam is polarized in the x - z plane (green double arrow), while the probe polarization is tilted out of the x - z plane (red T symbol). L is the cell thickness. Twist geometry (panel c): pump and probe are along the cell normal, their polarization is in the x - y plane (red and green T symbol). The nematic director is tilted of an angle φ in the x - y plane (black T symbols).

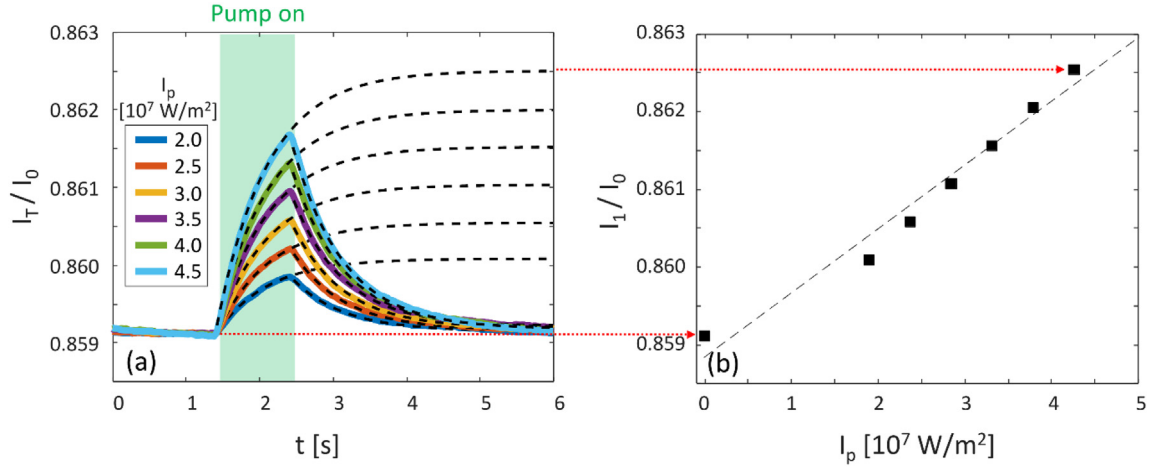


Fig. 2. Panel a: probe intensity I_T transmitted by the LC cell in the splay geometry, normalized by the probe intensity I_0 as a function of time at $T = 50^\circ\text{C}$ for different values of pump intensity, as in the legend. Green shading: time interval during which the sample is irradiated by pump light. All rise and decay relaxations have been fitted by exponential functions with the same characteristic time τ_1 (black dashed lines). The fitting curves to the rise response are drawn to reach their asymptotic values, I_1 , which are reported in Panel b (dotted red arrow constructions) as a function of the pump intensity.

density $\Gamma_{EL} = K_1 \frac{d^2\vartheta}{dz^2}$ are balanced, so that $\frac{d^2\vartheta}{dz^2} = \frac{\Delta n I_p \sin 2\beta}{c K_1}$. Since $\vartheta(0) = \vartheta(L) = 0$ because of the coupling with the surface, this equation leads, in the limit of small reorientation, to

$$\vartheta(z) = \frac{\Delta n I_p \sin 2\beta}{2 c K_1} z(L-z) \quad (1)$$

From the tilt angle profile $\vartheta(z)$ one can compute the effective order parameter experienced by probe light travelling through the cell at an angle β and thus the difference in optical path for optical fields polarized in the x-y and x-z planes. The phase shift δ produced between the two is

$$\delta = \delta_0 \left(\frac{3\cos\beta - 1}{2} + \frac{\Delta n I_p L^2 \sin^2 2\beta}{8 c K_1} \right) \frac{1}{\cos\beta} \quad (2)$$

where $\delta_0 = 2\pi L \Delta n / \lambda$. From Eq. 2 we can then compute the probe light intensity transmitted between crossed polarizers (I_1), normalized for the probe intensity I_0

$$\frac{I_1}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{\delta_0}{2 \cos\beta} \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\Delta n I_p L^2 \sin^2 2\beta}{8 c K_1} \right)\right) \quad (3)$$

By expanding Eq. 3 in the limit of small I_p , i.e. at the lowest order in the perturbation of the nematic director, we obtain

$$\frac{I_1}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\delta_0}{2 \cos\beta} \left(\frac{3\cos\beta - 1}{4} \right)\right) + \delta_0 \frac{\Delta n I_p L^2 \sin^2 2\beta}{16 c K_1 \cos\beta} \sin\left(\frac{\delta_0}{\cos\beta} \left(\frac{3\cos\beta - 1}{2} \right)\right) \quad (4)$$

This equation indicates that, to a first order, the change in the transmitted intensity is linear in the pump intensity, i.e. it has the shape

$$\frac{I_1}{I_0} = A_1 + \frac{B_1}{K_1} I_p \quad (5)$$

where the coefficients A_1 and B_1 depend on the experimental design (L , Δn , λ , β):

$$A_1 = \sin^2\left(\frac{\delta_0}{2 \cos\beta} \left(\frac{3\cos\beta - 1}{4} \right)\right) \quad (6)$$

$$B_1 = \frac{\delta_0 \Delta n L^2 \sin^2 2\beta}{16 c \cos\beta} \sin\left(\frac{\delta_0}{\cos\beta} \left(\frac{3\cos\beta - 1}{2} \right)\right) \quad (7)$$

A linear fit of the data in Fig. 2b, shown by a black dashed line, thus allows determining K_1 at the specific temperature $T = 50^\circ\text{C}$. By means of similar measurements, we determined the value of K_1 for different temperatures down to the SmA phase.

2.2. Geometry 2 (twist deformation)

Fig. 3a shows a set of curves measured in geometry 2 at the same $T = 50^\circ\text{C}$ as in Fig. 2, for different pump intensities (colored lines) and with $\alpha = 35^\circ$. We fit all $I_T/I_0(t)$, rise and fall, with equal double exponentials (same characteristic times and relative intensities, dashed lines), from which we determine the saturation values I_2/I_0 . Fig. 3b shows I_2/I_0 vs. I_p . As in the previous geometry, by relying on a modelling of the effects of the pump light on the LC director, an adequate fitting of the data enables determining of the twist elastic constant.

In the thin cell limit, the optical torque on the director can be safely approximated as uniform throughout the cell and expressed as $\Gamma_{\text{thin}} = \frac{\Delta n}{c} I_p$. The optical torque is balanced by the twist elastic torque density $\Gamma_{EL} = K_2 \frac{d^2\varphi}{dz^2}$ where φ is the angle between director and rubbing direction in the x-y plane. Boundary conditions are $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$. We obtain

$$\varphi(z) = \frac{\Delta n I_p}{2 c K_2} z(L-z) \quad (8)$$

This deformation changes the optical properties of the cell in two ways: (i) by disrupting the uniform alignment, it induces a decrease of the effective birefringence; (ii) by favoring a different direction of the director in the xy plane, it modifies the average direction of the optical axis. These two effects can be explicitly calculated by computing the 2D nematic order parameter tensor on the basis of the angular distribution of the nematic director. From its diagonalization we obtain that the tilt of the average optical axis $\langle\varphi\rangle$ is

$$\langle\varphi\rangle = \frac{\Delta n I_p}{12 c K_2} \quad (9)$$

while from its eigenvalues we find that the change in the effective birefringence is $\delta\Delta n = O(E^4)$ and thus can be neglected when the twist is small.

The change in the optical axis can be detected by the probe beam, which propagates counter to the pump beam with polarization at an angle α with respect to the rubbing direction. The probe light is measured after an analyzer oriented perpendicularly to its initial polarization

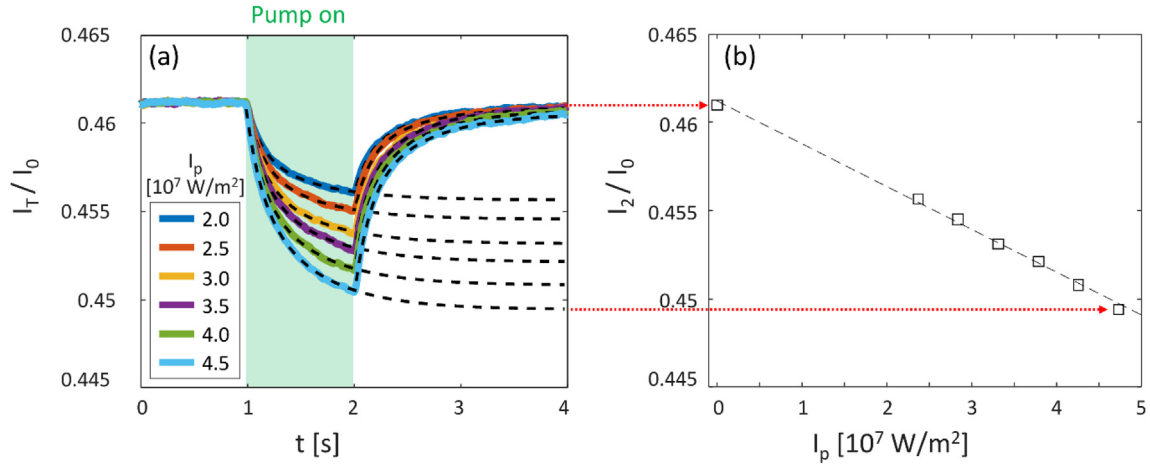


Fig. 3. Panel a: probe intensity I_T transmitted by the LC cell in the twist geometry, normalized by the probe intensity I_0 as a function of time at $T = 50^\circ\text{C}$ for different values of pump intensity, as in the legend. Green shading: time interval during which the sample is irradiated by pump light. All rise and decay relaxations have been fitted by equal double exponentials as described in the text, with free parameter τ_2 (black dashed lines). The fitting curves to the rise response are drawn to reach their asymptotic values, I_2 , which are reported in Panel b (dotted red arrow constructions) as a function of the pump intensity.

($\alpha - \pi/2$). We have performed experiments with $\alpha = 35^\circ$ and $\alpha = 55^\circ$. The choice $\alpha = 45^\circ$, which maximizes transmission, is not appropriate since it minimizes the sensitivity to small tilts of the optical axis.

In these conditions the transmitted intensity of the probe is

$$\frac{I_2}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \sin^2(2(\alpha - \langle\varphi\rangle)) \approx \sin^2\left(\frac{\delta_0}{2}\right) \sin^2(2\alpha) - \frac{\Delta n I_p L^2 \sin(4\alpha) \sin^2(\delta_0/2)}{6 c K_2} \quad (10)$$

where we considered only the lowest order effects in pump power.

Eq. 10 applies in the limit of thin cells, where the polarization of the pump beam is uniform throughout the cell. When instead the difference of optical path of ordinary vs. extraordinary polarization is not much smaller than the wavelength, the change in the polarization state as the pump beam propagates through the cell should be taken into account. This is the case of the experiments described here in which Δn is of the order of 10^{-2} while the cell thicknesses are $L = 20 \mu\text{m}$ and $L = 10 \mu\text{m}$, corresponding to phase shifts in the pump beam which should be taken into account. This can be done by including a z dependence of Γ . Accordingly, we assume

$$\Gamma_2(z) = \frac{\Delta n I_p}{c} \cos(2\pi \Delta n z / \lambda) \quad (11)$$

The equilibrium twist profile can still be computed by the balance of elastic and optical torques:

$$\varphi(z) = \frac{I_p \lambda_p^2}{4\pi^2 c \Delta n L K_2} \left(L - z + z \cos \frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} - L \cos \frac{2\pi \Delta n z}{\lambda_p} \right) \quad (12)$$

so that the transmitted intensity, evaluated in the same approximations adopted above for thin cells, becomes

$$\frac{I}{I_0} \approx \sin^2\left(\frac{\delta_0}{2}\right) \sin^2(2\alpha) - \frac{\Delta n I_p L^2 \sin(4\alpha) \sin^2(\delta_0/2)}{6 c K_2} \frac{3 \lambda_p^3}{2 \pi^3 \Delta n^3 L^3} \left[\frac{\Delta n L \pi}{\lambda_p} \left(1 + \cos \frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right) - \sin \frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right] \quad (13)$$

where the last term in square brackets is an effective correction to the result for thin cells (Eq. 10) arising because of the z dependence of the optical torque. The effect of the cell thickness is to introduce

an effective thickness approximately equal to $\lambda_p/\pi\Delta n$ which dominates over the real one L . Therefore, the intensity transmitted through polarizers has the shape

$$\frac{I_2}{I_0} = A_2 + \frac{B_2}{K_2} I_p \quad (14)$$

where

$$A_2 = \sin^2\left(\frac{\delta_0}{2}\right) \sin^2(2\alpha) \quad (15)$$

$$B_2 = - \frac{\Delta n L^2 \sin(4\alpha) \sin^2(\delta_0/2)}{6 c} \frac{3 \lambda_p^3}{2 \pi^3 \Delta n^3 L^3} \left(\frac{\Delta n L \pi}{\lambda_p} \left(1 + \cos \frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right) - \sin \frac{2\pi \Delta n L}{\lambda_p} \right) \quad (16)$$

The fitting parameter B_2 thus allows determining K_2 at the working temperature.

It is worth noticing that the correction for thick cell is not relevant in Geometry 1, since in that case the pump was polarized in the x - z plane, a symmetry plane in the index ellipsoid, and thus does not modify its polarization state.

We performed systematic measurements of I_1/I_0 and I_2/I_0 for different values of T and I_p . In analogy with what described in Fig. 2b and 3b, we fitted I_1/I_0 and I_2/I_0 vs. I_p according to Eqs. 5 and 14 and determined the splay and twist elastic coefficients as a function of temperature. The resulting $K_1(T)$ and $K_2(T)$ are shown in Fig. 4a and b, respectively.

$K_1(T)$ is in fair agreement with data reported in literature [12], obtained by the analysis of a CCN47 cell capacitance at voltages above the Fredericksz threshold. No previous literature data are instead available for K_2 . However, the values of the twist elastic coefficient that we find are lower than those of K_1 at each temperature, as typically found in thermotropic nematics.

The elastic coefficients of thermotropic nematic LC are known to depend on temperature as the square of the nematic order parameter S [15]. Since $\Delta n \propto S$, we can exploit the data in Fig. 1a to confirm this dependence. We have thus fitted K_1 and K_2 vs T with the function $K_{1,2} \propto \Delta n(T)^2 = C_{1,2} * [\Delta n^* + A(T^* - T)^\beta]^2$, where $C_{1,2}$ are fitting constants and the parameters Δn^* , A , T^* and β have been kept fixed to the values found in Fig. 1a. For splay deformation the fit is performed in the whole

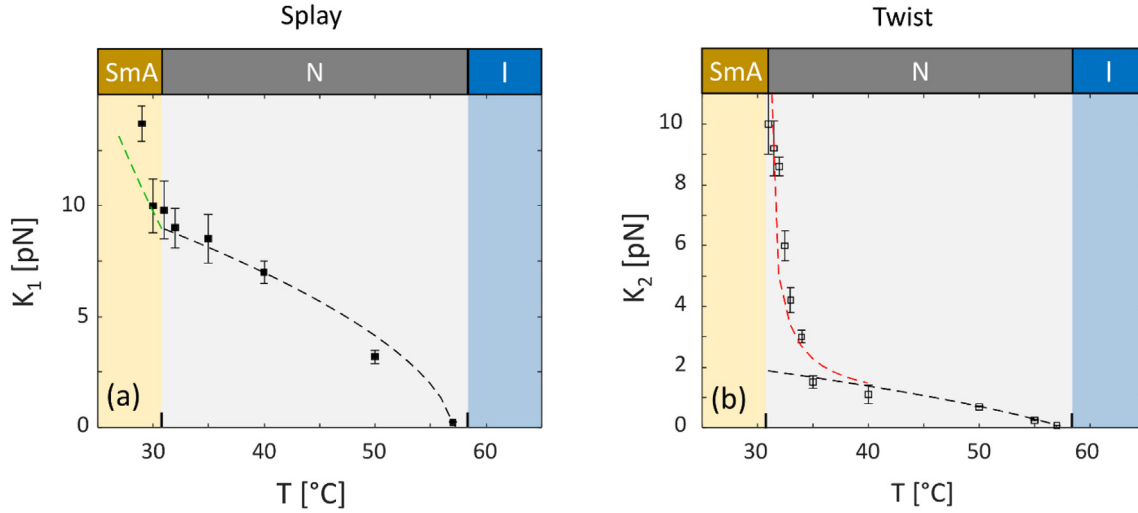


Fig. 4. Splay (a) and twist (b) elastic coefficients K_1 and K_2 as a function of temperature. Panel a: black and green dashed lines are proportional to the square of the curves interpolating Δn in the N and SmA phases in Fig. 1a. Panel b: the black dashed line is proportional to the square of the curves interpolating Δn in the N phase in Fig. 1a. The red dashed line is obtained by fitting the divergent component of K_2 as described in the text.

nematic range and shown in Fig. 4a as a dashed black line. K_1 follows pretty well the S^2 dependence over the whole nematic range and is not very sensitive to the onset of the SmA phase. As the smectic ordering develops both K_1 and S^2 (green dashed line) grow without however holding a strict proportionality.

Inspection of Fig. 4b reveals that the twist elastic coefficient exhibits a quite different behavior. Indeed, K_2 starts deviating from the S^2 proportionality within a few degrees from the transition where it sharply grows. Such a divergence was predicted by DeGennes [16], McMillan [17] and Brochard [18] and soon after observed [19–21]. The divergence of the twist (and bend) elastic constants in the vicinity of the transition to the Sm phase is understood as reflecting the growth of pretransitional smectic fluctuations, since the layered structure of smectics is compatible with splay, but not with twist, which is thus expelled (the same happens to bend deformation) [16]. Fluctuations of the smectic order above the transition, also known as cybotactic clusters, grow upon approaching the N/SmA transition, their correlation length $\xi(T)$ critically diverging as $(T-T_{N/SmA})^{-0.66}$ [16]. As these domains of local smectic order expand within the N phase, twist and bend are hampered, giving rise to an increase of the correspondent elastic coefficients (δK_2 and δK_3), while leaving the other (K_1) almost unaffected. According to DeGennes, such an increase $\delta K_{2,3}$ is proportional to the correlation length itself. Data in Fig. 4b have thus been fitted by the function $K_2^* = K_2 + \delta K_2$, being K_2 the elastic constant far from the transition modeled by $K_2 \propto \Delta n(T)^2$ (black dashed line) and $\delta K_2 \propto \xi(T)$ (red dashed line). The experimental data are well reproduced both far and close to the N/SmA transition.

Our measurements convey information on the system kinetics too, as apparent from the transient behavior shown in Fig. 2a and 3a. Nematodynamic equations applied to Geometry 1 read $\eta_{splay} \partial_t \vartheta(z,t) = K_1 \partial_z^2 \vartheta(z,t) + \Gamma_1$ with $\vartheta(z,0) = 0$ for the signal rise as the pump beam is switched on, and $\eta_{splay} \partial_t \vartheta(z,t) = K_1 \partial_z^2 \vartheta(z,t)$ for the signal decay as the pump beam is switched off. Here the initial condition $\vartheta(z,0)$ is given by the splay deformation reached immediately before removing the pump beam. As discussed above, in this geometry the optical torque is constant throughout the cell which implies that rise and decay relaxations are both simple exponential with a characteristic time $\tau_1 = \eta_{splay} L^2 / \pi^2 K_1$. The best fits of the kinetic behaviors are shown in Fig. 2a as dashed black lines.

In Geometry 2, the kinetic response of the nematic ordering to the application and removal of the optical field $\varphi(z,t)$ can also be evaluated by solving the nematodynamic equations that in this case take the form

$\eta_{twist} \partial_t \varphi(z,t) = K_2 \partial_z^2 \varphi(z,t) + \Gamma_2(z)$ with $\varphi(z,0) = 0$ for the “on” response after switching on the pump field, and $\eta_{twist} \partial_t \varphi(z,t) = K_2 \partial_z^2 \varphi(z,t)$ for the “off” relaxation after turning off I_p . Here again the initial condition $\varphi(z,0)$ is given by the twist deformation reached immediately before removing the pump beam. Since $\Gamma_2(z)$ is not uniform, the solutions of these equations are both not single exponentials. The z dependence of Γ_2 reflects into a non-trivial z dependence of φ , which can be expressed as

$$\varphi_{on}(z,0) \tilde{k}_1 (1 - e^{-t/\tau_2}) \sin(\pi z/L) + k_2 (1 - e^{-4t/\tau_2}) \sin(2\pi z/L) \quad (17)$$

$$\varphi_{off}(z,0) \tilde{k}_1 e^{-t/\tau_2} \sin(\pi z/L) + k_2 e^{-4t/\tau_2} \sin(2\pi z/L)$$

where $k_{1,2}$ are coefficients in the expansion which can be explicitly computed from $\Gamma_2(z)$ and $\tau_2 = \eta_{twist} L^2 / \pi^2 K_2$. Eqs. 17 are obtained as a truncation to the second term of a Fourier expansion. According to our estimates such truncation gives deviations from the full solution of $\varphi(z,t)$ of less than 5% of its value. Eqs. 17 indicate that the on and off relaxations have equal kinetics, as is expected, and that they are both non-exponential. We thus used eq. 17 to simultaneously fit the rise and decay curves. The fits are very good, as shown in Fig. 3a.

Fig. 5 reports the results we obtained from the analysis of the observed kinetic behavior. The relaxation times τ_1 and τ_2 give direct information on the viscoelastic ratios K_1/η_{splay} and K_2/η_{twist} which are shown as a function of temperature in Fig. 5a. From the elastic coefficient (Fig. 4) and the viscoelastic ratios we determined the two viscosities, also shown as a function of temperature in Fig. 5b. Although no previous determination of splay and twist viscosity is reported for CNN47 and thus we do not have available comparisons, the values we find are in the typical range for thermotropic nematic LCs. Moreover, $\eta_{twist} \geq \eta_{splay}$ over the whole nematic phase, which is typical of thermotropic nematics.

The most relevant information conveyed by Fig. 5a is that both viscoelastic ratios remain basically constant throughout the whole nematic range, and even within the SmA phase for the splay deformation. A constant splay viscoelastic ratio was previously reported for different LCs [22,23]. More contradictory information are reported in literature for the twist viscoelastic ratio. Delaye reports an increasing damping time on approaching the SmA phase [24]. At the same time, other measurements of the twist viscosity of smectic-forming thermotropic LCs

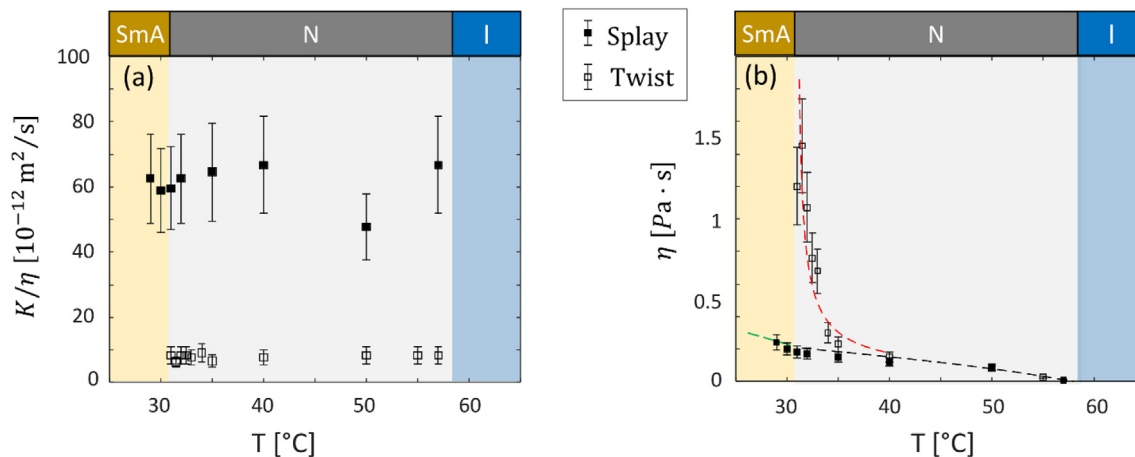


Fig. 5. Panel a: Viscoelastic ratio K/η for the splay (full symbols) and twist deformation (open symbols) as a function of temperature. Panel b: splay (full symbols) and twist viscosities (open symbols) as a function of temperature. Black and red dashed lines are proportional to the square of the curves interpolating Δn in the N and SmA phases in Fig. 1a. The red dashed line is obtained by fitting the divergent component of η_{twist} as described in the text.

suggest that the twist viscoelastic ratio could be constant or even decreasing [25,26].

The nearly constant viscoelastic ratios that we find have the important implication that the temperature dependence of the two viscosities (Fig. 5b) is the same as the one of the corresponding elasticity. Thus, η_{splay} is proportional to S^2 as K_1 and only slightly affected by the phase change, in line with previous observations in different systems [27]. Moreover, η_{twist} is also smooth and proportional to S^2 far from the N/SmA transition while it grows proportionally to $\xi(T)$ upon approaching the transition. We thus fitted the two viscosities accordingly (black and red dashed lines in Fig. 5b) with satisfactory agreement.

The $\eta_{\text{twist}} \propto \xi(T)$ divergence is predicted within the frame of the mean field approximation proposed by McMillan [17]. A different prediction was instead put forward by DeGennes based on the well-known analogy between smectic ordering and Type 2 superconductivity [16]. Following this approach, the diverging part of η_{twist} should be proportional to the square root of the coherence length. This prediction was strengthened by Brochard [18] in the theoretical framework of the linear response theory and the fluctuation-dissipation theorem. Interestingly, experimental investigations have not clearly confirmed any of these predictions. Rather, several experimental studies of the critical behavior of the twist viscosity have reported different values for the exponents, ranging from -0.33 to -1 . These variety of results induced Sohl et al. [28] to speculate that the difference in the exponents could be ascribed to the difference in the experimental approaches.

We may understand the dependence of K_2 and η_{twist} on the coherence length on the basis of heuristic considerations. As the N/SmA transition approaches, the development of cybotactic clusters progressively expels the twist deformation from their cores, effectively reducing the volume capable to twist. Thus, as the twist-inducing optical torque is applied on the whole system, the deformation takes place only in the interstitial spaces in between cybotactic clusters. We argue that in this condition both elastic response and viscous force become effectively enhanced to the same extent. In the case of elasticity a deformation φ does not distribute homogeneously across the sample thickness L but becomes concentrated within a reduced space aL , with $a < 1$. As a consequence the elastic recall grows by the same factor a . Analogously, the viscous drag arising from time variation of φ , will also increase of the same factor a because the viscous sliding is also confined within the same reduced space aL . In other words the linear dependence of the elastic force on the deformation length

$aL F = \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)K_2 \sim \left(\frac{\varphi}{aL}\right)K_2$ and the linear dependence of the viscous force on the velocity gradient $f \sim \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)\frac{\eta_{\text{twist}}}{aL}$ lead to a similar form for the effective pre-transitional elastic constant and for the effective pre-transitional viscosity that thus are expected to diverge with similar exponents, in line with our experimental results. While we are not aware of any scaling which can be easily applied to the parameter a , our results indicate that, effectively, $a \propto \xi(T)^{-1}$.

3. Conclusions

We reported the measurement of the splay and twist viscoelastic properties of CCN47. The experimental strategy we proposed, PPES, is based on the coupling of the LC molecular director with optical forces which was successfully used to describe the viscoelasticity of DNA-based lyotropic LCs [9,10]. Here we describe an extension of PPES to thermotropic LCs and show that it enables a direct determination of the elastic constants and naturally provides direct information on the system kinetics too, thus allowing the simultaneous measurement of the elastic constant and of the related viscosity. Moreover, PPES can be used as it is to characterize the viscoelastic properties across the N/SmA transition and in the SmA phase.

The results we find are in good agreement with the expected behavior of both the elastic coefficients and viscosities, in the case of smectic forming LCs [16–18]. Specifically, both the splay elasticity and viscosity increase smoothly by decreasing temperature and are not much affected by the transition to the SmA phase. On the contrary, the twist elasticity and twist viscosity show an abrupt growth on approaching the transition. Remarkably the twist viscoelastic ratio does not instead exhibit singular behavior at the N/SmA transition indicating that K_2 and η_{twist} diverge with the same critical exponent. Our results thus offer a new contribution to the description of the critical behavior of twist viscosity in smectic-forming LCs, a matter which has been debated but not fully resolved.

Declaration of Competing Interest

Authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

T.B. acknowledges support by PRIN2017 project from Ministero Istruzione, Università e Ricerca [ID 2017Z55KCW].

References

- [1] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [2] F.C. Frank, On the theory of liquid crystals, *Discuss. Faraday Soc.* 25 (1958) 19–28.
- [3] P.R. Gerber, M. Schadt, *Z. Naturforsch.* 35 (1980) 1036–1044.
- [4] P. Ozden, A.E. Mamuk, N. Avci, *Liq. Cryst.* (2019) <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1614236>.
- [5] E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Kędzierski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz, M. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, M. Olifierczuk, E. Miszczyk, K. Ogrodnik, P. Morawiak, *Opt. Rev.* 20 (2012) 255–259.
- [6] S. Zhou, K. Neupane, Y.A. Nastishin, A.R. Baldwin, S.V. Shiyonovskii, O.D. Lavrentovich, *S. Sprunt, Soft Matter* 10 (2014) 6571–6581.
- [7] S. Zhou, Y.A. Nastishin, M.M. Omelchenko, L. Tortora, V.G. Nazarenko, O.P. Boiko, T. Ostapenko, T. Hu, C.C. Almasan, S. Sprunt, J.T. Gleeson, O.D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), 037801, .
- [8] S. Singh, *Phys. Rep.* 277 (1996) 283–384.
- [9] L. Lucchetti, T.P. Fraccia, F. Ciciulla, T. Bellini, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4959.
- [10] L. Lucchetti, T.P. Fraccia, G. Nava, T. Turiv, F. Ciciulla, L. Bethge, S. Klussman, O.D. Lavrentovich, T. Bellini, *ACS Macroletters* 9 (2020) 1034–1039.
- [11] S. Dhara, N.V. Madhusudana, *Phase Trans.: A Multination. J.* 81 (2008) 561–569.
- [12] A. Zawadzki, H.G. Walton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 569 (2012) 10–14.
- [13] M. Caggioni, A. Roshi, S. Barjami, F. Mantegazza, G.S. Innacchione, T. Bellini, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 127801.
- [14] I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, J. Thoen, *Liq. Cryst.* 31 (2004) 229–240.
- [15] A. Saupé, W. Meier, *Z. Naturforsch.* 16 (1961) 816–824.
- [16] P.G. de Gennes, *Solid State Commun.* 10 (1972) 753–756.
- [17] W.L. McMillan, *Phys. Rev. A* 4 (1971) 1238.
- [18] F. Jahnig, F. Brochard, *J. De Physique* 35 (1974) 301–313.
- [19] L. Cheung, R.B. Meyer, H. Gruler, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 349–352.
- [20] L. Leger, *Phys. Lett.* 44A (1973) 535–536.
- [21] M. Delaue, R. Ribotta, G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 443–445.
- [22] R. Ribotta, D. Salin, G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 6–9.
- [23] H. Birecki, R. Shaetzing, F. Rondelez, J.D. Lister, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 1376–1379.
- [24] M. Delaue, *J. De Physique* 37 (1976) 99–105.
- [25] L. Leger, A. Martinet, *J. De Physique* 37 (1976) 89–97.
- [26] A. Madsen, J. Asl-Nielsen, G. Grübel, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), 085701, .
- [27] D.H. McQueen, V.K. Singhal, *J. Phys. D Appl. Phys.* 7 (1974) 1983–1987.
- [28] C.H. Sohl, K. Miyano, J.B. Ketterson, G. Wong, *Phys. Rev. A* 22 (1980) 1256–1265.

Elasticity and Viscosity of DNA Liquid Crystals

Liana Lucchetti, Tommaso P. Fraccia, Giovanni Nava, Taras Turiv, Fabrizio Ciciulla, Lucas Bethge, Sven Klusmann, Oleg D. Lavrentovich, and Tommaso Bellini*

Cite This: *ACS Macro Lett.* 2020, 9, 1034–1039

Read Online

ACCESS |



Metrics & More

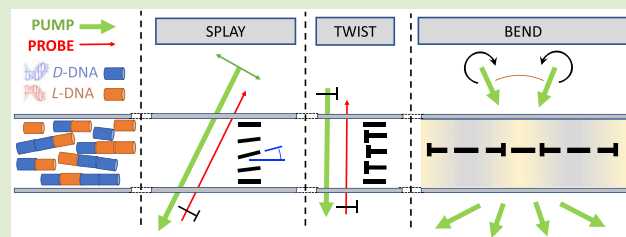


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Concentrated solutions of blunt-ended DNA oligomer duplexes self-assemble in living polymers and order into lyotropic nematic liquid crystal phase. Using the optical torque provided by three distinct illumination geometries, we induce independent splay, twist, and bend deformations of the DNA nematic and measure the corresponding elastic coefficients K_1 , K_2 , and K_3 , and viscosities η_{splay} , η_{twist} , and η_{bend} . We find the viscoelasticity of the system to be remarkably soft, as the viscoelastic coefficients are smaller than in other lyotropic liquid crystals. We find $K_1 > K_3 > K_2$, in agreement with the elasticity of the nematic phase of flexible polymers, and $\eta_{\text{bend}} > \eta_{\text{splay}} > \eta_{\text{twist}}$ a behavior that is nonconventional in the context of chromonic, polymeric, and thermotropic liquid crystals, indicating a possible role of the weakness and reversibility of the DNA aggregates.



Lyotropic liquid crystals (LC) are a large family of structured fluid materials of different built and nature, whose rheology and elasticity are only partially known. Investigating their mechanical properties is both a route toward innovation and a opening for a better understanding of their often rich dynamic microscopic structure. We focus here on the viscoelasticity of oligo-DNA LCs, a class of lyotropic liquid crystalline materials in which long-range LC ordering emerges via three-step self-assembly: hybridization of DNA oligomers into duplexes whose axial ratio depends on the oligomer length, their linear aggregation via end-to-end stacking, and their ordering into nematic LC phases (see sketches in Figure 1a–c).¹ Because of their structure, oligo-DNA LCs share characters of chromonic and polymeric lyotropic LC, two classes of materials whose viscoelastic properties are markedly different from those of thermotropic LC and still miss a full molecular interpretation. Analogously to chromonic LC, ordering in oligo-DNA is based on the columnar stacking of monomers, which in the case of chromonics are flat polycyclic molecules, while in oligo-DNA are cylindrical-like duplexes. In oligo-DNA, the height-to-diameter ratio of the monomers is much larger, and the stacking energy is much weaker than in chromonics,^{2,3} yielding a significant flexibility of the linear aggregates, a feature known to deeply affect the viscoelasticity of polymeric LCs such as polybenzylglutamate (PBG).⁴

While the thermodynamics of oligoDNA LCs have been characterized and modeled,^{1,5–9} their viscoelasticity is unknown because of a combination of difficulties: DNA LCs are intrinsically chiral¹⁰ and problematic to align, making it difficult to use typical light-scattering-based analysis; moreover, their coupling with electric and magnetic fields, another

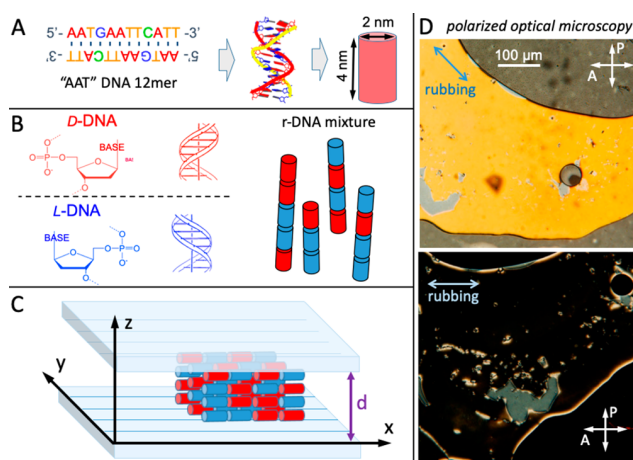


Figure 1. Sketch of the experimental conditions: (A) Palindromic 12mer “AAT” DNA sequence provides the formation of blunt-ended duplexes, which can be schematized as cylinders with axial ratio ≈ 2 ; (B) Samples are obtained by an equimolar mixtures of D-DNA and L-DNA AAT sequences, which selectively hybridize into L and D duplexes (red and blue cylinders, respectively); (C) The racemic mixture is aligned by enclosing it between parallel photorubbed double-coated flat plates; (D) Polarized optical microscopy demonstrates the uniform alignment of the r-DNA domain, which appears bright or extinguished depending on the relative orientation of surface treatment and polarizers.

Received: May 22, 2020

Accepted: June 19, 2020

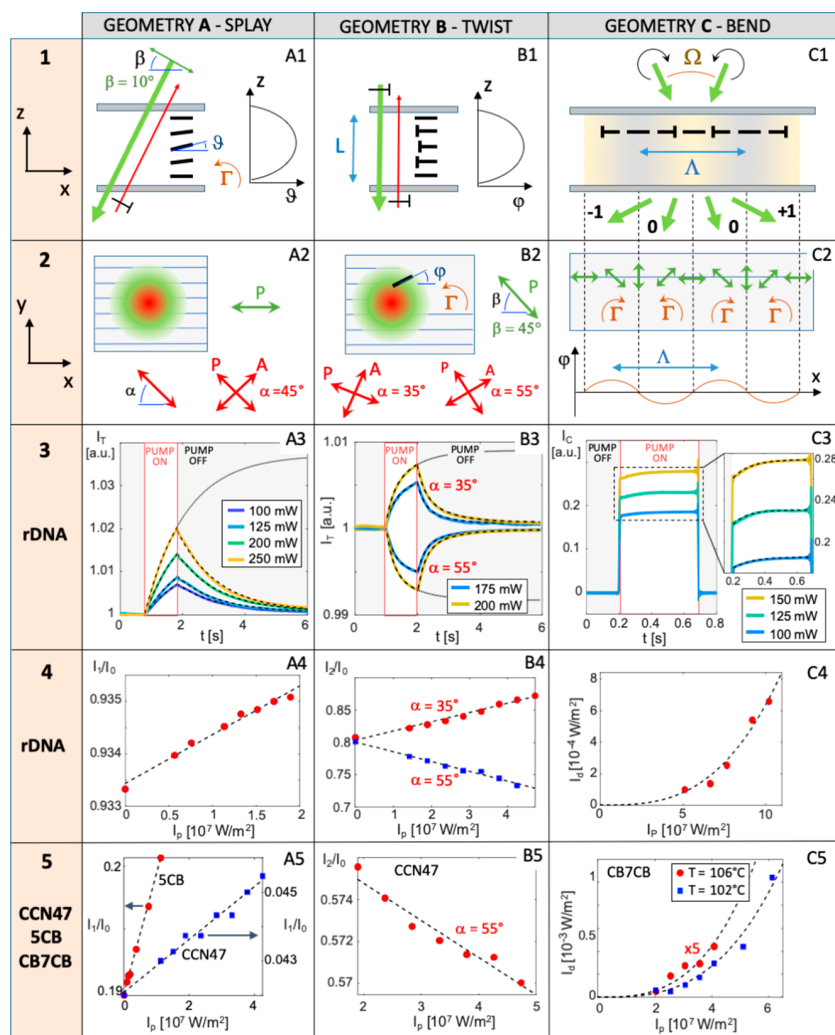


Figure 2. Experimental concept and data. Columns A–C describe experimental design and results for the three geometries, enabling all-optical determination of elastic coefficients and viscoelastic ratios. Rows 1 and 2: sketch of the x – z and x – y projections of the illumination geometries. Green and red lines and shades indicate the pump and the probe beams, respectively. Thick black segments (A1, B1): nematic director. Thin blue lines (A2, B2): rubbing direction. Definition of angles: between pump field and director (β , in A1 and B2), between probe field and director (α , in A2), between director and rubbing in the x – z plane (ϑ , in A1) and in the x – y plane (φ , in B2), between the two interfering pump beams (Ω , C2). L is the cell thickness (B1). Γ is the optical torque on the director, which is either in the x – z (A1) or in the x – y plane (B2, C2). Λ is the pitch of the polarization grating (C1). Row 3: measured probe (A3, B3) and self-diffracted intensities (C3) vs time. Colored lines: data for different pump intensity as in legend. Dashed black lines: exponential (A3, C3 and inset) and double exponential (B3) fitting lines, whose extrapolated values for long times (dotted line) give I_1 (A3) and I_2 (B3). Rows 4 and 5: stationary values of the probe (A3, B3) and self-diffracted intensity (C3) vs pump intensity I_p for rDNA (row 4) and thermotropic nematics (row 5). Dashed lines: best fit to the data with eq 3. CB7CB data for $T = 106^\circ\text{C}$ (C5) are amplified five times for visualization.

standard strategy to investigate LC, is too weak. Here we overcome these difficulties and measure the three elastic coefficients and related viscosities by exploiting the combination of (i) an achiral oligo-DNA system; (ii) recently developed photoaligned surfaces; and (iii) the use of optical fields whose effectiveness in the context of oligo-DNA LCs was recently shown,¹¹ to couple to the nematic director in selected areas of a few tens of microns, which enables circumventing issues related to defects and impurities.

The chirality of oligo-DNA LCs can be suppressed by stoichiometric balance of “natural” right-handed oligomers with their enantiomer.¹² Here we study a racemic DNA mixture (“r-DNA”) of 12-base-long oligomers (5′-AAT-GAATTCATT-3′, “AAT”) obtained by solid-state synthesis with Na as counterion. Being AAT molecules self-comple-

mentary, once in water they readily hybridize to form an equal number of right- and left-handed blunt-ended duplexes (Figure 1A).¹² We find that the resulting achiral nematic phase can be homogeneously aligned by sandwiching it between two parallel multilayer photoaligned substrates recently developed for chromonic LCs¹³ (Figure 1C,D and SI). We performed experiments at room temperature on $L = 15\ \mu\text{m}$ thick cells filled by r-DNA at a concentration $\approx 500\ \text{mg/mL}$ (a figure to be compared with the density $\approx 1800\ \text{mg/mL}$ of lyophilized DNA) and no added salt, at which the fluid is a nematic with birefringence $\Delta n \approx -0.025$. Ancillary control measurements have been performed on the thermotropic LCs 5CB (4-pentyl-4-cyanobiphenyl), CCN47 (4′-butyl-4-heptyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile), and CB7CB (1,7-bis-4-(4-cyanobiphenyl)-heptane; see SI).

Probing LC elasticity with external forces is an approach extensively used since the early 1970s. Here we revisit that approach by using optical forces, whose flexibility enabled us to design three distinct torque geometries (Figure 2, columns A–C) that selectively induce splay, twist, and bend. In all geometries, samples are irradiated by a pump beam of intensity I_p providing a torque density

$$\Gamma = \frac{\Delta n}{c} I_p \sin 2\beta \quad (1)$$

where β is the angle of the optical field E with the rubbing direction (x) and c is the speed of light. Experiments were performed by stepwise irradiation of the samples by an Ar⁺ laser ($\lambda = 514$ nm, $I_p = 10^4$ – 10^7 W/m²).

In Geometry A, the pump beam has oblique incidence and polarization in the x – z plane. The resulting Γ induces a tilt $\vartheta(z)$ of the director \mathbf{n} in the x – z plane, which corresponds to a pure splay deformation. This is sketched in Figure 2A1, where we assume $\Delta n < 0$ as for DNA and CCN 47. This deformation is detected by a low power probe beam (a 5 mW HeNe laser) of intensity I_0 , counter-propagating with respect to the pump, focused at the center of the pump spot, and linearly polarized at 45° with respect to the pump beam (Figure 2A2). The transmitted intensity I_T is measured after the probe beam passes a crossed analyzer. As the splay deformation is induced, the effective birefringence experienced by the probe beam changes, producing a variation in the transmitted intensity. This can be appreciated in Figure 2A3, where we plot the response of the r-DNA cell to the turning on and off of the pump field for different pump powers (colored lines). We fit all $I_T(t)$ with exponential rises and decays having equal characteristic times (dashed lines). The saturation values I_1 of the fitting functions, normalized by I_0 , are shown versus I_p in Figure 2A4 for rDNA and in Figure 2A5 for 5CB and CCN47.

Geometry B is instead designed to produce a deformation of pure twist. In this case, the cell is illuminated with both pump and probe normal to the cell surface. The polarization of the pump beam is at 45° with respect to the rubbing direction, thus producing a torque and an angular deformation $\varphi(z)$ in x – y plane, sketched in Figure 2B1,B2 for $\Delta n < 0$. The probe beam is linearly polarized at an angle α which is either 35° or 55° degrees to cell rubbing and measured after a crossed analyzer. As the twist deformation is induced, \mathbf{n} is tilted away from the rubbing direction, producing an increase or decrease in the transmitted intensity I_T , depending on α . This is shown in Figure 2B3, where we plot I_T versus time for rDNA for $\alpha = 35^\circ$ and $\alpha = 55^\circ$ and different values of I_p (colored lines). We fit all $I_T(t)$, rise and fall, with equal double exponentials (same characteristic times and relative intensities, dashed lines), from which we determine the saturation values I_2 . Figure 2B4 and B5 show I_2/I_0 versus I_p for rDNA and CCN47, respectively.

Geometry C is aimed at inducing a bend deformation by exploiting a polarization grating. This is realized by superimposing two beams with equal intensity and circular polarizations of opposite handedness (Figure 2C1). The resulting field is linearly polarized, with the angle between polarization and x axis continuously rotating in x , as sketched in Figure 2C2. The period of such rotation is $\Lambda = \lambda_0/(2 \sin(\Omega_0/2))$, where Ω_0 is the angle between the two beams in air. The resulting torque induces a periodic deformation $\varphi(x)$ of pitch Λ , which acts as a phase grating producing self-diffraction. We measure the intensity of the first self-diffraction order to quantify the bend deformation. Indeed, since Λ is

much smaller than the cell thickness, the deformation is approximately of pure bend (see SI). Figure 2C3 shows I_C , the intensity measured in the position of the first self-diffraction order for various I_p (colored lines). The diffracted intensity I_d can be extracted from the saturation values of the exponential fits to $I_C(t)$ (dashed lines) after correcting for the scattered pump light as detailed in the SI. I_d versus I_p is reported in Figure 2C4 for rDNA and Figure 2C5 for CB7CB.

The perturbations of the director (ϑ and φ for tilt in the xz and xy plane, respectively) reach an equilibrium when optical and elastic torque densities are balanced, selectively involving, in the three geometries, the three elastic coefficients: $\tau_{OPT} = K_1 \frac{d^2\vartheta}{dz^2}$, $\tau_{OPT} = K_2 \frac{d^2\varphi}{dz^2}$, $\tau_{OPT} \approx K_3 \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \varphi(x, z)$. The resulting perturbation in the nematic direction is, in the three cases:

$$\begin{aligned} \vartheta(z) &= \left(\frac{\Delta n I_p \sin 2\beta}{2cK_1} \right) \left(\frac{L^2}{4} \right) \left(\frac{4z(L-z)}{L^2} \right), \\ \varphi(z) &= \left(\frac{\Delta n I_p}{2cK_2} \right) \left(\frac{L^2}{4} \right) \left(\frac{4z(L-z)}{L^2} \right), \\ \varphi(x) &\approx \left(\frac{\Delta n I_p}{2cK_3} \right) \left(\frac{\Lambda^2}{2\pi^2} \right) \left(\sin \frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

where the terms in the first parenthesis express the optical-to-elastic balance, those in the second parenthesis give the dependence on the characteristic length of the perturbation, while those in the third are $[-1,1]$ -bounded functions expressing the spatial dependence. The orientational perturbations in eq 2, whose dependence on z , I_p , and K are as expected for a nematic under the action of a uniform field,¹⁴ are in fact oversimplified, as they are obtained in the assumption that the cell thickness is small enough that the polarization of the pump beam is maintained throughout the cell. Despite the thinness of the cell and the low birefringence of oligoDNA-LC, this condition is partly violated. Thus, the second and the third of eqs 2 need to be corrected modifying the blue terms as described in the SI. From eq 2, with corrections included, we can compute the expected dependence of the optical signals on K_1 , K_2 , and K_3 . At the lowest order in the director perturbation we obtain, as expected based on symmetry,

$$\frac{I_1}{I_0} = A_1 + \frac{B_1}{K_1} I_p, \quad \frac{I_2}{I_0} = A_2 + \frac{B_2}{K_2} I_p, \quad I_d = \frac{C_3}{K_3^2} I_p^3 \quad (3)$$

where the coefficients A_1 , B_1 , A_2 , B_2 , and C_3 are computed in the SI. The best fit to the data according to eq 3 are shown in Figure 2A4, B4, and C4 for r-DNA and Figure 2A5, B5, and C5 for thermotropic LCs.

Our measurements convey information on the system kinetics too, as apparent from the transient behavior shown in Figure 2A3, B3, and C3. Nematodynamic equation applied to Geometry A predicts exponential rise and decay relaxations with a characteristic time $\tau_1 = \eta_{\text{splay}} L^2 / \pi^2 K_1$. Geometry B leads to a situation a bit more complex because of the modification in the pump polarization as it propagates in the cell. In this case, the relaxation of the director deformation is given by the sum of two exponentials since it involves a significant contribution from the next spatial mode, the two characteristic times being $\tau_{21} = \eta_{\text{twist}} L^2 / \pi^2 K_2$ and $\tau_{22} = \tau_{21}/4$. In Geometry C, where the characteristic length of the deformation is Λ , we expect an exponential relaxation with the characteristic time τ_3

$= \eta_{\text{bend}} \Lambda^2 / 4\pi^2 K_3$. The diffracted peak sits on a background of scattered intensity that abruptly appears as the pump beam is switched on. Thus, in the transient behavior, the exponential rise is added to a step function, as visible in Figure 2C3. The best fits of the kinetic behaviors are shown in Figure 2A3, B3, and C3 as dashed black lines. The quality of the fit is satisfactory in all cases.

The elastic coefficients and viscosities that we obtain for rDNA and thermotropic LCs are reported in Table 1 that also

Table 1. Elastic Coefficients and Viscosities of the Nematic Phase of rDNA, 5CB, CCN 47, CB7CB, and the chiral nematic phase of AAT^a

	K_1 (pN)	K_2 (pN)	K_3 (pN)	η_{splay} (Pa·s)	η_{twist} (Pa·s)	η_{bend} (Pa·s)
rDNA	1.7	0.4	0.9	0.10	0.03	0.19
5CB ^{2,18,19}	5.0 (5.5)	(2.5)	(6.2)	0.09 (0.09)	(0.10)	(0.02)
CCN47 ^{16,17}	6.0 (10)	1.1		0.12	0.15 (0.2)	
CB7CB ¹⁵ ($T = 106$ °C)			0.45 (0.55)			0.03 (0.05)
CB7CB ¹⁵ ($T = 102$ °C)			0.14 (0.40)			0.03 (0.05)
AAT DNA		0.24			0.04	
DSCG ²	10.2	0.7	24.9	11.7	10.5	0.009
PBG ⁴	7.5	0.6	6	2.5	2.5	0.025

^aBold numbers: data from this work. Italic numbers: data from literature (refs in superscript). The last two rows show literature data for the chromonic LC DSCG (volume fraction $\phi = 0.115$) and for the polymer LC PBG ($\phi = 0.16$). The estimated accuracy on the measured values is 20%.

displays, for comparison, literature data for chromonic LCs (disodium cromoglycate, DSCG)² and LCs of flexible polymers (poly- γ -benzyl glutamate, PBG).⁴ The results we obtain for thermotropic LCs are in good agreement with the literature (in italics).^{2,15–19} Results for rDNA are a bit unconventional and need to be discussed.

Inspection of Table 1 reveals noticeable features of rDNA elasticity: (i) the elastic coefficients are smallest among all known types of nematic LCs; (ii) $K_1 > K_3 > K_2$, analogously to polymeric LCs, but differently from conventional thermotropic nematics for which $K_3 > K_1 > K_2$, as is generally the case also for chromonic LCs, with exceptions found at high concentration^{2,3} and in the presence of divalent salts;²⁰ (iii) K_2 is much smaller than the other elastic constants, confirming the softness of twist modes to be a universal feature of lyotropic nematics. As a control, we measured K_2 of the chiral nematic phase of nonracemic AAT mixtures with the experimental approach of ref 11 and found a compatible value (see Table 1); (iv) $K_1/K_2 \sim 4$ is the smallest among lyotropic LCs (which typically show $K_1/K_2 \sim 10$).

A possible key to understanding the observed behavior is in the combination, distinctive of oligo-DNA LCs, of moderate aggregate length L_a (\sim a few tens of monomers^{8,9}) and short persistence length l_p , of the order of a few monomers, much shorter than the $l_p \approx 50$ nm of long DNA double strands, reflecting the equilibrium reconnection of the duplexes. Indeed, both L_a and l_p of oligo-DNA are shorter than those of chromonic LCs, as indicated by the larger minimum concentration for LC ordering (>300 mg/mL for oligo-DNA

and ≈ 100 mg/mL for DSCG) despite the much larger axial ratio (2 for rDNA vs <0.2 for DSCG). This also agrees with the estimates for stacking energy (“scission energy”), weaker in oligo-DNA ($\sim 5k_B T^{-1}$) than in chromonics ($\sim 10k_B T$ for DSCG³). Models for LCs formed by flexible rods,^{2,4} indicate that, at any given volume fraction, the three elastic coefficients depend on L_a ($K_1 \propto L_a$) and on l_p ($K_2 \propto l_p^{1/3}$, $K_3 \propto l_p$). These scaling behaviors suggest that $K_3 < K_1$ is a consequence of the flexibility of oligo-DNA aggregates, while the general soft elasticity of oligo-DNA reflects the small values of L_a and l_p . We speculate that such intrinsic softness is further increased by the simple DNA LC structure, a consequence of duplex geometry and weak aggregation, which prevents the formation of entangled, bundled, and branched structures that might stiffen, to some degree, chromonic and polymer LCs.

The viscosities of rDNA are strongly nonconventional since $\eta_{\text{bend}} > \eta_{\text{splay}} > \eta_{\text{twist}}$ with η_{splay} and η_{twist} smaller than in other LC material. In thermotropic LCs, $\eta_{\text{twist}} > \eta_{\text{bend}} > \eta_{\text{splay}}$. In lyotropic polymers and chromonic materials, $\eta_{\text{splay}} \geq \eta_{\text{twist}} > \eta_{\text{bend}}$.² We confirmed the value of twist viscosity with the approach of ref 11 on nonracemic AAT (see Table 1 and SM). We speculate that the thinness of this system is intimately related to its softness. Indeed, the weak, easily reversible interduplex bonds must have a dynamic counterpart in their short lifetime. We thus envision the oligo-DNA nematics as a highly dynamic system, where the ordering is in large part provided by the molecular packing, a situation markedly different from chromonic nematics. We speculate that the easy breaking and recombination of DNA aggregates in the absence of bifurcations and entanglements lead to the observed significant fluidity. This notion agrees with the observed exception of bend, a deformation that best preserves the local columnar packing and, thus, is the least prone to relax via recombination. It is worth noticing that the theoretical approach based on the Leslie coefficients leading to the notion that η_{twist} has to be the largest viscosity, is based on the assumption of incompressible nematics,¹⁴ which might not be transferable to systems with significant osmotic compressibility, such as lyotropic LCs. Interestingly, η_{twist} smaller than other viscosities has recently been observed in a bent-core nematic²¹ and tentatively attributed to the formation of local supramolecular structures.

OligoDNA-LC has unique features: it is a natural molecule, it has a multilevel hierarchical self-assembly, it undergoes LC ordering, and as here demonstrated, is the softest and thinnest LC fluid. Through its viscoelastic behavior, oligoDNA LC emerges as a lyotropic system of its own kind, different from both chromonic and polymeric LCs. Our findings emphasize the need for a broader theoretical understanding of the mechano-elastic properties of nematic fluids capable of encompassing the continuously expanding variety of self-assembled systems.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmacrolett.0c00394>.

Detailed information on preparation of the aligning substrates, description of the models used for data interpretation, information on measurements on thermotropic LC used as tests (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Tommaso Bellini – Dipartimento di Biotecnologie Mediche e Medicina Traslazionale, Università di Milano, I-20090 Segrate, MI, Italy; orcid.org/0000-0003-4898-4400;
Email: tommaso.bellini@unimi.it

Authors

Liana Lucchetti – Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, 60131 Ancona, Italy

Tommaso P. Fraccia – Institute Pierre-Gilles de Gennes, CBI UMR8231, ESPCI Paris-CNRS, PSL Research University, 75005 Paris, France; Dipartimento di Biotecnologie Mediche e Medicina Traslazionale, Università di Milano, I-20090 Segrate, MI, Italy; orcid.org/0000-0002-9638-4269

Giovanni Nava – Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, 60131 Ancona, Italy; Dipartimento di Biotecnologie Mediche e Medicina Traslazionale, Università di Milano, I-20090 Segrate, MI, Italy

Taras Turiv – Advanced Materials and Liquid Crystal Institute, Chemical Physics Interdisciplinary Program, Kent State University, Kent, Ohio 44242, United States

Fabrizio Ciciulla – Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, 60131 Ancona, Italy; orcid.org/0000-0001-7746-7221

Lucas Bethge – NOXXON Pharma AG, 10589 Berlin, Germany

Sven Klussmann – NOXXON Pharma AG, 10589 Berlin, Germany

Oleg D. Lavrentovich – Advanced Materials and Liquid Crystal Institute, Chemical Physics Interdisciplinary Program and Department of Physics, Kent State University, Kent, Ohio 44242, United States; orcid.org/0000-0002-0128-0708

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acsmacrolett.0c00394>

Author Contributions

The manuscript was written with the contribution of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

T.B. acknowledges support by PRIN2017 Project from Ministero Istruzione, Università e Ricerca [ID 2017Z55KCW].

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS





Authors are grateful to Fulvio Bisi, Alberta Ferrarini, Victor Reshetnyak, Francesco Simoni, and Giuliano Zanchetta for useful discussions and to Simone Di Leo for help in the cell preparations.

■ REFERENCES

- (1) Nakata, M.; Zanchetta, G.; Chapman, B. D.; Jones, C. D.; Cross, J. O.; Pindak, R.; Bellini, T.; Clark, N. A. End-to-End Stacking and Liquid Crystal Condensation of 6- to 20-Base Pair DNA Duplexes. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *318* (5854), 1276–1279.
- (2) Zhou, S.; Neupane, K.; Nastishin, Y. A.; Baldwin, A. R.; Shiyankovskii, S. V.; Lavrentovich, O. D.; Sprunt, S. Elasticity, Viscosity, and Orientational Fluctuations of a Lyotropic Chromonic Nematic Liquid Crystal Disodium Cromoglycate. *Soft Matter* **2014**, *10* (34), 6571–6581.
- (3) Zhou, S.; Nastishin, Y. A.; Omelchenko, M. M.; Tortora, L.; Nazarenko, V. G.; Boiko, O. P.; Ostapenko, T.; Hu, T.; Almasan, C. C.; Sprunt, S. N.; Gleeson, J. T.; Lavrentovich, O. D. Elasticity of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals Probed by Director Reorientation in a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109* (3), na.
- (4) Lee, S. D.; Meyer, R. B. Crossover Behavior of the Elastic Coefficients and Viscosities of a Polymer Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61* (19), 2217–2220.
- (5) Fraccia, T. P.; Smith, G. P.; Bethge, L.; Zanchetta, G.; Nava, G.; Klussmann, S.; Clark, N. A.; Bellini, T. Liquid Crystal Ordering and Isotropic Gelation in Solutions of Four-Base-Long DNA Oligomers. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8508–8516.
- (6) Bellini, T.; Zanchetta, G.; Fraccia, T. P.; Cerbino, R.; Tsai, E.; Smith, G. P.; Moran, M. J.; Walba, D. M.; Clark, N. A. Liquid Crystal Self-Assembly of Random-Sequence DNA Oligomers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (4), 1110–1115.
- (7) Zanchetta, G.; Bellini, T.; Nakata, M.; Clark, N. A. Physical Polymerization and Liquid Crystallization of RNA Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (39), 12864–12865.
- (8) De Michele, C.; Bellini, T.; Sciortino, F. Self-Assembly of Bifunctional Patchy Particles with Anisotropic Shape into Polymers Chains: Theory, Simulations, and Experiments. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1090–1106.
- (9) De Michele, C.; Rovigatti, L.; Bellini, T.; Sciortino, F. Self-Assembly of Short DNA Duplexes: From a Coarse-Grained Model to Experiments through a Theoretical Link. *Soft Matter* **2012**, *8* (32), 8388–8398.
- (10) Zanchetta, G.; Giavazzi, F.; Nakata, M.; Buscaglia, M.; Cerbino, R.; Clark, N. A.; Bellini, T. Right-Handed Double-Helix Ultrashort DNA Yields Chiral Nematic Phases with Both Right- and Left-Handed Director Twist. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (41), 17497–17502.
- (11) Lucchetti, L.; Fraccia, T. P.; Ciciulla, F.; Bellini, T. Non-Linear Optical Measurement of the Twist Elastic Constant in Thermotropic and DNA Lyotropic Chiral Nematics. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), na.
- (12) Rossi, M.; Zanchetta, G.; Klussmann, S.; Clark, N. A.; Bellini, T. Propagation of Chirality in Mixtures of Natural and Enantiomeric Dna Oligomers. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (10), na.
- (13) Peng, C.; Guo, Y.; Turiv, T.; Jiang, M.; Wei, Q. H.; Lavrentovich, O. D. Patterning of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals by Photoalignment with Photonic Metamasks. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (21), 1606112.
- (14) DeGennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*; Clarendon Press: Oxford, 1993.
- (15) Babakhanova, G.; Parsouzi, Z.; Paladugu, S.; Wang, H.; Nastishin, Y. A.; Shiyankovskii, S. V.; Sprunt, S.; Lavrentovich, O. D. Elastic and Viscous Properties of the Nematic Dimer CB7CB. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2017**, *96* (6), na.
- (16) Zawadzki, A.; Walton, H. G. Measurements of the Splay and Bend Elastic Constants of 4'-Butyl-4-Heptyl-Bicyclohexyl-4-Carbonitrile, CCN47. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *569* (1), 10–14.
- (17) Praveen Kumar, M.; Venkata Sai, D.; Dhara, S. Effect of Sm-A Short-Range Order on the Activation Energies of Translational and Rotational Viscosities of Nematic Liquid Crystals with Highly Polar Molecules. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2018**, *98* (6), na.
- (18) Chmielewski, A. G. Viscosity Coefficients of Some Nematic Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *132* (3–4), 339–352.
- (19) Cui, M.; Kelly, J. R. Temperature Dependence of Visco-Elastic Properties of 5CB. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1999**, *331* (1), 49–57.
- (20) Zhou, S.; Cervenka, A. J.; Lavrentovich, O. D. Ionic-Content Dependence of Viscoelasticity of the Lyotropic Chromonic Liquid Crystal Sunset Yellow. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2014**, *90* (4), na.
- (21) Majumdar, M.; Salamon, P.; Jákl, A.; Gleeson, J. T.; Sprunt, S. Elastic Constants and Orientational Viscosities of a Bent-Core

Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2011**, *83* (3), na.

Pitch tuning induced by optical torque in heliconical cholesteric liquid crystals

G. Nava ¹, F. Ciciulla ¹, O. S. Iadlovská ², O. D. Lavrentovich ², F. Simoni,¹ and L. Lucchetti¹¹*Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, via Brecce Bianche, 60131 Ancona, Italy*²*Advanced Materials and Liquid Crystal Institute and Department of Physics, Kent State University, Kent, Ohio 44242, USA*

(Received 4 September 2019; published 31 December 2019)

Heliconical cholesteric liquid crystals are expected to be more sensitive to torque induced by light field since their structure allows both bend and twist in molecular orientations, differently from the conventional cholesterics in which only twist deformation is involved, requiring much higher fields. We report here a demonstration of tuning the helical pitch in heliconical cholesterics induced by an optical torque. Experimental observations are in agreement with expectations of the classical theory extended to include the effect of the optical field. A dual control of the helical pitch is achieved including both the low-frequency electric field applied along the helix axis and the optical field orthogonal to it.

DOI: [10.1103/PhysRevResearch.1.033215](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.1.033215)

The effects of applied fields on the helical structure of cholesteric liquid crystals have been a subject of extended investigation since the very beginning of research on liquid crystals. In cholesterics, due to the chiral nature of the molecules, the director \mathbf{n} twists in space describing a helix, where \mathbf{n} is always orthogonal to the helix axis [1]. It is well known that this self-assembled periodic structure gives rise to selective Bragg reflection and imposes a strong rotatory power on the incident light [2–4]. The effect of an applied electric field is strongly dependent on its direction with respect to the helix axis and on the elastic constants of the material. The problem has been theoretically solved for an electrostatic (or low-frequency) electric field by Meyer [5] and De Gennes [6] in 1968, for materials with positive dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$). An applied field perpendicular to the helix axis was expected to unwind the helix thus increasing the pitch length and shifting the Bragg reflection to the red side of the spectrum. This effect was demonstrated a few years later by Khan [7]. Note that in this geometry, the single-mode periodic modulation of the structure is destroyed by the field, since the director forms wide regions where it is parallel to the field, separated by sharp domain walls where it rotates by 180° .

When the applied field is parallel to the helix axis the perturbation involves both bend and twist deformations, therefore the resulting effect depends on the ratio of the corresponding elastic constants K_3 and K_2 , $k = K_3/K_2$. When $k > 1$, the helical axis rotates by $\pi/2$ above a threshold field, whereas if $k < 1$, a conical deformation may occur, in which the director twists and bends around the heliconical axis. The principal difference between this state and the conventional cholesteric state is that the director is not perpendicular to the helicoidal

axis, but makes with it an angle $0 < \theta < 30^\circ$. An important advantage of this structure is that the field, applied parallel to the heliconical axis, causes a continuous change of the pitch (which decreases as the field becomes stronger), but does not modify the single-mode character of the periodic structure. While the $\pi/2$ rotation of the helical structure has been observed since the early stage of these investigations [7], only recently has the occurrence of the conical deformation been demonstrated [8–10] and a wide-range tuning of the helical pitch by the applied electric field and by the temperature has been achieved.

Concerning the effects of the optical field, just after the discovery of the giant optical nonlinearity (GON) due to optical reorientation in nematics, the possibility to get an all-optical control of the Bragg reflection of cholesterics was considered by using a light beam to induce an optical torque on the molecular director. However, several calculations have pointed out the need of light intensities three to four orders of magnitude higher than in nematics to induce an observable effect [11]; therefore no clear evidence of light-induced helix unwinding or helix rotation has been provided so far.

The new heliconical phase gives a new opportunity to observe the effect of a light beam on the helical structure because, as already outlined, the interaction with a field involves both twist and bend deformations. While light-induced twist is hard to observe due to the high intensity required [12], light-induced bend corresponds to the GON effect in nematics, thus it is expected to produce an optical torque comparable to the one originated by the low-frequency field and competing with it to determine both the conical angle of the structure and its pitch.

Here we analyze the effect of light on the oblique heliconical cholesterics (Ch-OH) and demonstrate that the helicoidal structure can be affected by an optical field orthogonal to the helix axis. We show that the wavelength of the reflected light can be tuned from green to infrared by changing the power of the incident light. By varying the applied low-frequency electric field we demonstrate that tuning of the helical pitch is due to the additional optical torque acted on the molecular

Published by the American Physical Society under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license. Further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the published article's title, journal citation, and DOI.

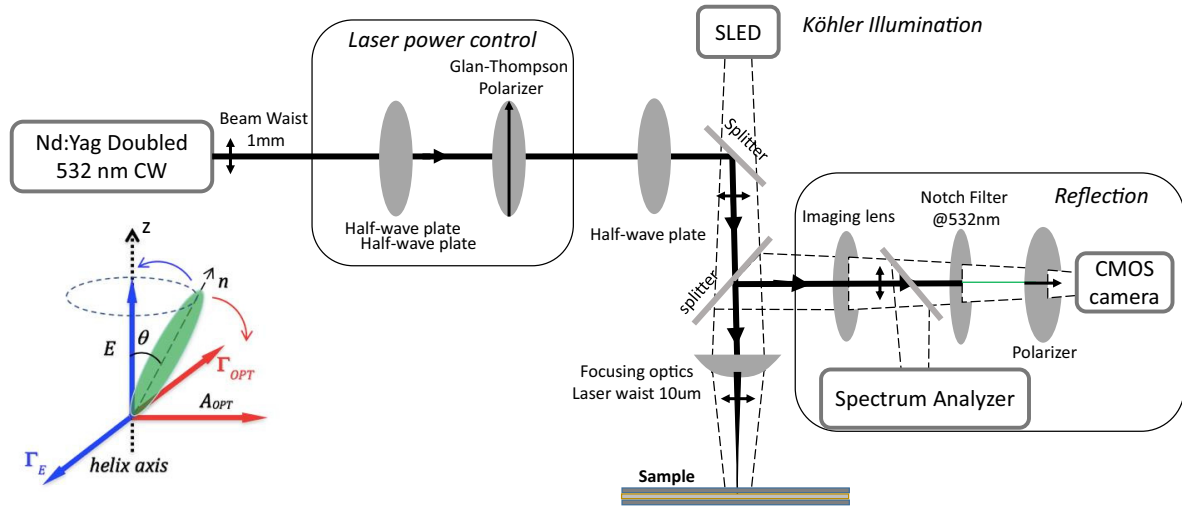


FIG. 1. Experimental apparatus. Inset: sketch of the static (E) and optical (A_{OPT}) fields and of the corresponding torques.

director by the light beam. By including in the Meyer’s theory the effect of the optical field, we find a good agreement with the experimental data.

The free energy density including the contribution of the optical field \mathbf{E}_{OPT} becomes

$$f = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} - q_0)^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 - \frac{1}{4}\epsilon_0\Delta\epsilon_{OPT}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_{OPT})^2, \quad (1)$$

where K_1 is the splay elastic constant, $q_0 = 2\pi/P_0$, P_0 the helix pitch of the unperturbed cholesteric, $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ at low frequency, and $\Delta\epsilon_{OPT} = \epsilon_{\parallel}^{OPT} - \epsilon_{\perp}^{OPT}$ at optical frequency.

Equation (1) is calculated by considering the molecular director oriented along the oblique helicoid, $\mathbf{n} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$, with the cone angle $\theta > 0$ and the azimuthal rotation angle $\phi = (2\pi/P)z$. The low-frequency field is applied along the helix axis direction: $\mathbf{E} = E\hat{z}$. The optical field is polarized in a plane orthogonal to the helix axis, $\mathbf{E}_{OPT} = E_x\hat{x} + E_y\hat{y}$.

If we neglect any light-induced twist effect, the effective optical torque acts only on bend deformation. This approximation is justified by the considered values of the optical field that are of the order of those typical of GON in nematics, therefore several orders of magnitude lower than the one required for light-induced twist deformation [12]. Under this approximation the actual light polarization in the medium is not relevant as far as any longitudinal component of the optical field is negligible. The equilibrium conical angle θ satisfies the following equation:

$$\frac{\epsilon_0\Delta\epsilon E^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon_{OPT}A_{OPT}^2}{K_2^2q_0^2} [(K_2 - K_3)^2\sin^4\theta + 2K_3(K_2 - K_3)\sin^2\theta + K_3^2] - K_3 = 0, \quad (2)$$

where $A_{OPT}^2 = (E_x\cos\phi + E_y\sin\phi)^2$ is the square modulus of the effective optical field producing the torque. The competing action of the two applied fields is sketched in the inset of

Fig. 1, where they are represented with the corresponding torques Γ_E and Γ_{OPT} .

The condition $\sin\theta = 0$ leads to the critical field for complete unwinding:

$$E'_{NC} = \sqrt{E_{NC}^2 + \frac{1}{2} \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} A_{OPT}^2}, \quad (3)$$

while the usual definition of the critical field in the absence of optical pumping is given by $(E_{NC} = 2\pi/P_0)(K_2/\sqrt{\epsilon_0\Delta\epsilon K_3})$. The meaning of Eq. (3) is clear: the effect of light is to increase the static field needed to unwind the structure to the nematic state, because the torques of the static and of the optical fields oppose each other.

At the same time, Eq. (2) suggests that the effective static field along the helix axis is reduced due to the competing action of the optical torque on the molecular director:

$$E_{eff}^2 = E^2 - \frac{1}{2} \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} A_{OPT}^2. \quad (4)$$

As a consequence, the dependence of the helical pitch on the applied fields, which obeys the equation $P = (2\pi/E)(\sqrt{K_3/\epsilon_0\Delta\epsilon})$ when only the electric field is present [8], is now given by

$$P = 2\pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0\Delta\epsilon(E^2 - \frac{1}{2} \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} A_{OPT}^2)}}. \quad (5)$$

The pitch increases with the optical field due to the less effective action of the low-frequency field. Equation (5) results in the condition $E^2 \geq (1/2)(\Delta\epsilon_{OPT}/\Delta\epsilon)A_{OPT}^2$. However, since the minimum necessary for the onset of the heliconical structure when only the electric field is present is [8] $E_{N^*C} = E_{NC}\{k[2 + \sqrt{2(1-k)}]/(1+k)\}$, it means that in the presence of the optical field this becomes

$$E'_{N^*C} = \sqrt{E_{N^*C}^2 + \frac{1}{2} \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} A_{OPT}^2}. \quad (6)$$

We obtained the Ch-OH by mixing a dimeric liquid-crystal (LC) 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane (CB7CB), rodlike mesogen pentylecyanobiphenyl (5CB) (Merck) and

left-handed chiral dopant S811 (Merck), in weight proportion 5CB:CB7CB:S811 = 44.7:51.1:4.2. At 61.5 °C, the cholesteric melts into an isotropic fluid, and at 26.7 °C it transforms into the chiral analogue of the twist-bend nematic phase [13–15]. The mixture was sandwiched between two conductive glasses treated to get planar alignment of the director. Mylar spacers 20 μm thick were used to control cell thickness. The cell was filled keeping the material in the isotropic phase and then slowly cooled down to room temperature.

The used mixture exhibits the behavior typical of Ch-OH [8–10]: above a sufficiently strong electric field, the material is switched into a uniform nematic with the director parallel to the field, giving rise to a state which appears dark when viewed between crossed linear polarizers. By decreasing the external field, the LC shows a sequence of changing wavelength of reflection, from UV to visible blue, then green, orange, red, and, finally, near IR. By further decreasing the field, one obtains a light scattering texture. All data reported here were obtained at 27.5 °C.

The effect of light on the cell was investigated using the inverted microscope apparatus shown in Fig. 1. The pump beam is originated by a cw frequency-doubled Nd:YAG laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$), focused by a 5-cm lens in the sample volume. The probe beam is the white light of a super luminescent LED (SLED) source, focused by the same optics used for the pump. The used setup allows us to monitor both the reflection spectra and the sample appearance in reflection mode. A half-wave plate combined with a Glan-Thomson polarizer was used to vary the power of the pump beam. Cell temperature was controlled by means of a Peltier temperature controller with an accuracy of 0.1 °C.

Irradiation with light polarized in the plane of the cell with no electric field applied does not produce any selective reflection of light, indicating that, in the used experimental conditions, the Ch-OH structure cannot be induced by the optical field alone. This behavior is in agreement with previous observations stating that the Ch-OH phase requires a nonvanishing component of the field along the helix axis [8,9]. Tilting the cell does not change the situation, which can be an indication of a too small axial component of the field.

The behavior under the combined action of the electric and optical fields is different. Application of a low-frequency field (in the following “static”) along the helix with the amplitude above a threshold value $E_{NC} = 4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, unwinds the helix. Lower fields allow the existence of the heliconical structure as already described, which is evidenced by the appearance of different colors in the reflection pattern. The helical pitch decreases as the field increases, as shown in the first line of Fig. 2, where the black pattern corresponds to Bragg reflection in the UV region. The color-tuning effect of a pump beam illuminating the same cell under the same static field is shown in the second line; the beam is linearly polarized in the plane of the cell.

The effect of pitch elongation induced by the light field is made evident by the observed colors: the impinging light shifts the sample reflection to longer wavelengths. In these pictures a strong effect due to nonlocality since the image corresponds to an area larger than the laser waist on the sample (about 10 μm), is also evident. The dark spots in the center of the images (wider as the static field decreases)

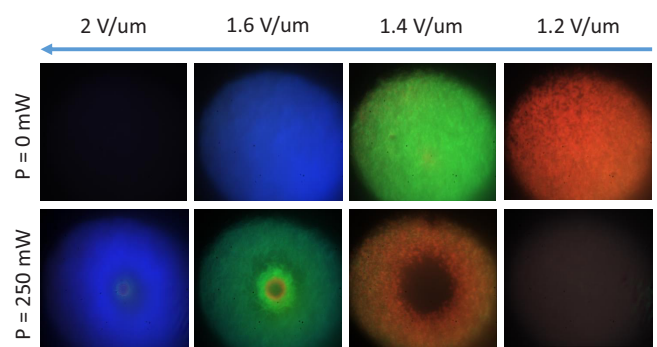


FIG. 2. Sample appearance in reflection mode under the action of an increasing static electric field in the absence (left column) and in the presence (right column) of an optical field. Light power: 250 mW; beam waist: 10 μm .

correspond to reflection in the near-IR region. This effect shows a very weak dependence on pump polarization.

As outlined, laser irradiation induces an increase of the pitch for each applied voltage. The same effect is observed by increasing temperature [10], and in our sample we measured a shift of the reflection peak from 430 to 610 nm with a change of only 3 °C (from 27 to 30 °C) for a fixed static field of 2.2 $\text{V}/\mu\text{m}$. Such a high sensitivity to temperature variations can involve light-induced heating due to absorption that contributes to the observed color changes. In order to understand the origin of the light-induced effect a different experiment was performed by keeping the static field at a value over 4.5 $\text{V}/\mu\text{m}$, where the oblique helical structure is unwound and the director is aligned in a uniaxial fashion parallel to the static field. Under this condition the sample appears dark when viewed between crossed polarizers; this homeotropic state is preserved as the temperature rises. Since the oblique helicoid is absent, the heating cannot modify the Bragg reflection.

By choosing $E > E_{NC}$ at any fixed temperature, irradiation with light causes the colored pattern to reappear; that is, light

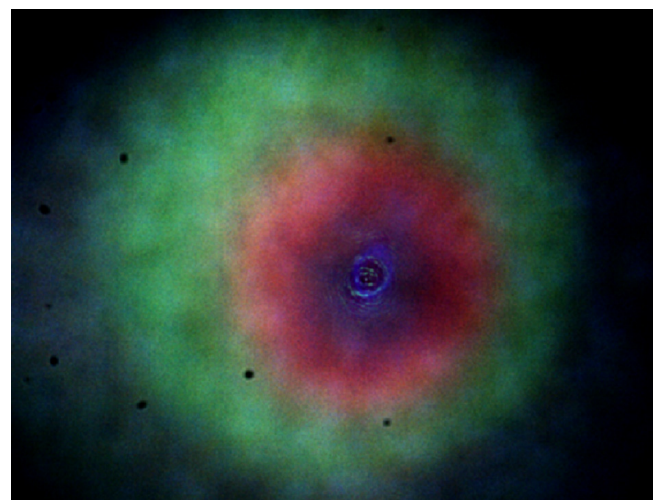


FIG. 3. Sample appearance in reflection mode under the combined action of light and of a static electric field higher than the critical one required to unwind the helix.

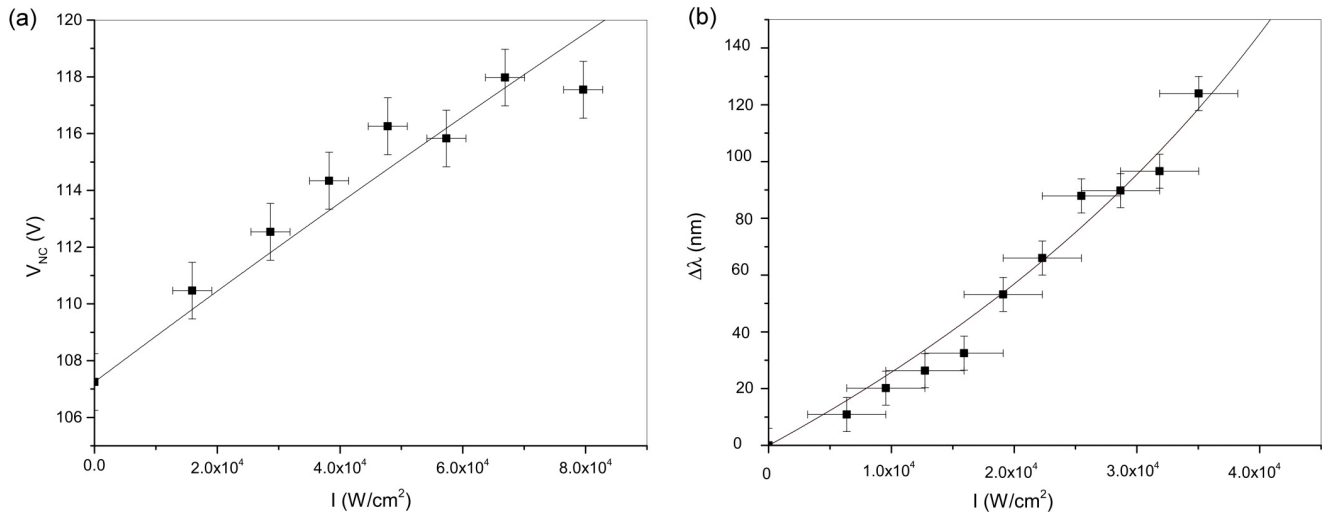


FIG. 4. (a) Critical voltage necessary to unwind the structure versus light intensity. Continuous line is a best fit with Eq. (7). (b) Reflected wavelength variation $\Delta\lambda$ versus light intensity and best fit with Eq. (9). External electric field: $2.28 \text{ V}/\mu\text{m}$.

restores the colored appearance of the sample originating in Bragg reflection, as shown in Fig. 3 for a pump power $P = 300 \text{ mW}$. A few seconds of light irradiation produces selective reflection of light. Similarly to Fig. 2, the irradiated area is much smaller than the colored one in the image and the wavelength of the selective reflection decreases as one moves from the center of the beam to the periphery and to the not irradiated region where nonlocal reorientation can take place. This observation eliminates the possibility of the light-induced heating as the cause of the spectral changes and is consistent with optical reorientation triggered by the optical torque that competes with the static field.

In order to demonstrate the occurrence of the optical reorientation effect, the following simple measurement can be carried out. In the presence of an optical field, according to Eq. (3), the critical voltage necessary to produce the unwound nematic structure increases:

$$V'_{NC} = \sqrt{V_{NC}^2 + \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} d^2 \frac{\epsilon_r^2 I}{\epsilon_0 c n_{av}}}, \quad (7)$$

where we use the following relationship between the effective optical field and the intensity $A^2 = 2I/\epsilon_0 c n_{av}$ (n_{av} is an average refractive index).

Measurements have been performed at different pump powers, monitoring how the critical voltage depends on light intensity. Critical voltage was determined at the occurrence of a dark texture between crossed polarizers. Data are reported in Fig. 4(a) with a best fit using Eq. (7). The experimental data are in good agreement with the theory. The fitting parameter B defined by the relation $V'_{NC} = \sqrt{V_{NC}^2 + BI}$ has the value $B = 3.6 \times 10^{-6} \text{ V}^2 \text{ m}^2/\text{W}$ which is very close to the theoretical one $(\Delta\epsilon_{OPT}/\Delta\epsilon)(\epsilon_r^2/\epsilon_0 c n_{av})d^2 = 2 \times 10^{-6} \text{ V}^2 \text{ m}^2/\text{W}$ obtained using the values of the material parameters of a very similar mixture where they have been measured ($\Delta\epsilon_{opt} \cong 0.64$, $\Delta\epsilon \cong 8$, $\epsilon_r = \epsilon_{||} \cong 14$, $n_{av} \cong 1.6$). According to this result, we expect that at any value of static field that stabilizes a heliconical structure, light illumination increases the pitch, which is evidenced by the redshift of the Bragg peak. To verify

this hypothesis we measured the reflected wavelength as a function of the light intensity, for a fixed value of the static field. The latter was kept at $2.28 \text{ V}/\mu\text{m}$, which corresponds to an “unperturbed” reflected wavelength $\lambda_0 = 427 \text{ nm}$. Results are shown in Fig. 4(b), where the solid line is a fit with Eq. (9).

By introducing the light intensity, Eq. (5) becomes

$$P = 2\pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \Delta\epsilon (E^2 - \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} \frac{I}{\epsilon_0 c n_{av}})}}. \quad (8)$$

The shift of the reflected wavelength observed in Fig. 4(b) is determined by the pitch variation: $\Delta\lambda = n_{av}[P(I) - P(0)]$. By substituting Eq. (8) in this expression one gets

$$\Delta\lambda = n_{av} \left[2\pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \Delta\epsilon (E^2 - \frac{\Delta\epsilon_{OPT}}{\Delta\epsilon} \frac{I}{\epsilon_0 c n_{av}})}} - P(0) \right], \quad (9)$$

which has been used to fit the curve in Fig. 4(b).

The agreement is again quite good. From the parameter $A = 2\pi \sqrt{K_3/\epsilon_0 \Delta\epsilon}$ we can estimate the bend elastic constant of the used mixture: $K_3 \cong 0.6 \text{ pN}$, which is in good agreement with the values found in similar mixtures exhibiting the

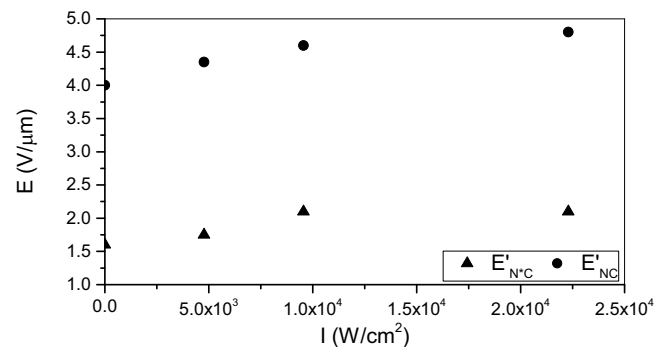


FIG. 5. Minimum (full triangles) and maximum (full circles) critical static fields necessary to observe the heliconical phase, versus light intensity.

oblique heliconical phase at temperature close to the transition to the twist-bend nematic phase [8,16], thus strengthening our confidence in the good quality of the fit. The parameter $(\Delta\epsilon_{\text{OPT}}/\Delta\epsilon)(1/\epsilon_0cn_{\text{av}})$ turns out to be higher than the one calculated but still of the right order of magnitude (0.29×10^2 vs the calculated $0.19 \times 10^2 \text{ V}^2/\text{W}$).

Figure 5 shows how the minimum and the maximum static critical fields required to observe the heliconical cholesteric phase, namely, E'_{N^*C} and E'_{NC} , depend on the light intensity. They both increase by the same amount, in agreement with Eqs. (3) and (6), showing that light shifts upward to the static field range are able to stabilize the heliconical structure, in a way very different from the temperature rise that has been reported to significantly broaden this range. Therefore these data are an additional proof of the light-controlled spectral response.

We reported the observation of optical control of the helical pitch in Ch-OH and the optical tuning of their structural

colors caused by selective Bragg reflection. We demonstrated that the Ch-OH structure can be affected by an optical field orthogonal to the helix axis. We showed that the wavelength of the reflected light can be tuned from green to IR by changing the power of the incident light.

The effect is due to the optical torque acted on the molecular director by the light beam, that is opposite to the one caused by the static field, as demonstrated by measuring how the intensity of impinging light affects the effective threshold field required to totally unwind the helix and the wavelength of the Bragg reflection. By supplementing the Meyer-de Gennes theory with the effect of the optical field, we find good agreement with the experimental data.

L.L., F.S., and G.N. would like to thank Victor Reshetnyak and Tommaso Bellini for useful discussions. The work of O.S.I. and O.D.L. has been supported by NSF Grant No. ECCS-1906104.

-
- [1] P. J. Collins, *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter* (Princeton Science Library, Princeton, NJ, 1990).
- [2] R. Bartolino and F. Simoni, Rotatory power of cholesteric liquid crystals, *Opt. Acta* **27**, 1179 (1980).
- [3] H. De Vries, Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals, *Acta Cryst.* **4**, 219 (1951).
- [4] S. Chandrasekhar and K. N. Srinivasa Rao, Optical rotatory power of liquid crystals, *Acta Cryst.* **24**, 445 (1968).
- [5] R. B. Meyer, Effects of electric and magnetic fields on the structure of cholesteric liquid crystals, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 281 (1968).
- [6] P. G. De Gennes, Calcul de la distorsion d'une structure cholestérique par un champ magnétique, *Solid State Commun.* **6**, 163 (1968).
- [7] F. J. Khan, Electric-Field-Induced Color Changes and Pitch DILATION in Cholesteric Liquid Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 209 (1970).
- [8] J. Xiang, S. V. Shiyankovskii, C. Imrie, and O. D. Lavrentovich, Electrooptic Response of Chiral Nematic Liquid Crystals with Oblique Helicoidal Director, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 217801 (2014).
- [9] J. Xiang, Y. Li, Q. Li, D. A. Paterson, J. M. D. Storey, C. T. Imrie, and O. D. Lavrentovich, Electrically tunable selective reflection of light from ultraviolet to visible and infrared by heliconical cholesterics, *Adv. Mater.* **27**, 3014 (2015).
- [10] M. Mrukiewicz, O. S. Iadlovskaya, G. Babakhanova, S. Siemianowski, S. V. Shiyankovskii, and O. D. Lavrentovich, Wide temperature range of an electrically tunable selective reflection of light by oblique heliconical cholesteric, *Liq. Cryst.* **46**, 1544 (2019).
- [11] B. Ya. Zel'dovich and N. V. Tabiryan, Orientational effect of a light wave on a cholesteric mesophase, *Sov. Phys. JETP* **55**, 99 (1982).
- [12] E. Santamato, G. Abbate, P. Maddalena, and Y. R. Shen, Optically induced twist Fréedericksz transitions in planar-aligned nematic liquid crystals, *Phys. Rev. A* **36**, 2389 (1987).
- [13] M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, B. A. Timimi, and H. Zimmermann, Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal, *Phys. Rev. E* **84**, 031704 (2011).
- [14] V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jáklí, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl, and O. D. Lavrentovich, Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation, *Nat. Commun.* **4**, 2635 (2013).
- [15] D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klittnick, Yo. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, and N. A. Clark, Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 15931 (2013).
- [16] G. Babakhanova, Z. Parsouzi, S. Paladugu, H. Wang, Yu. A. Nastishin, S. V. Shiyankovskii, S. Sprunt, and O. D. Lavrentovich, Elastic and viscous properties of nematic dimer CB7CB, *Phys. Rev. E* **96**, 062704 (2017).

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Optofluidic platform using liquid crystals in lithium niobate microchannel

Silvio Bonfadini^{2,3}, Fabrizio Ciciulla¹, Luigino Criante², Annamaria Zaltron⁴, Francesco Simoni¹, Victor Reshetnyak⁵ & Liana Lucchetti¹

We demonstrate the all optical control of the molecular orientation of nematic liquid crystals confined in microfluidic channels engraved in lithium niobate. Microchannels are obtained by a novel approach based on femtosecond pulse laser micromachining carried on in controlled atmosphere. The combined effect of photovoltaic and pyroelectric fields generated by light in lithium niobate crystals on the liquid crystal orientation, is reported for the first time. The total space charge field and its dependence on the incident light intensity can be controlled by changing the direction of pump light propagation through the microfluidic chip. The results reported in this manuscript demonstrate that liquid crystals and lithium niobate can efficiently be combined in microfluidic configuration, in order to push forward a novel class of optofluidic devices.

For many years lithium niobate (LiNbO₃) has been among the most widely used materials in photonics¹. The continuing popularity of LiNbO₃ in this area originates from its highly desirable properties, such as large electro-optic, acousto-optic, piezoelectric and nonlinear optical coefficients, and its quite easy production in a single-domain state^{2,3}. Moreover, this material has recently been proposed as optically active substrate for the realization of microfluidic devices^{4,5}, thus paving the way for its use in the optofluidic field. On the other hand, liquid crystals (LC) are known for their sensitiveness to external stimuli, among which optical and electric fields are widely used in photonics and display applications^{6,7}. The possibility of combining these two materials, thus taking advantage of the peculiarities of both, was recently demonstrated^{8–11}. In particular, the light-induced control of the optical phase shift by a liquid crystal cell having LiNbO₃ substrates^{8,9} and the generation and manipulation of defects in LC films deposited on LiNbO₃ crystals^{10,11}, have been reported. In all these papers, the key role is played by the bulk photovoltaic effect which arises in LiNbO₃ under illumination¹². This effect is observed in non-centrosymmetric crystals and its microscopic nature is connected to the probability of electron transition from a state with momentum k to a state of momentum k' , which is not equal to the probability of the reverse transition¹³. The resulting asymmetric momentum distribution gives rise to the appearance of a photocurrent that depends on the square of the optical field^{12,13}. In open circuit conditions, the charge distribution produced by the photocurrent creates an electric field, known as photovoltaic field. Doping LiNbO₃ with iron strongly enhances the effect^{12,14} by introducing electron donor (Fe²⁺ ions) and acceptor (Fe³⁺ ions) centres, and the photovoltaic field can become as high as 10⁷ V/m. It appears clear that the possibility to convert optical fields into electric fields offered by LiNbO₃ conveniently combines with the LC high sensitivity to external fields.

Specifically, reference⁸ describes the possibility of using the charge separation associated to the photovoltaic effect in iron doped LiNbO₃ (LiNbO₃:Fe) to optically induce a static electric field able to reorient the molecular director in properly designed liquid crystal cells. In a subsequent paper⁹ a detailed analysis of the electric field generated by light irradiation in such lithium niobate-based liquid crystal cells, has been reported. The key point of these studies is the possibility of designing a new road map in the field of materials available for optofluidics, where the optically generated electric fields of LiNbO₃:Fe can be conveniently used and configured to drive liquid crystal molecular orientation, thus allowing the fabrication of novel all optical microfluidic devices with a high degree of compactness.

¹Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy. ²Center for Nano Science and Technology, Istituto Italiano di Tecnologia, Milano, 20133, Italy. ³Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, Politecnico di Milano, Milano, 20133, Italy. ⁴Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, Università di Padova, via Marzolo 8, Padova, Italy. ⁵Physics Faculty, Kyiv National Taras Shevchenko University, Prosp. Glushkova 2, Kyiv, Ukraine. Correspondence and requests for materials should be addressed to L.C. (email: luigino.criante@iit.it) or L.L. (email: l.lucchetti@staff.univpm.it)

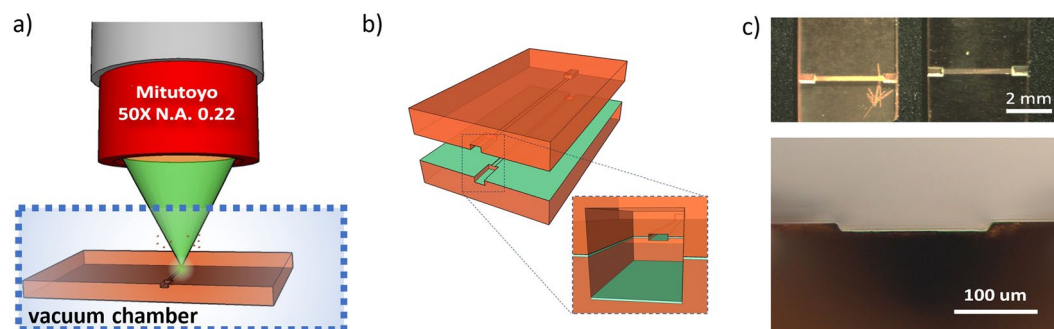


Figure 1. (a) Pictorial representation of the femtosecond micromachining writing procedure in controlled atmosphere; (b) sketch of the chip geometry; (c) optical microscope image of the chip: top and section views.

With the aim of further investigating this possibility, in this work we study the response of nematic LC to the electric field optically induced in lithium niobate in microfluidic configuration. The fields coming into play are actually two, since, due to the high light intensity resulting from beam focusing, the pyroelectric field arising from laser heating cannot be neglected and its effect combines with that of the photovoltaic field creating an additional degree of freedom for controlling the LC response.

The microfluidic chip, made entirely of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, consists of a rectangular microfluidic channel with two entrances (inlets and outlets) connected to the outside, formed by two symmetrical halves sealed together perfectly one above the other. The microchannel were filled with a nematic liquid crystal using a special syringe connector and the optical response of the resulting optofluidic chip was studied. Results show that the liquid crystals molecular orientation is affected by the electric fields induced in the photoactivated crystals. Although the system requires further optimization, the obtained results show several peculiar features such as the fast response time and the possibility of combining the photovoltaic and the pyroelectric fields in order to get a further control on the light induced LC reorientation when it is confined to micrometric geometries.

Experimental Details

The two $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ substrates have been obtained from a boule grown at the University of Padua by the Czochralski technique. The boule presents a congruent composition with a dopant concentration $c_{\text{Fe}} = 18.8 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ (0.1% mol). It was poled in air at 1200°C , that is above the Curie temperature of the material, in order to get a single domain structure and X-Ray Diffraction measurements were realized for checking the optical quality of the sample. Then the boule was oriented along the three crystallographic axes of the material and cut in samples with the main faces perpendicular to the c-axis of lithium niobate (z-cut crystals). Finally the two $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ substrates were polished by means of a Logitech PM5 lapping machine to achieve optical quality of the main surfaces. Then they underwent a reduction thermal treatment at 500°C in a gas mixture of Ar (98%) + H_2 (2%), up to a reduction degree $R = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ of 0.07, as measured by optical absorption¹⁵.

The microfluidic channels have been engraved in the obtained crystals at the laboratories of the Center of NanoScience and Technology of the Istituto Italiano di Tecnologia (CNST@IIT) of Milan, through a micromachining facility consisting in an amplified 10 W femtosecond laser (Pharos, Light Conversion), providing (80–300) fs duration pulses at four wavelengths (1030 nm fundamental, 2nd, 3th and 4th harmonic) and 1 MHz repetition rate. High precision and nanometer resolution air-bearing computer-controlled motion stages (Aerotech ABL1000), have been used to translate the samples.

The highly localized nonlinear interaction provided by focused femtosecond laser pulses allows for sub-wavelength feature sizes smaller than the diffraction limited spot size, unlike linear absorption in long pulse laser processing. Based on the writing fluency (pulse energy/focal area), different materials properties modification can be obtained, from soft (the change of refractive index) to hard (material ablation), in 3D and even inside the bulk, simply moving the sample in relation to the spot position. This innovative chip manufacturing technique has different advantages compared to traditional photolithographic and etching techniques since it does not require a clean room and, above all, is a maskless direct-write process. In the microfluidic platforms in which quartz is the ideal material the most common method of femtosecond pulse laser microfabrication is the formation of periodic nanoplanes that are later etched by hydrofluoric (HF) acid. Although this technique has shown amazing ability to quickly fabricate precise and controllable-roughness 3D microfluidic circuits, also buried in the substrate¹⁶, it is not suitable for all materials. Laser assisted etching in lithium niobate has never been reported and attempts of etching $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ crystals with HF after laser ablation, made at CNST did not give any result. Therefore direct laser ablation have been used, which normally does not guarantee low roughness of the microchannel walls if it is carried out without specific precaution. In order to reduce surface roughness, the chip was thus created in controlled atmosphere by superficially ablating its two halves in a vacuum chamber (10^{-2} Pa), as shown in Fig. 1a. Two microchannels of rectangular section ($200 \times 25 \mu\text{m}$ (width \times height)) have been realized (Fig. 1c). The low pressure allows reducing the surface roughness of the obtained microchannels by promoting the separation of the ablated material from the crystal bulk. In this way the low size debris created by femtosecond ablation (tens of nanometers in diameter) are free to “fly” away from the unprocessed area thanks to the increase in their average free path and to the low kinetic energy possessed. The writing parameters (as well as the used objective) deeply affect the residual roughness so that the one of the side walls results almost an order of

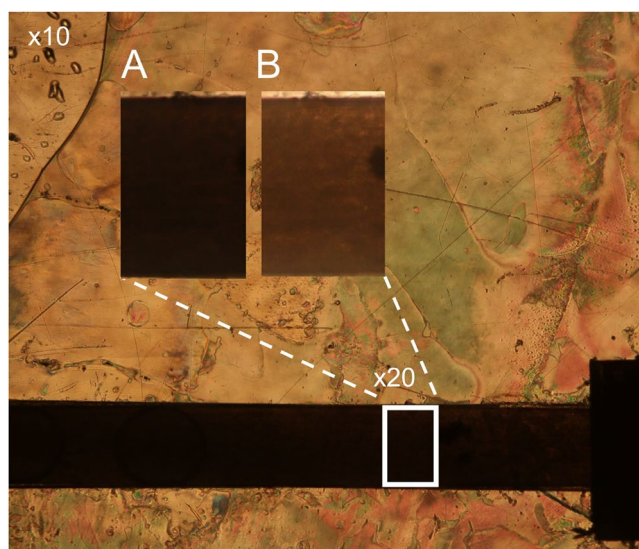


Figure 2. Polarizing optical microscope picture of the filled microchannel. The image is taken with the axis of the polarizer parallel to the channel axis, while keeping the analyser crossed. The two enlarged views show the increase of light transmittance typical of planar alignment occurring when the sample is rotated by 45° with respect to the polarizer axis.

magnitude lower than that of bottom and top sides¹⁶. Worthy of note, surface roughness reduction in lithium niobate thin films by femtosecond micromachining in water were also proposed, showing that the ablation debris can be more efficiently removed with the assistance of water and the cavitation process triggered by the ultra-short pulse significantly reduces the size of the debris¹⁷. However, this “wet” process is not easy to implement, does not support high writing speeds and is not particularly suitable to long time and/or large area chip fabrications (few mm square). Furthermore, a high temperature annealing treatment of the sample is almost always necessary to achieve a satisfactory residual roughness and this may affect the $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ properties.

Before sealing the two halves to obtain the final optofluidic chip, SiO_x has been deposited on the microchannel surfaces by vacuum technique in order to promote planar alignment of the LC along the channel axis. Then, the two halves were assembled paying particular attention to the alignment one above the other and sealed with a UV curable glue (Fig. 1b). The small section connecting tubes for LC inlet and outlet, fixed with the same glue conclude the manufacture.

The obtained microfluidic chip was then filled with the nematic eutectic mixture E7. A picture of the filled microchannel under a polarizing optical microscope is shown in Fig. 2. The image is taken with the axis of the polarizer parallel to the channel length, while keeping the analyzer crossed. The two enlarged views show the increase of light transmittance typical of planar alignment when the sample is rotated by 45° with respect to the polarizer axis. It is worth noting that the LC is at rest in the experiments here reported. A few measurements with the LC flowing in the microchannel have been performed and gave results comparable to those here described.

Pump-probe experiments were performed in the conventional geometry: the pump beam is provided by the green line of a cw Ar ion laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) focused to a waist of $30 \mu\text{m}$ in correspondence of the microchannel central region, where it impinges at normal incidence. In this configuration, light propagates along the c axis of both $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ crystals and, being linearly polarized in the cell plane, it does not undergo any phase shift due to the crystals birefringence. Pump light is linearly polarized parallel to the microchannel axis and its power varies in the range (40–80) mW, which leads to a pump intensity I in the range $(1.5\text{--}3) \times 10^3 \text{ W/cm}^2$. A mechanical shutter enabled performing irradiation cycles, which in the experiments here reported had 1 s duration and 2 s dark time separation. The probe beam originates from a low-power He-Ne laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) focused to a waist of $20 \mu\text{m}$ and counter propagating with respect to the green pump beam. Probe polarization is linear and forms an angle of 45° with that of the pump. The probe light transmitted by the sample, orthogonally polarized with respect to the incident one, was detected by a photodiode connected to a pc. It is worth noting that the initial configuration is the one corresponding to the maximum light transmission. Each variation of the LC birefringence should lead to a decrease of the signal detected by the photodiode.

Results and Discussion

Pump irradiation of the LC filled microchannel leads to a decrease of the probe transmission for each value of the used power. This latter affects the amount of transmission variation, which increases by increasing the impinging pump power, and, to a lower extent, the response time. A typical example of the signal detected is shown in Fig. 3. The two exponential fits, represented by the red lines, allows to evaluate the response times. The inset reports the whole curve.

From these and similar data we determined both the amplitude of the transmission variation ΔI_T and the response (on and off) times as a function of the pump power. Results are shown in Fig. 4. The transmission

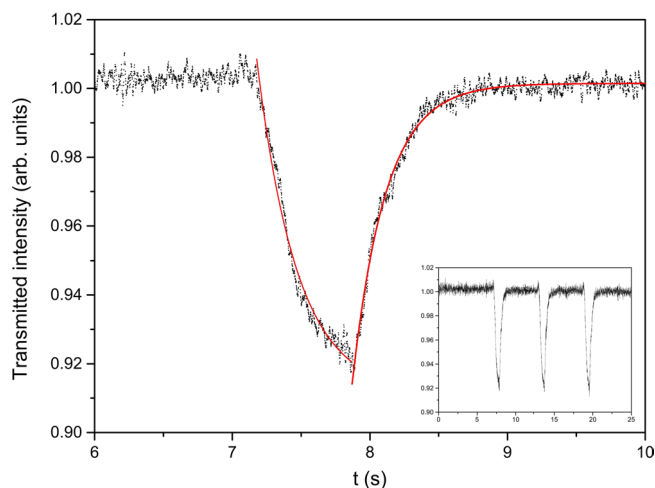


Figure 3. Transmitted probe signal between crossed polarizers for pump light impinging on the side of the microchip where positive charges accumulate (see text). Pump power $P = 60$ mW. Red lines are exponential fits giving information about the on and off times. In the case of the figure the following values are obtained: $\tau_{\text{ON}} = 240$ ms and $\tau_{\text{OFF}} = 230$ ms. Inset: whole curve detected for three irradiation cycles.

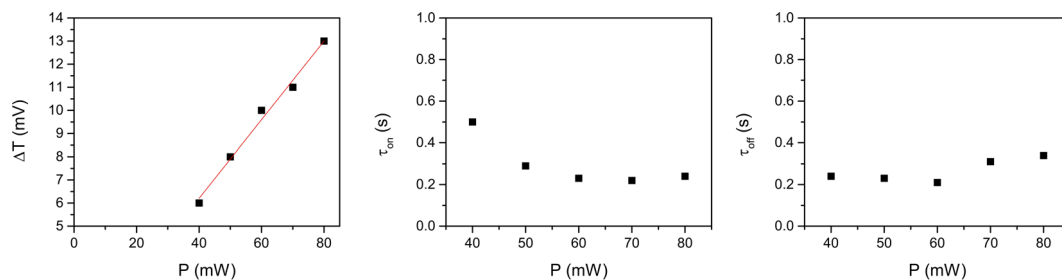


Figure 4. Transmission variation ΔI_T (a), on time (b) and off time (c), as a function of the pump power. Data are derived from measurements similar to those reported in Fig. 3.

variation is linear in the pump power as shown by the linear fit in Fig. 4a. The threshold character of the induced response is also evident. Both the response times are on the order of hundreds of ms and show a weak dependence on the pump intensity. In particular, the on time is higher for low values of the incident light intensity, which could be an indication of a lower value of the stimulus responsible for the observed birefringence change. The off times shows a slight increase for higher intensity, which may be the indication of the onset of some memory effect in the light-induced modification of lithium niobate charge distribution, similarly to what happen in thermal fixing mechanisms. Indeed, measurements performed by increasing the exposure time lead to signal relaxation to values different from the unperturbed ones.

It is worth noting that measurements performed before filling the microchannel with E7 did not show any variation of the probe light transmission, thus ruling out any effect due to the birefringence of the lithium niobate substrates. Moreover, light irradiation of conventional LC planar cells with the same parameters used in the experiments described above, did not result in any birefringence variation.

A few measurements filling the microchannels with 5CB have also been performed but the obtained results, although demonstrating the possibility of modulating the LC refractive index, are not reliable due to heating of the LC generated by green light absorption in the lithium niobate substrates. Indeed the transition temperature to the isotropic state of 5CB is $T_{N/I} \cong 33$ °C, and the parameters determining the LC response to external electric fields (such as refractive indexes, viscosity and dielectric properties) are quite sensitive to temperature variations close to room temperature. That is light absorption can easily lead to thermal instabilities. The use of E7 avoids these kind of troubles because of the higher transition temperature ($T_{N/I} \cong 60$ °C).

Pump probe measurements were then repeated by reverting the sample, that is by irradiating the opposite surface of the microfluidic chip so that the light wave vector and the lithium niobate c-axis change their mutual direction (see Fig. 7 further on). The results obtained in this latter configuration are shown in Fig. 5. Besides being lower than that reported in Fig. 3, the detected signal is now independent on the pump intensity (Fig. 5b). The response times are both of the same order of those reported in Fig. 4b,c.

The observed change in probe light transmission is the signature of the phase shift undergone by the light travelling along the LC filled microchannel. This on its turn is due to a change of the effective refractive index for the wave travelling through the LC cell. There are basically two possible reasons for the effective refractive index

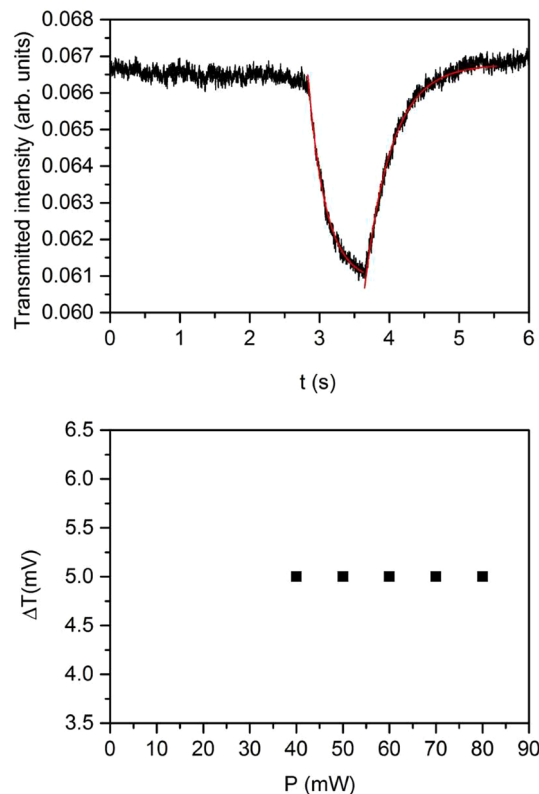


Figure 5. (a) Transmitted probe signal between crossed polarizers for pump light impinging on the side of the microchip where negative charges accumulate (see text). Pump power $P = 60$ mW. Red lines are exponential fits giving information about the on and off times, which are comparable to those reported in Fig. 3; (b) Transmission variation ΔI_T as a function of pump power. ΔI_T is lower with respect to the one reported in Fig. 4(a) and is independent on the irradiation power.

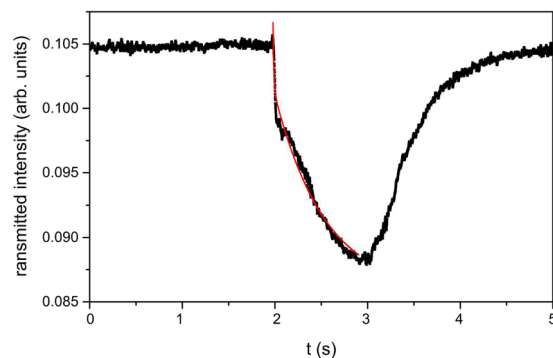


Figure 6. Transmitted probe signal between crossed polarizers for pump power $P = 150$ mW. The double exponential fit of the decreasing part of the signal is visible (red line). The two characteristic times are 9.6 ms and 300 ms.

variation upon light irradiation: heating of the $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ substrates and, consequently, of the LC in the micro-channel, and director reorientation in the electric field induced by light in the $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ substrates.

Light-induced heating of the substrates has to be taken into account, since the wavelength of the pump beam is in the absorption band of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ crystals used here as optofluidic platform. Specifically, the absorption coefficient measured at $\lambda = 514$ nm for each crystal, based on the relation between incident I_0 and transmitted I_T intensity through an absorbing slab of thickness d and absorption coefficient α :

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (1)$$

is 5 cm^{-1} . With this value in hand it is possible to evaluate the induced temperature rise upon laser irradiation, according to the relation¹⁸:

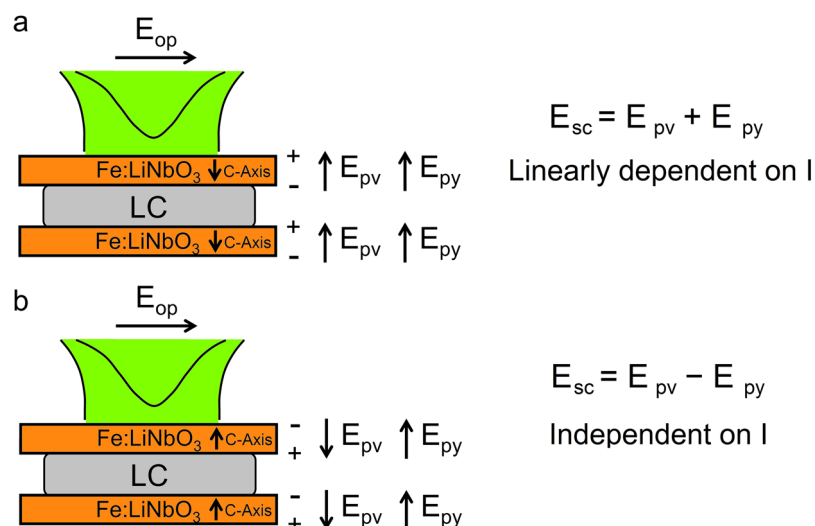


Figure 7. Sketch of the directions expected for the two electric fields induced by light in the LiNbO₃ crystals, depending on the direction of light propagation. **(a)** Pump light propagating along the c-axis. This gives rise to a photovoltaic field opposite to the light wave-vector **(b)** pump light propagating in the direction opposite to the c-axis, which gives rise to a photovoltaic field along the light wave-vector. The pyroelectric field keeps its direction opposite to the photoinduced temperature gradient in both cases.

$$\Delta T = \left(\frac{1}{w^2} + \frac{\pi^2}{d^2} \right)^{-1} \frac{\alpha I}{K} \quad (2)$$

being w the beam waist, d the thickness of the lithium niobate crystal and K the thermal conductivity. In the experimental configuration used $w = 30 \mu\text{m}$, $d = 900 \mu\text{m}$ and I is in the range $(1.5\text{--}3) \times 10^3 \text{ W/cm}^2$. Using for K the value $10^{-2} \text{ cal/s/cm}^2/\text{C}^3$ valid for undoped crystals (which is expected to be lower than the one of iron doped crystals), the maximum temperature rise at steady state ranges between 2 and 4 °C. This may induce heating of the LC with a consequent change of the effective refractive index seen by the probe light travelling along the LC region. However, results shown in Fig. 5 clearly rules out LC heating as possible responsible of the observed variation of probe transmission, because this effect should not produce any asymmetric behavior. The two lithium niobate substrates that compose the microfluidic chip are identical, so the light induced heating of the LC slab is expected to be the same whatever surface is the one directly irradiated by the pump beam. The temperature rise is apparently not high enough to induce a significant variation of the LC effective refractive index. Indeed using E7, such an effect is expected to come into play at even higher intensity where the temperature rise is greater and the induced variation of the extraordinary refractive index is high enough to give rise to a detectable amount of birefringence variation. Measurements performed with a pump intensity as high as 150 mW seem to confirm this hypothesis, as shown in Fig. 6. In this case, the decreasing part of the signal requires a double exponential fit function, which produces two different characteristic times, one “fast” of the order of ten ms and one “slow” of the order of hundreds of ms. Further increase of the pump intensity confirms this behaviour. The fast part of the signal, observed just for pump intensity higher than the maximum one used in this manuscript, is likely to be due to LC heating and consequent refractive index variation.

Concerning the second possible effect, namely director reorientation under the electric field induced by light in lithium niobate, it has already been demonstrated for LC planar cells having LiNbO₃:Fe substrates^{8,9,19}. In those cases, LC reorientation was driven by the photovoltaic field generated in the two substrates by light irradiation. In the experiments discussed here, due to beam focusing required to irradiate an area inside the microchannel, the impinging intensity is higher which results in a higher temperature increase (with the values discussed above). In these conditions, the pyroelectric field can also come into play. Such a field depends on the temperature variation according to the relation²⁰:

$$E_{py} = - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} p \Delta T \quad (3)$$

where p is the pyroelectric coefficient of the material. This parameter depends on the variation of spontaneous polarization with temperature and for congruent LiNbO₃ crystals is $p \cong (8 \times 10^{-5}) \text{ C/m}^2/\text{C}^{21}$. Specifically, heating due to light absorption is known to produce the so called secondary pyroelectricity²², an effect where the polarization is induced piezoelectrically due to the temperature induced stress and deformations of the crystal. This effect has been proved to produce macroscopic charge separation²², it can thus combine with the photovoltaic effect.

The dependence of the detected birefringence variation on the particular irradiated surface, which is evident comparing Figs 3 and 4 with Fig. 5, demonstrates that the effect is due to the actions of the electric fields induced

by light irradiation on the LiNbO₃ crystals and indicates that the two fields combine in different ways in the two different situations. In our experimental conditions both the photovoltaic field and the field due to the secondary pyroelectric effect have the direction of the *c* axis, which is also the direction of light propagation. Specifically, since the photovoltaic field can be parallel or antiparallel to the light wave-vector depending on which surface the beam is impinging on and assuming that the pyroelectric field is antiparallel to the temperature gradient²⁰, the two fields can sum up or compensate to a certain extent depending on which is the irradiated surface. To better understand this point let us consider the sketch in Fig. 7a. Here the pump light impinges on the first crystal on the side where the positive charge develops, which gives rise to a photovoltaic field opposite to the light wave-vector. The pyroelectric field is in the same direction, since the temperature gradient is along the light wave-vector. In this situation the two fields are parallel and sum up their contributions. By reverting the sample, as in Fig. 7b, light impinges now on the surface where negative charges accumulate, thus inverting the direction of the photovoltaic field while the pyroelectric field direction does not change. The two fields are now antiparallel to each other and subtract.

Worthy of note, the primary pyroelectric effect cannot combine with the photovoltaic one in the way described, since under its action negative charges move in the +*Z* direction in both the situations depicted in Fig. 7, that is the primary pyroelectric field is in both cases parallel to the photovoltaic field.

The dependence of the induced response on the impinging intensity can give us a hint on which of the two fields is playing the major role in the two situations. As shown in Fig. 4a, the amount of transmission variation in the configuration shown in Fig. 7a increases linearly with the power of the pump beam, thus indicating that the field inducing the birefringence change is on its turn intensity-dependent. The pyroelectric field, being induced by temperature variation, is expected to depend linearly on the amount of light irradiation. On the other hand it is known that the photovoltaic field optically induced in iron doped LiNbO₃ crystals is independent on light intensity for values lower than 10⁷ W/m² and becomes intensity dependent for higher values of *I*, as predicted by the so-called “two-center model”¹². Specifically, the photovoltaic field can be written as the sum of two terms: the field due to iron ions and the one due to polarons. This latter dominates at high intensity due to the appearance of a contribution to the current density that increases quadratically with *I*. Similarly, the photoconductivity presents two terms, which are proportional to *I* and *I*², respectively. However, for the dopant concentration and the light intensities used in this work the second contribution is almost five orders of magnitude lower than the former one ($\sigma(I) \sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, $\sigma(I^2) \sim 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), as it can be easily derived by the coefficients reported in²³. Since the dominant term in photoconductivity is linear in *I*, one expects the photovoltaic field at high intensity to be composed by an intensity independent term plus a term linearly dependent on *I*. The different behaviour observed in the two configurations discussed, thus suggests the following scenario.

The total space charge field in the configuration shown in Fig. 7a can be written as:

$$E_{sc} = E_{pV}(I) + E_{pV} + E_{py}(I) = E_{sc}(I) \quad (4a)$$

Where as the total space charge in the opposite configuration (Fig. 7b) becomes:

$$E_{sc} = E_{pV}(I) + E_{pV} - E_{py}(I) = E_{pV} \quad (4b)$$

in the hypothesis of a total compensation of the two intensity dependent terms. Indeed, according to the two-center model¹² the expected intensity-independent component of the photovoltaic field can be calculated to be in the range $(6-8) \times 10^6$ V/m, whereas the intensity-dependent component is predicted to vary from 9×10^5 V/m at 40 mW to 2×10^6 V/m at 80 mW, being comparable with the electric field induced by temperature gradients. This latter can be evaluated by assuming a temperature gradient in the range $(2-4) \times 10^3$ K/m ($\Delta T = (2-4)^\circ\text{C}$ along a 900 μm thick crystal), to be of the order of 10^6 V/m. Full compensation of the intensity dependent terms by means of pyroelectric effects in the configuration depicted in Fig. 7b, is thus reasonable.

Worthy of note the threshold observed in both Figs 4a and 5b, is typical of LC reorientation under the action of an external field orthogonal to the unperturbed optic axis¹⁸. The spatial profile of the photovoltaic field in the region in between two *z*-cut LiNbO₃:Fe substrates has been calculated in⁹ and the main contribution has been found along the substrates normal. The expected result on the LC molecules is in this case a threshold splay deformation toward the homeotropic orientation. The additional contribution of the pyroelectric field does not change the threshold character of the LC response, which indicates that it also gives rise to a field orthogonal to the LC initial average molecular orientation, inducing the same deformation mentioned above.

An independent estimate for the magnitude of the electric field responsible for LC director reorientation can be obtained based on the observed characteristic time. The rise time for LC reorientation under the action of an external electric field (when the field is well above threshold) is given by¹⁸:

$$\tau_E = \frac{\gamma}{\epsilon_0 \epsilon_a E^2} \quad (5)$$

where γ is the LC rotational viscosity (γ the order of 0.1 Pa s for E7) and ϵ_a is the LC dielectric anisotropy. A characteristic time on a scale of 100 ms, as those reported in Figs 4 and 5, gives:

$$E = \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_0 \epsilon_a \tau_E}} \approx 10^6 \text{ V/m} \quad (6)$$

in agreement with the values calculated above for the fields that come into play.

A final remark is required about the response times. In both the analyzed configurations the observed on and off times are smaller by at least one order of magnitude with respect to those expected for director reorientation in a 50 μm conventional LC cell¹⁸. The fast dynamics could indicate that the LC reorientation involves only a thin

layer of the whole sample, however the reasons for such an event cannot be immediately ascribed to any particular characteristic of the analyzed system. Further investigations are in progress for clarifying this experimental observation.

Conclusions

All optical control of the LC orientation in microfluidic channels engraved in iron-doped lithium niobate crystals has been demonstrated. Microchannels have been obtained by a novel approach based on femtosecond pulse laser micromachining realized in controlled atmosphere in order to reduce the surface roughness inside the microfluidic channel. The effect has been analyzed in details and several peculiar features have been highlighted. The first evidence of the effect of the secondary pyroelectric field induced in LiNbO₃ because of laser heating, on LC reorientation has been reported. Specifically, LC director reorientation has been demonstrated to be due to a combination of photovoltaic and pyroelectric fields, which give rise to a total space charge field whose effect on LC molecular orientation and pump intensity dependence can be controlled by changing the directly irradiated surface. This behavior appears to be interesting for optofluidic applications, where the development of active or passive optical devices based on a proper material is currently the subject of wide investigation.

Due to the peculiarity of the optically induced space charge fields, the LC molecular reorientation develops following a dynamic which is faster than the one characterizing the LC response in conventional cells.

References

1. Arizmendi, L. Photonic applications of lithium niobate crystals. *Phys. status solidi* **201**, 253–283 (2004).
2. Weis, R. S. & Gaylord, T. K. Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys. A* **37**, 191–203 (1985).
3. Wong, K.-K. Properties of lithium niobate. (IET, 2002).
4. Bettella, G. *et al.* Integrated opto-microfluidics platforms in lithium niobate crystals for sensing applications. in *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XIX* **9365**, 936517 (2015).
5. Gazzetto, M. *et al.* Numerical and experimental study of optoelectronic trapping on iron-doped lithium niobate substrate. *Crystals* **6**, 123 (2016).
6. Khoo, I. C. DC-field-assisted grating formation and nonlinear diffractions in methyl-red dye-doped blue phase liquid crystals. *Opt. Lett.* **40**, 60–63 (2015).
7. Yang, D.-K. *Fundamentals of liquid crystal devices.* (John Wiley & Sons, 2014).
8. Lucchetti, L., Kushnir, K., Zaltron, A. & Simoni, F. Light controlled phase shifter for optofluidics. *Opt. Lett.* **41**, 333–335 (2016).
9. Lucchetti, L. *et al.* Light-induced electric field generated by photovoltaic substrates investigated through liquid crystal reorientation. *Opt. Mater. (Amst)*. **73** (2017).
10. Habibpourmoghadam, A. *et al.* Laser-induced erasable patterns in a N* liquid crystal on an iron doped lithium niobate surface. *Opt. Express* **25**, 26148–26159 (2017).
11. Habibpourmoghadam, A., Jiao, L., Reshetnyak, V., Evans, D. R. & Lorenz, A. Optical manipulation and defect creation in a liquid crystal on a photoresponsive surface. *Phys. Rev. E* **96**, 22701 (2017).
12. Volk, T. & Wöhlecke, M. *Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching.* **115**, (Springer Science & Business Media, 2008).
13. Fridkin, V. M. Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals. *Crystallogr. Reports* **46**, 654–658 (2001).
14. Günter, P. & Huignard, J. P. *Photorefractive materials and their applications 2: materials.* **114**, (Springer, 2007).
15. Ciampolillo, M. V., Zaltron, A., Bazzan, M., Argiolas, N. & Sada, C. Quantification of iron (Fe) in lithium niobate by optical absorption. *Appl. Spectrosc.* **65**, 216–220 (2011).
16. Turco, S. L., Di Donato, A. & Criante, L. Scattering effects of glass-embedded microstructures by roughness controlled fs-laser micromachining. *J. Micromechanics Microengineering* **27**, 65007 (2017).
17. Lin, J. *et al.* Fabrication of high-Q lithium niobate microresonators using femtosecond laser micromachining. *Sci. Rep.* **5**, 8072 (2015).
18. Simoni, F. *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals* (1997).
19. Carns, J. L. *et al.* Self-activated liquid-crystal cells with photovoltaic substrates. *Opt. Lett.* **31**, 993–995 (2006).
20. Kostritskii, S. M., Sevostyanov, O. G., Aillerie, M. & Bourson, P. Suppression of photorefractive damage with aid of steady-state temperature gradient in nominally pure LiNbO₃ crystals. *J. Appl. Phys.* **104**, 114104 (2008).
21. Safioui, J., Devaux, F., Huy, K. P. & Chauvet, M. High intensity behavior of pyroelectric photorefractive self-focusing in LiNbO₃. *Opt. Commun.* **294**, 294–298 (2013).
22. Schein, L. B., Cressman, P. J. & Cross, L. E. Pyroelectric induced optical damage in LiNbO₃. *J. Appl. Phys.* **49**, 798–800 (1978).
23. Simon, M., Wevering, S., Buse, K. & Krätzig, E. The bulk photovoltaic effect of photorefractive: Fe crystals at high light intensities. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 144 (1997).

Acknowledgements

A.Z. acknowledges Project Bird 2016 (BIRD165523/16): “Biosensing Light-driven Tools in Advanced opto-microfluidic Lithium niobate Platform”. A.Z. and L.L. are grateful to Dr. Nicola Argiolas for useful discussions. L.C. is grateful to Dr. Piero Mazzolini who made the deposition of SiO_x on the Lithium niobate crystal. L.L. and V.R. acknowledge Univeristà Politecnica delle Marche for supporting their collaboration through the Visiting Scientists Project.

Author Contributions

L.L. conceived the experiments; F.C. performed the experiments; A.Z. grew the lithium niobate crystals; L.C. and S.B. created the microfluidic chip; L.L., A.Z., V.R. and F.S. interpreted the data; L.L., A.Z. and L.C. wrote the manuscript. L.L., F.C. and L.C. prepared the figures. All the authors reviewed the manuscript.

Additional Information

Competing Interests: The authors declare no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

Characterization and Optimization of Level Measurement by an Ultrasonic Sensor System

Andrea Rocchi, Eleonora Santecchia, Fabrizio Ciciulla^{id}, Paolo Mengucci, and Gianni Barucca

Abstract—The problem of environmental disasters due to oil spills has characterized recent history from the early '900, still being an important risk factor for environmental protection. Aim of this research is designing and implementation of a non-contact ultrasonic sensor system capable of providing the water level in the marine environment. This system is part of a very low-cost device developed to detect water pollution by non-conductive liquids (i.e., hydrocarbons floating in the sea), exploiting the different conductivities of fluids involved. While equipment and techniques currently used for monitoring marine water pollution are very expensive, this paper focuses on the characterization of a low-cost SRF05 ultrasonic sensor and on its implementation inside a floating organ as a result of data obtained from laboratory tests. A number of experimental tests were conducted using a micrometric linear stage, a triangulation laser, a digital oscilloscope, and a post-processing software. Moreover, changes of climatic conditions, such as temperature and humidity, were monitored in a climatic chamber, aiming to establish the best operating range in terms of sensor resolution and the architecture of a buoy. The sensor showed signal anomalies at regular distance intervals due to anticipated flight times, which led to the adoption of a sensor system consisting in the combination of more SRF05 sensors to optimize the measurement system. In addition, it is presented an analytical method based on ultrasonic signal reconstruction, with the aim to improve the accuracy of the measurement method. The final device is managed to have a sensibility of about 1 mm.

Index Terms—Ultrasonic sensor, level liquid sensors, SRF05, low cost sensor.

I. INTRODUCTION

REAL-TIME acquisition of marine pollution is of critical importance, especially for specific areas such as oil routes or the surroundings of oil platforms, since it provides the opportunity of a prompt and precise response to prevent or reduce disastrous effects. Several hydrocarbons detection systems have been developed over the years, using a wide range of techniques and measuring systems with a highly variable cost, such as visible sensors, infrared sensors,

Manuscript received November 6, 2018; revised December 20, 2018; accepted December 23, 2018. Date of publication January 1, 2019; date of current version March 18, 2019. The associate editor coordinating the review of this paper and approving it for publication was Prof. Chao Tan. (Corresponding author: Andrea Rocchi.)

A. Rocchi, F. Ciciulla, P. Mengucci, and G. Barucca are with the Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, I-60131 Ancona, Italy (e-mail: a.rocchi@pm.univpm.it).

E. Santecchia is with the Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, I-60131 Ancona, Italy, and also with Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali, 50121 Florence, Italy.

Digital Object Identifier 10.1109/JSEN.2018.2890568

ultraviolet sensors, radars, laser fluorosensors, microwave systems, satellite remote sensing [1]–[3].

The research presented in this paper is the core section of a project [4], [5] for the development of a complex and low-cost sensor system to detect oil spills in sea water, based on electrical current detection between immersed electrodes.

This project aims to develop a network of this marine sensors, located in a large sea area, such as the Adriatic Sea, to enable the monitoring of pollution conditions.

The device's measurements method works according to the following steps:

- Systematic application of a potential electrical difference between pairs of electrodes disposed on two different columns placed at the same level;
- Determination of the electrodes pairs where the current flow is detected (sea water) and where not (air and oil layer);
- Determination of the position of the free liquid surface by an ultrasonic sensor system;
- Discrimination of a non-conductive floating fluid, through the comparison between the free surface level and the position of the electrodes pair where the electric current flows.

Since the device is going to be implemented in a buoy, it is crucial to optimize the design and structural assembly of the total system which is going to work in diversified polluted marine water, in order to keep the overall cost as low as possible.

The ultrasonic level sensor attached to the whole device should provide distance values from the free fluid surface with a resolution in the order of a millimeter, which is going to allow the measurement of very thin hydrocarbons layers. This involves the installation of one or more electrodes columns that can provide data on the depth at which the polluting agent is located, through the current flow. The preliminary concept for device's structure is a floating architecture equipped with a level measuring sensor system, radio transmission module, photovoltaic power system, GPS module and a microprocessor to manage all the measurement process.

This paper focuses on the investigation of a level measurements system able to estimate the position of the water surface in order to determine the thickness and depth of the pollutant layer.

Many devices have been developed to measure the level of fluids in tanks or pipes [6]–[8], or to detect the lowering or raising of the water bed in rivers or seas [9].

Different kinds of products are available for liquid level measurement, from mechanical, capacitive [10], and inductive systems, to ultrasonic, acoustic and optical devices.

Ultrasonic sensors represent an economical and non-invasive solution for liquids, foams and bulk solids level gauging [11]. Therefore, many ultrasonic sensors can be found on the market having very different costs, accuracy, precision, operating range. Owing to the large range of operative distance and to the low cost, the ultrasonic sonar sensor SRF05, frequently used for industrial applications and automation, was chosen as water level measuring system.

Given the lack of information reported in the SRF05 datasheet [12] concerning properties such as resolution and sensitivity, a comprehensive characterization was performed and the results are reported in this paper. In particular, the work focused on the characterization of the sensor's behaviour in the operating range closer to the lower performance limit, which is the most interesting according to project requirements.

II. MATERIAL AND METHODS

The purpose of the sonar sensor is to provide a time value in μs proportional to the time during which the wave makes a round trip path after being reflected from a target.

The SRF05 is a PING ultrasonic module provided by two transducers, one which emits a pulse of high-frequency sound waves, and one which intercepts the sound waves that bump into the surface of a target. The distance is calculated by measuring the time interval between the sent pulse and the reflection (echo) received and is converted in distance exploiting the value of the speed of sound. This sensor has a wide measurement range which goes from 2 cm to 4 m.

However, given the small volume available in the designed buoy, the ultrasonic sensor was analysed and characterized in a measurement range close to its lower operating limit, or rather for interval distances going from 100 mm to 700 mm.

A. Theory

In ultrasonic sensors the accuracy of measurements depends on various physical parameters, relative to both air medium and internal circuit tolerances, with the greatest impact due to temperature [13]. The distance to the object in this case relies on the speed of sound which varies by 0.17% per degree Kelvin, according to the following equation (1):

$$v = 331.45 + (0.62T) \quad (1)$$

where v is the speed of sound (m/s), and T is the air temperature (K).

As reported in literature [14], [15], the relative humidity has an effect on distances, calculated by the ultrasonic method, in the range of hundredth of a millimeter for sensor-target distances lower than one meter.

Moreover, the intensity of ultrasonic waves propagating in air undergoes an attenuation proportional to the distance from the target and to the type of material used as a target.

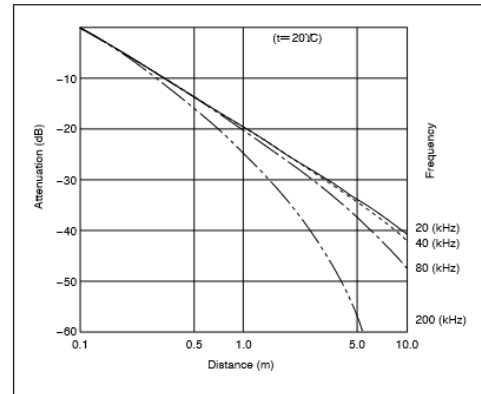


Fig. 1. Attenuation distance [11].

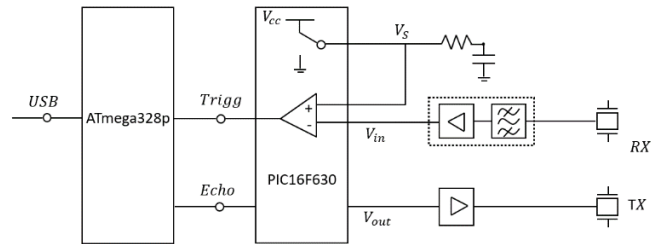


Fig. 2. Block schematic circuit.

In particular, in conditions of high frequencies and sensor - target distances larger than one meter, the attenuation curve shows a faster absorption of the ultrasonic wave, as reported in Fig. 1.

The interaction between particles of the carrier fluid (atoms, ions, and molecules) and the ultrasonic signal results in an energy decrease corresponding to an exponential decay of the signal amplitude, according to the following law [11]:

$$A(x) = A_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

where $A(x)$ is the amplitude of sound pressure at distance x from the source, A_0 is the initial pressure and α is the absorption constant. Therefore, at the same environmental conditions, higher frequency provides higher spatial resolution [11], and a faster signal decay.

B. Measurement Set-Up

As mentioned above, the ultrasonic sensor used is the SRF05, is a low-cost sensor used for robotics, industrial applications, safety systems, and as an alternative to optical sensors for objects detection. This sonar sensor is composed of two transducer capsules, one emitting sound waves at 40 kHz, and the other one detecting the reflected wave after interaction with the target surface. Their operation field ranges between 2 cm and 4 meters, corresponding to the operating range of the sonar sensor. A schematic electric circuit is reported in Fig. (2).

For laboratory testing, in order to move the sensor perpendicularly to the target surface, a micrometer linear stage (High-Performance Precision Translation Stages NEW PORT)

was used together with a digital controller to manage the stroke. The linear stage was governed by an external digital controller positioned on the side of the measurement set-up.

To ensure the precision of the stage motion, a triangulation laser of 670 nm wavelength was mounted above the mobile linear stage support and attached to it (Keyence LC-2100).

A thermo-hygrometer (Portable Thermo- Hygrometer Model HD 2101.1) was used to detect any change in temperature and humidity during the experiments.

A climatic chamber (ACS – climatic chamber challenge 250), was used to conduct measurement runs at different levels of temperature and relative humidity, in order to check the response of the SRF05 sensor to the variations of the sound’s speed.

The internal dimension of the climate chamber (600 mm × 535 mm × 700 mm) allowed measurements at a maximum distance of 170 mm.

An ATmega328p microcontroller was used for system management and data acquisition. The microcontroller can handle up to 8-bit data size, while operating at voltages ranging from 3.3 V to 5 V. Moreover, the microcontroller has the ability to storage data even when the electrical supply is removed from the biasing terminals.

The sensor was inspected at its lower limit of operation and measurements were performed by moving the stage with steps of one millimeter, for a total maximum stroke of 104 mm. For each millimeter, the acquisition time was 30 s, corresponding to 300 values of the TOF (Time Of Flight) collected at each step.

The tests were divided into 3 phases:

- 1) Phase one: using a steel target, the tests were carried out at room temperature and humidity (conditions monitored by a thermo-hygrometer).
- 2) Phase two: the water surface was taken as target and the tests performed at room condition.
- 3) Phase three: the measurement set-up was inserted in the climatic chamber, and tests were performed at various levels of temperature and relative humidity. The target used in this phase was a steel plate with an area of 25 cm × 25 cm and a thickness of 0.4 cm.

III. RESULT AND DISCUSSION

The sonar sensor was tested in the proximity of its lower operating limit using a steel plate target, collecting data while moving the stage in three sections: from 116 mm to 220 mm, from 308 mm to 412 mm, and from 608 mm to 712 mm. The distance intervals were chosen considering the geometry and dimension of the buoy where the sensor will be installed.

Graphs in Fig. 3. show the Time of Flight (TOF) measurements (μs) obtained at different target distance (mm). In order to avoid constructive and destructive interference between emitted and reflected waves, the microprocessor sends eight ultrasonic bursts every 100 ms. The graph in Fig. 3., shows an anomalous behavior of the TOFs values. In particular, a jitter time phenomenon takes place at systematic distances in all the experimental tests performed, resulting in a remarkable break of the regular distribution of TOFs residual values (lower row in Fig. 3.). This jitter time is essentially a reduction of

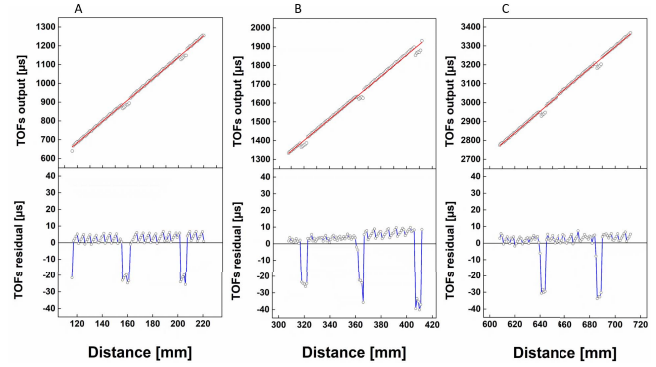


Fig. 3. Average value of 300 TOF measurements for each distance in the following ranges: A) 116 – 220 mm, B) 308 - 412 mm, and C) 608 - 712 mm. TOF values (upper row) are reported with the corresponding residuals (lower row).

TABLE I
STANDARD DEVIATION AND ERRORS OF MEASUREMENT

Measuring range [mm]	Error with jitter time [mm]	Sqo without jitter time [μs]	Sqi without jitter time [mm]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]
116 - 220	8.65	2.02	± 0.35	24.1
308 - 412	11.79	1.83	± 0.31	21.6
608 - 712	11.77	1.74	± 0.30	23.2

the ultrasonic wave’s time of flight of at least 20 μs , while the maximum residuals fluctuation in the regular segments are within 2 μs . This phenomenon takes place every 40 mm and has a duration of 5-6 mm, after which the system shifts to the regular mode of operation. This peculiar behaviour results in a significant error that affects the accuracy of the measurement of each sonar sensor stroke.

The data analysis allowed to calculate the root mean square [Sq] of the distance measured by the ultrasonic sensor.

The Sqj was calculated as the ratio between the root mean square [Sqo] of the data output from the SRF05 (TOF in microseconds), or rather the standard deviation of residuals, and the angular coefficient of the fitting line of the same data, namely the speed of sound.

The root mean square of the time values calculated excluding the jitter time anomalies, shows that the error linked to the current distance measurements result to be less than 1 mm (Table 1).

The further measurement error introduced by the presence of the jitter time was calculated as the difference between the residual value of each anomaly (microseconds) and the value given by the fitting line calculated excluding the anomalies from the data.

In particular, for sensor strokes close to the target (116 mm - 220 mm, graph A in the Fig.1.), the anomalous data deviate from the fitting line of normal time distribution, for a time value of 25 μs .

As the sensor- target distance increases (graphs B and C, in the Fig. 1.), the deviation of the jitter time points increases slightly, reaching a value of 33 μs , approximately.

Considering that, as mentioned before, the speed of sound is given by the slope of the fitting line, errors calculated before correspond to a distance error of 8.65 mm, for the first range (graph A in the Fig. 1.), and 11,7 mm for the second and third interval (graph B and C in the Fig. 1.).

It is important to point out that the measurement accuracy increases significantly if the intervals affected by the jitter time are not taken into account, as shown in Table 1, where the S_{qo} values are reported for the considered measurement ranges, with and without the anomalies.

Given that the accuracy required by the overall system is in the order of 1 mm, the measurement error calculated on each sensor's run is too high when the jitter time anomaly is considered. Therefore, in order to successfully implement this sensor in the system, a proper revision of the set-up and signal management must be performed.

In order to clarify the origin of the jitter time, the mechanical stability of the linear stage during the tests was verified using a triangulation laser integrated in the set-up. Distance measurements were compared with the values given by the micrometric stage.

Given that this type of triangulation laser is characterized by an operative range from - 8 mm to 8 mm, and a measure resolution of 0.5 micrometer, a dedicated target which is suitably integrated in the measurement set-up was added.

For each linear stage movement of 1 mm, the laser measures an average translation step of 0.9 mm (from a maximum value of 0.92 mm to a minimum of 0.86 mm) relative to its fixed target.

These data allowed to verify that the jitter time anomaly is not due to any mechanical issue of the linear stage.

A. Signal Analysis

Test concerning the second phase were carried out in a condition more similar to the expected operational conditions. The measurement set-up was modified in order to move the linear micrometric stage and, therefore, the SRF05 sonar sensor, along the vertical direction. The target used in these experiments was the surface of the water contained in a PVC vessel.

The use of an oscilloscope allowed to perform a more in-depth investigation on the origin of the jitter time presence, owing the visualization of the intersection between the capacitor discharge and the first 5 peaks of the reflected ultrasonic signal. The threshold of the sonar sensor is characterized by an exponential curve given by a discharge of the capacitor in RC circuit (Fig. 2).

The graphs presented in Fig. 4., show a sequence of pulse-echo signal measurements performed at the borders of the jitter time anomaly, which begins between 152 - 153 mm (error start phase), and finishes in a distance inside the 158 - 159 mm range (fault final phase).

In particular, Figs. 4(a)-(d) show the eight pulses of the burst (black signal) sent to the transmitting capsule, the waveform of the echo signal (pink signal) and the square wave calculated (blue signal) by the ATmega328p microprocessor, at the distances reported on top of the graphs.

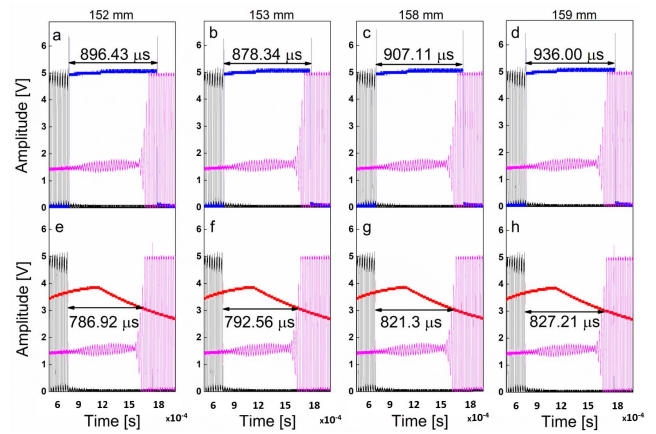


Fig. 4. Signal spectrum: a), b), c) and d) are the TOFs relative to distance of 152 mm, 153 mm, 158 mm, and 159 mm, respectively; e), f), g) and h) threshold signal interaction at 152 mm, 153 mm, 158 mm, and 159 mm, respectively. In these graphs are represented: the ultrasonic wave (pink signal), the square wave (blue signal), the threshold curve (red signal) and the eight bursts (black signal).

The length of the square wave is the specific time of flight calculated by the microprocessor.

Between 152 mm and 153 mm there is a sharp decay of $18.09 \mu s$ in the TOF, while between 158 mm and 159 mm there is an increase of $28.89 \mu s$. As can be seen, the segment characterized by this anomaly develops for 6 mm.

Figs. 4(f)-(i) show the interaction between the exponential curve (red curve) of the sensor threshold given by the RC circuit and the waveform of the signal received by the capsule (pink signal), for the same distances as above. It is important to note that the hypothetical time of flight values calculated by closing the square wave exactly at the intersection point between sensor's threshold and echo signal, shows TOFs and, therefore distance values, corresponding to the effective distance between the SRF05 sonar sensor and the water surface, with no remarkable faults. This means that the jitter time anomaly is given by the premature drop from HIGH to LOW of the square wave which result in considerably lower TOFs values.

Normally, when the threshold exponential curve meets the echo signal, the SRF05 microprocessor counts 4 peaks after the intersection point to close the square wave, in order to prevent measurement errors that could be generated by noise peaks. This behaviour was validated through measurements at distances close to the upper limit of the operating range, where the progressive attenuation of peaks amplitude, results in the presence of different false peaks which interact simultaneously with the threshold, giving rise to marked irregularities.

Fig. 5. highlights the situation at the end of one jitter time anomaly corresponding to 158.06 mm, where an intermittent fluctuation of the square wave between $936.18 \mu s$ and $906.89 \mu s$ is observed. Here, owing to an incorrect detection of the signal-threshold intersection (red circle in Fig. 5.), the microprocessor closes the square wave at the third peak instead of the fourth (typical of the normal mode of operation), giving rise to a shorter time of flight.

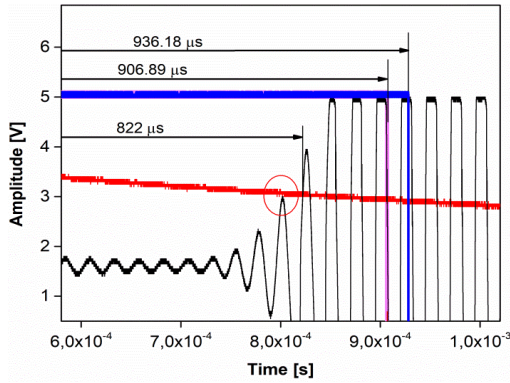


Fig. 5. Jitter time effect, threshold signal (red line), square wave at the third peak (pink line), square wave at the fourth peak (blue line) at 158.06 mm.

The reason for this square wave instability, which repeats every 40 mm, can be attributed to the progressive interaction between the threshold and the echo signal. The systematic nature of this anomaly is given by the contemporary translation of the echo signal as the target distance of the sensor increases and the exponential curve decays in the time domain. This causes the point of intersection to slip along the peaks that identifies the square wave closure.

B. Signal Processing

In order to further investigate the premature drop in LOW of the reflected square wave and to improve the accuracy of the TOF measurement, the echo signal was reshaped through a numerical analysis using Matlab [MATLAB@MathWorks] instructions such as combinations of sine functions and polynomial functions. Moreover, the demodulation is performed by using a non-linear device (a diode) with a low-pass filter capable of reconstructing the AM signal envelope expressed by Matlab with the functions $abs(x)$ and $envelope(x)$, while the Matlab instruction $hilbert(x)$ was used to filter the signal in the band 35 – 45 kHz, around the resonance frequency of transmitting transducer of SRF05 probe of 40 kHz.

The receiving signal is defined by (3):

$$V_s(t) = (at^2 + bt) \sin(2\pi ft) + A \quad (3)$$

where a and b are parameters that describe the amplitude divergence of the first five peaks having amplitude larger than 2 V, t is the time, f the frequency of ultrasonic signal and A the offset value from the zero line. Analytically, using Matlab software to process the ultrasonic signal, (3) can be rewritten as (4):

$$V_s(t) = (2 * 10^8 t^2 + 11017t) * \sin(2\pi * 40 * 10^3 * t) + 1.8. \quad (4)$$

And it is shown in Fig. 6. The exponential curve of the threshold is defined by (5):

$$V_t(t) = V_0 e^{-\frac{t}{RC}} \quad (5)$$

where t is the time, while RC represents the time constant of the RC circuit.

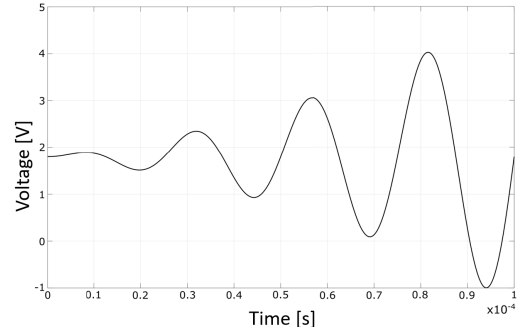


Fig. 6. Echo Signal processed.

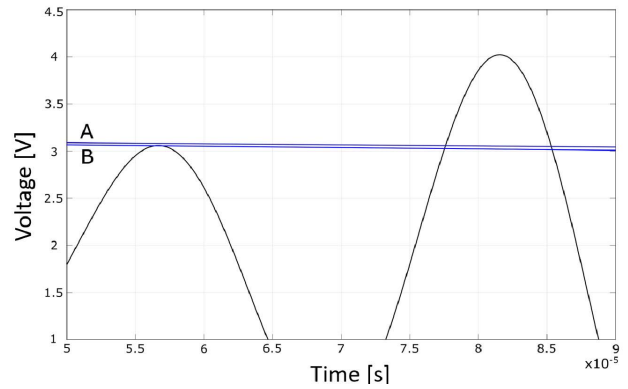


Fig. 7. Threshold curve A and threshold curve B in the interaction with echo signal.

Fig. 7. shows the simulated interaction between the processed receiving signal and the capacitor discharge curve, in the situation described in Fig. 5. (the final part of jitter time). In this case the signal was fixed while the threshold was raised proportionally to the electrical noise fluctuation, curve B and A respectively.

Threshold curve A ($V_{At}(t)$) and threshold curve B ($V_{Bt}(t)$) shown in Fig. 7., have the following equations:

$$V_{At}(t) = 3.1473 * e^{-\frac{t}{2.7 * 10^{-3}}} \quad (6)$$

and:

$$V_{Bt}(t) = 3.1404 * e^{-\frac{t}{2.1 * 10^{-3}}} \quad (7)$$

which represent the maximum and the minimum voltage fluctuation, while t represents the time variable. Due to this fluctuation, the intersection between the threshold and the signal takes place at different peaks, namely 1R and 2R in Fig. 8, corresponding to different TOF for the same spatial distance (jitter time).

Several algorithms have been developed in literature to improve the accuracy of TOF's measurement in air [16], [17]. In this paper, the envelope signal (AM demodulation) and the Hilbert Transform methods were used [18] to reduce the error of TOFs measurement.

AM demodulation is an operation that extract, from an amplitude modulated signal, the information of low frequency. Demodulation is performed by using a non-linear device (a diode) with a low-pass filter capable of reconstructing the

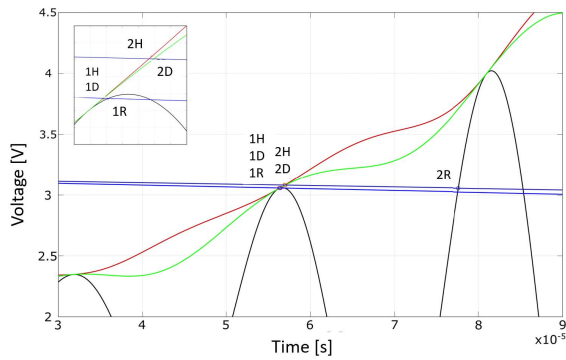


Fig. 8. Signal processing with AM demodulation (yellow line) and Hilbert transform (red line). The inset shows the interaction between threshold signal and echo signal. 1R, 1D and 1H are the intersection points of raw signal, envelope signal and Hilbert transform signal with first exponential threshold, respectively. 2R, 2D and 2H are the intersections between raw, envelope and Hilbert transform signals and the second exponential threshold.

AM signal envelope expressed by Matlab with the functions $abs(x)$ and $envelope(x)$.

The Hilbert transform is defined by (8):

$$\hat{x}(t) = H\{x(t)\} = x(t) * h_H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) h(t - \tau) d\tau = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x(\tau)}{t - \tau} d\tau$$

with

$$t \in (-1; +1) \quad (8)$$

where $\hat{x}(t)$ is the transformed signal, $h_H(t) \equiv \frac{1}{\pi t}$ is the impulsive response, t is the time variable and τ is a time constant.

Hilbert transform create a signal envelope filtering the signal in the band 35 – 45 kHz, around the resonance frequency of transmitting transducer of SRF05 probe of 40 kHz, using the Matlab instructions $hilbert(x)$ to have more accurate results.

The graph in Fig. 8. shows the methods described above, where the red and green lines represent the Hilbert transform envelope and the envelope signal by AM demodulation, respectively. Considering the intersections of the processed signal (red or green line) with the threshold curves A and B, it is possible to determine the effect of the electrical fluctuation on the TOF times. In particular, in Table II are reported the values and the differences of these intersections on the time axis. These differences clearly correspond to the possible fluctuations on the TOF measurements.

The fluctuations in TOFs values, for the fixed distance of 158.06 mm, significantly decreases from 21.19 μs for the raw signal to 0.72 μs for the signal processed by AM demodulation and, finally to 0.59 μs as obtained by Hilbert transform. These methods allow to improve the performance of the SRF05 sensor deleting the anomaly of the jitter time. An efficient real-time analysis and an accurate TOFs values are provided by these methods, but, on the other hand they involve a certain increase of the total device cost and a greater complexity in the architectural and circuitual components, due to the hardware implementation of fluid level measurement system by a digital signal processor (DSP) device.

TABLE II
TIME VALUES ($\times 10^{-5} s$) OF THE INTERSECTIONS BETWEEN THE DIFFERENT PROCESSED SIGNALS AND THE UPPER AND LOWER THRESHOLD CURVE FOR A FIXED TARGET DISTANCE OF 158.06 MM

Method	Symbol	1° Intersection	2° Intersection	Difference 2°-1°
Raw signal	R	5.642	7.761	2.12
AM demodulation	D	5.630	5.702	0.07
Hilbert transform	H	5.636	5.695	0.06

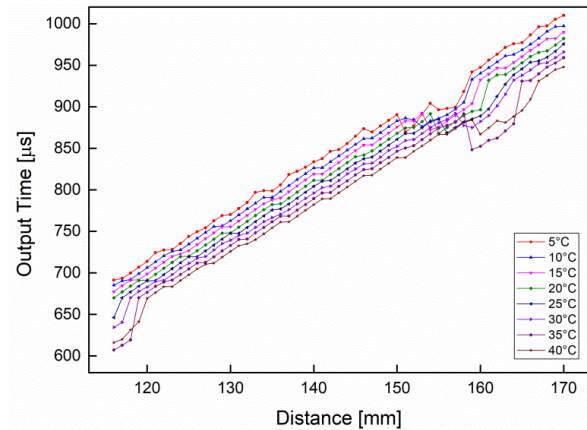


Fig. 9. Temperature dependence of TOFs in a range from 116 mm to 170 mm varying the temperature from 5 °C to 40 °C.

C. Temperature and Relative Humidity Effect

The third part of the work concerned with the characterization of SRF05 at different values of temperature and relative humidity. The following tests were conducted in a climatic chamber, with the aim to investigate the performance of the sensor and to verify the behaviour of the jitter time under different environmental conditions.

The tests carried out can be divided in two phases. During the first, the relative humidity was fixed at a value of 30%, while the internal temperature of the chamber was raised from 5 °C to 40 °C. In the second phase, the temperature was set at 25 °C, while the relative humidity was varied in an interval ranging from 30% to 60%. These climatic conditions were chosen according to the operative conditions of the linear stage, in order to inhibit micrometric localized deformations of the stage's screw as a result of temperature gradients.

The space limitations of the climatic chamber allowed sampling the TOFs only for displacements from 116 mm to 170 mm.

The graph in Fig. 9. shows the TOFs values detected by the SRF05 in the climatic chamber at fixed 30% humidity value and different temperatures. Each sensor stroke (from 116 mm to 170 mm) was carried out at different temperature (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C). A shift of the anomaly with the temperature which limits the functional range of the ultrasonic sensor was observed. In Fig.9. different symbols correspond to different temperatures.

The curves follow a linear trend from 122 mm to 150 mm, while outside this range there is a remarkable irregularity generated by the jitter time.

Furthermore, is detectable an offset of jitter time towards the right side of the graph as the temperature increases. This shift of the anomaly with the temperature plays a negative role, because it results in the reduction of the linear behaviour which corresponds to the normal mode of operation for the considered temperature range (from 5 °C to 40 °C).

This phenomenon limits the functional range of the SRF05 sensor.

Referring to Fig. 9., the standard deviation calculated between experimental and fitting curve for each temperature values of 10, 20, 30, and 40 °C, result to vary between 2.26 μ s and 1.62 μ s. This result reveals a limited dispersion of the experimental data in the linear segment and, therefore, a high degree of reliability of the present measurement system.

Following the results of climate chamber measurements (Fig. 9.), in order to fully characterize this ultrasonic sensor, it was important to verify that the measured values of speed of sound do not vary at a fixed temperature. For this purpose, environmental conditions corresponding to 25 °C and 30% HR (dark blue line in Fig. 9.) were considered. Experimental values of the speed of sound were collected at different distances (from 122 to 150 mm) and the fitting line was calculated accordingly. In the same distance range, the values of the speed of sound were obtained analytically applying (1) and an increase of 2 m/s, corresponding to a distance error of 0.56 mm, was observed with respect to the experimental data. This result highlights that the temperature-related effects cannot be accurately evaluated with an algorithm based on (1).

Moreover, from the graph in Fig. 9 it is possible to note that for a fixed distance in the linear region, the TOFs provided by the ultrasonic wave increase as temperature decreases.

The influence of the relative humidity on the sensor's behaviour was evaluated by increasing HR from 30% to 60%. By taking as a reference the sensor-target distance measured at 25 °C and 30% HR, the error associated with the distance was found to be lower than 0.09 mm, a value well below the accuracy required by the level water surface sensor system, and comparable with similar results reported in literature [15].

Considering the results reported above, it is possible to optimize the measurement of the liquid level with the implementation of a new SRF05 sensor, placed at a fixed distance from a metal target. This new ultrasonic sensor should be able to accurately determine the speed of sound in the specific environmental conditions, without the necessity to know the air temperature. In more detail, the value of the sound's speed given by the SRF05 module is affected by a relative error of 0.3%, while the same value calculated with the mathematical model given by (1), is affected by an error of 0.6%.

IV. CONCLUSIONS

The present work focused on the characterization of a sensing system for sea surface level measurement, based on an ultrasonic sensor (SRF05) and the ATmega328p microprocessor. The main advantages of this method are the

considerable low cost and the simplicity of the electrical circuit. The main conclusions can be listed as follows:

- The characterization of the SRF05 sonar sensor in its lower operating range, allowed to highlight unexpected anomalies in Time Of Flight (TOF) values, namely jitter times, regardless of the target material (metal or water surface);
- The presence of the jitter times generates a significant error in the distance measurement, higher than the accuracy required by the overall system (1 mm);
- The anomaly results in the detection of a shorter time of flight (wrong distance value), due to an incorrect detection of the intersection between the echo signal and the sensor's threshold;
- Reshaping the signal and the threshold through an analytical software allowed to verify that by applying post-processing methods, such as AM demodulation and Hilbert transform, it is possible to successfully increase the accuracy of the system;
- Characterization of the SRF05 sensor under different environmental conditions revealed that temperature has a remarkable effect on the measured TOF values, while relative humidity can be neglected;
- The evaluation of the sound's speed at different temperatures cannot be accurately performed by an algorithm. Therefore, it is suggested the implementation of a further identical sensor, placed at a fixed distance from a metallic target, able to provide the actual speed of sound under different environmental conditions.

Given the systematic occurrence of the jitter time anomaly, the implementation of two identical ultrasonic sensors SRF05 installed with a proper height gap, will allow to extend the operative measurement interval while preserving a high accuracy (error values about ± 0.35 mm).

The entire low cost embedded device will include three ultrasonic sensors SRF05, one dedicated to the environmental conditions check, and the other two to the correct water level detection, avoiding the need of signal post-processing and resulting in a reliable and accurate real-time monitoring of sea water pollution.

REFERENCES

- [1] M. N. Jha, J. Levy, and Y. Gao, "Advances in remote sensing for oil spill disaster management: State-of-the-art sensors technology for oil spill surveillance," *Sensors*, vol. 8, no. 1, pp. 236–255, 2008.
- [2] M. Fingas and C. Brown, "Review of oil spill remote sensing," *Marine Pollution Bull.*, vol. 83, no. 1, pp. 9–23, 2014.
- [3] M. Fingas and C. E. Brown, "A review of oil spill remote sensing," *Sensors*, vol. 18, no. 1, p. 91, 2018.
- [4] G. Barucca, P. Mengucci, and E. Tiberi, "Device and method to detect water contamination," U.S. Patent 2015079471 A1, Jun. 4, 2015.
- [5] G. Barucca, P. Mengucci, and E. Tiberi, "Dispositivo e metodo per rilevare l'inquinamento delle acque," Italian Patent N.0001420869, Jan. 28, 2015.
- [6] H. Song, G. Zhou, M. Di, and P. Ren, "An infrared non-contact framework for monitoring the liquid levels in natural gas pipelines," *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 317–327, 2017.
- [7] J.-N. Wang and C.-Y. Luo, "Long-period fiber grating sensors for the measurement of liquid level and fluid-flow velocity," *Sensors*, vol. 12, no. 4, pp. 4578–4593, Apr. 2012.
- [8] V. Kumar, K. P. S. Rana, and V. Gupta, "Real-time performance evaluation of a fuzzy PI+ fuzzy PD controller for liquid-level process," *Int. J. Intell. Control Syst.*, vol. 13, no. 2, pp. 89–96, 2008.

- [9] F. Bandini, J. Jakobsen, D. Olesen, J. A. Reyna-Gutierrez, and P. Bauer-Gottwein, "Measuring water level in rivers and lakes from lightweight unmanned aerial vehicles," *J. Hydrol.*, vol. 548, pp. 237–250, May 2017.
- [10] D. Paczesny, G. Tarapata, M. Michał, and R. Jachowicz, "The capacitive sensor for liquid level measurement made with ink-jet printing technology," *Procedia Eng.*, vol. 120, pp. 731–735, Sep. 2015.
- [11] L. Lynnworth, *Ultrasonic Measurements for Process Control: Theory, Techniques, Applications*, 1st ed. San Diego, CA, USA: Academic, 1989.
- [12] *Technical Specification SRF05*. Accessed: Jan. 20, 2016. [Online]. Available: <https://www.robot-electronics.co.uk/html/srf05tech.htm>
- [13] T. Dahl, J. L. Ealo, H. J. Bang, S. Holm, and P. Khuri-Yakub, "Applications of airborne ultrasound in human-computer interaction," *Ultrasonics*, vol. 54, no. 7, pp. 1912–1921, 2014.
- [14] G. S. K. Wong and T. F. W. Embleton, "Variation of the speed of sound in air with humidity and temperature," *J. Acoust. Soc. Amer.*, vol. 77, no. 5, pp. 1710–1712, 1985.
- [15] O. Cramer, "The variation of the specific heat ratio and the speed of sound in air with temperature, pressure, humidity, and CO₂ concentration," *J. Acoust. Soc. Amer.*, vol. 93, no. 5, pp. 2510–2516, 1993.
- [16] Y. S. Huang and Y. P. Huang, "An accurate air temperature measurement system based on an envelope pulsed ultrasonic time-of-flight technique," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, p. 115102, Dec. 2007.
- [17] M. Parrilla, J. J. Anaya, and C. Fritsch, "Digital signal processing techniques for high accuracy ultrasonic range measurements," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 40, no. 4, pp. 759–763, Aug. 1991.
- [18] A. Grennberg and M. Sandell, "Estimation of subsample time delay differences in narrowband ultrasonic echoes using the Hilbert transform correlation," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 41, no. 5, pp. 588–595, Sep. 1994.



Andrea Rocchi received the B.Sc. and M.Sc. degrees in mechanical engineering from Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, in 2015 and 2012, respectively, where he is currently pursuing the Ph.D. degree in industrial engineering. His research work is mainly focused on ultrasonic sensors systems.



Eleonora Santecchia received the master's (*cum laude*) degree in thermomechanical engineering and the Ph.D. degree in materials, waters, and soils engineering from Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, in 2010 and 2014, respectively. She accomplished a two-year post-doctoral research at Qatar University, Doha, Qatar, working on the Project NPRP 5-423-2-167 "Advanced Ultra-Hard Nanostructured Coatings for Innovative Applications in Mechanical and Chemical Industries." She is experienced in microstructural characterization by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction techniques. She is currently an INSTM Post-Doctoral Researcher with Università Politecnica delle Marche within the European Project DREAM H2020 "Driving up Reliability and Efficiency of Additive Manufacturing." Her current research activities are mainly focused on metal additive manufacturing and, in particular, on the powder bed fusion technique.



Fabrizio Ciciulla was born in Geneva, Switzerland, in 1987. He received the B.Sc. degree in electronic engineering and the M.Sc. degree in electronics and communication engineering from Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, in 2013 and 2016, respectively, where he is currently pursuing the Ph.D. degree in physics of nonlinear optics with the Department of Materials, Environmental Sciences, and Urban Planning.

His research work is focused on special liquid crystal, theoretical studying, and application in electronics and optofluidics.



Paolo Mengucci is currently a Professor of Physics with Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy. He is experienced in microstructural characterization of bulk materials and thin films by electron microscopy and X-ray diffraction techniques for studying the structure-properties relationships as well as the effects of thermal and mechanical treatments on the materials microstructure. He has authored about 200 scientific papers in international journals and refereed conference proceedings concerning condensed matter physics, materials science,

thin films, physical metallurgy, and additive manufacturing.



Gianni Barucca was born in Frankfurt, Germany, in 1968. He received the M.S. (*cum laude*) and Ph.D. degrees in physics from the University of Bologna, Italy, in 1992 and 1997, respectively. He is currently an Associate Professor in experimental physics with the Faculty of Engineering, Università Politecnica delle Marche, Italy. He has authored more than 80 articles in peer-reviewed international journals and more than 50 proceedings in international conferences and holds two patents.

His main scientific activity has been devoted to the study and microstructural characterization of solid materials, both in the form of thin films and bulk materials, to identify the relationships between structure and physical-chemical properties. His most recent activity concerns the microstructural characterization of magnetic multilayers and metallic alloys for biomedical applications. He is a member of national and European research projects and a member of the Italian Society of Microscopic Sciences and the European Microscopy Society.

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Non-linear optical measurement of the twist elastic constant in thermotropic and DNA lyotropic chiral nematics

Liana Lucchetti¹, Tommaso P. Fraccia^{2,3}, Fabrizio Ciciulla¹ & Tommaso Bellini²

Throughout the whole history of liquid crystals science, the balancing of intrinsic elasticity with coupling to external forces has been the key strategy for most application and investigation. While the coupling of the optical field to the nematic director is at the base of a wealth of thoroughly described optical effects, a significant variety of geometries and materials have not been considered yet. Here we show that by adopting a simple cell geometry and measuring the optically induced birefringence, we can readily extract the twist elastic coefficient K_{22} of thermotropic and lyotropic chiral nematics (N^*). The value of K_{22} we obtain for chiral doped 5CB thermotropic N^* well matches those reported in the literature. With this same strategy, we could determine for the first time K_{22} of the N^* phase of concentrated aqueous solutions of DNA oligomers, bypassing the limitations that so far prevented measuring the elastic constants of this class of liquid crystalline materials. The present study also enlightens the significant nonlinear optical response of DNA liquid crystals.

Liquid crystals (LC) are a state of matter whose structured anisotropic and yet fluid nature has enabled an enormous variety of applications, most of which relying on the easy coupling of their symmetry axes to external fields. Because of their soft elasticity, LC readily respond to stimuli deforming their structures to balance external coupling with elastic restoring forces. For some class of systems this phenomenology has been thoroughly explored, such as for thermotropic nematics in electric and optical fields^{1–8}. At the same time, the response to external fields of other systems and phases have been less explored. This is the case of the response of chiral nematic (N^*) phases to optical fields – the object of this study – which has been studied primarily for their effects on the selective reflection of light having wavelength comparable to the chiral pitch^{9–11}. This is also the case of water-based lyotropic LC, in which the water screening and ionic currents impair efficient coupling to electric fields. This limitation has been recently circumvented by the use of magnetic fields to determine the splay, bend and twist elastic constants of a lyotropic chromonic LC¹². No previous data is instead available on the study of lyotropic LC by direct coupling with optical fields. Here we propose an all-optical method for the measurement of the twist elastic constant K_{22} in both thermotropic and DNA lyotropic chiral nematics (N^*). The method is based on a conventional pump-probe set-up to measure light-induced optical birefringence. We have investigated cells in which the N^* helical axis is perpendicular to the cell plates, a condition that in simple thermotropic LC is achieved by planar surface alignment. We describe here the application of this strategy to chiral-doped 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), a well-known and fully characterized thermotropic LC, doped by a chiral agent. The value of K_{22} we obtain for 5CB well matches those reported in literature, thus strengthening our confidence that this all-optical method could be extended to water-based lyotropic LC, in which the use of low-frequency electric fields is difficult or ineffective.

As a testbed for this study we selected a LC resulting from the self-assembly of oligomeric DNA, a class of lyotropic systems introduced and characterized in the last years^{13–15}. In these systems the LC ordering is produced by the linear association of duplex-forming sequences, which in turn induces a macroscopic orientational ordering. Specifically, we investigated aqueous solutions of a “AT-DD” 14-base-long DNA having sequence

¹Department SIMAU, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy. ²Department Medical Biotechnology and Translational Medicine, Università di Milano, Milano, Italy. ³Department Promotion of Human Sciences and Quality of Life, Università Telematica San Raffaele, Roma, Italy. Correspondence and requests for materials should be addressed to L.L. (email: l.lucchetti@univpm.it) or T.B. (email: tommaso.bellini@unimi.it)

5'-ATCGCGAATTCGCG-3'. Since the underlined portion of this sequence is self-complementary (and is known as Dickerson Dodecamer "DD"), these molecules readily pair in stable duplexes as they are dissolved. The overhanging two-bases (AT) provide a hook to the AT overhang of other duplexes, favoring their chaining into weakly bound reversible polymers. In the AT-DD solutions, the N* phase is produced by the following staged self-assembly processes: oligomers couple by Watson-Crick pairing and form double-helix shaped duplexes; duplexes aggregate in linear chains because of AT mediated end-to-end interactions; chained duplexes develop orientational order along a common axis, defining the local nematic director. Because of the intrinsic chirality of the helical shaped DNA duplexes, the director spontaneously twists, yielding the typical periodic pattern of chiral nematic phases.

While the thermodynamics of DNA LC have been extensively characterized and modeled^{13–16}, no data is so far available on their elastic properties. The hierarchical self-assembly at the basis of the LC ordering in oligomeric DNA make this system markedly different from thermotropic LC since in this case the appearance of LC phases involves not only the orientational ordering of the molecules, but also their degree of association¹⁶. At the same time, DNA LC are also different from standard chromonic LC – a class of self-assembling discotic lyotropics¹², since the aggregating unit has a variable size, determined by the length of the oligomers. It would be therefore of interest being able to access the elastic properties of DNA LC, which are expected to depend at the same time on the interdimer interaction strength, on the duplex flexibility and on the flexibility of the aggregated structure.

However, measuring elasticity in DNA LC has turned out to be cumbersome because of a combination of difficulties: DNA LC are intrinsically chiral, making it difficult to use typical light scattering based analysis; no strategy has emerged yet to control the surface alignment of DNA LC phases, ruling out the possibility of using Freedericksz transition methods; coupling with electric fields is weak and disturbed by the large density of intrinsic counterions present in the solution. All these limitations are here overcome by using an optical field and by exploiting a geometry in which surface alignment is not crucial.

We report here experiments performed on N* cells in planar geometry, where the chiral axis of cholesterics develops along z, the direction normal to the cell surfaces. Figure 1a offers a pictorial description of the progression of the optical axis along z. In the case of 5CB/CB15 the planar geometry is obtained by controlling the surface coupling by rubbing, while in AT-DD this geometry is spontaneously attained within large domains in the sample. 5CB/CB15 and AT-DD cells have been irradiated by a linearly polarized pump beam at normal incidence. Since the average size of the AT-DD domains was larger than the width of the probe beam, even in the defected DNA system we could perform experiments in uniform regions. The coupling with the optical field produces a change in the director orientation by favoring alignment in the direction of the field or perpendicularly to it depending on the sign of the dielectric anisotropy $\Delta\epsilon$. The perturbation in the optical axis produced by this coupling is sketched in Fig. 1b and c for the case of 5CB/CB15 ($\Delta\epsilon > 0$) and AT-DD ($\Delta\epsilon < 0$), respectively. This perturbation, whose amplitude results from the balance of the coupling to the optical field and the twist elastic restoring force, corresponds to the appearance of an induced birefringence in the LC cells with axis parallel to the optical field, which we measured by a probe beam.

The results here reported highlight the remarkable nonlinear optical response of liquid crystalline DNA, which, to the best of our knowledge was never observed before. Several papers have been published in the last decade reporting the nonlinear optical response of functionalized DNA in isotropic solutions in view of possible applications in the field of photonics^{17,18}. Because of the collective molecular ordering, the optical nonlinearity of liquid crystalline DNA is much larger than in isotropic solutions, an effect to be considered within such investigations of DNA in the context of photonics and biophotonics.

Methods

Thin planar cells have been prepared for the two systems here considered: thermotropic N* cells made by 5CB doped with a small amount of the chiral dopant CB15 and DNA lyotropic N* cells.

Thermotropic LC cells have been prepared by assembling two PVA coated glasses, rubbed to get planar alignment of the molecular director. Cell thickness d, as determined by mylar spacers, is $d = 50\ \mu\text{m}$. A mixture of 5CB and the chiral dopant CB15, has been used to fill the cells. Dopant weight concentration of 4–6% allowed obtaining chiral nematic samples with pitch $p \approx 2.9\ \mu\text{m}$ and $p \approx 1.7\ \mu\text{m}$, as measured from the fingerprints pattern transiently appearing after temperature quenching of the cell (as described later on). The good planar alignment of the samples has been checked by polarizing optical microscopy. Due to the planar orientation of the chiral nematic, the helix axis is orthogonal to the two cell substrates, as sketched in Fig. 1a.

AT-DD cells were prepared by depositing droplets of the DNA solution in MilliQ water on a clean untreated glass substrate, letting them concentrate by evaporation, closing the cell with a second glass plate held about 20 μm apart by silica spacer and sealing the cell by fluorinated oil. Gaps in all cells and DNA concentration (c_{DNA}) were measured after equilibration by microscope-based interferometry¹³. Data shown in this paper are obtained from samples with $c_{\text{DNA}} \approx 550\ \text{mg/ml}$, a figure to be compared with the density of 1800 mg/ml of lyophilized DNA. At this concentration, the solution forms a chiral nematic phase. As mentioned, DNA nematics cannot be easily aligned by surface treatment. However, when cells are thin enough, the N* phase spontaneously aligns with large (about 100–400 μm diameter) domains having the helical axis normal to the cell planes. This is shown in Fig. 1d reporting a picture of the AT-DD cell observed in transmission light microscopy through crossed polarizers. The texture is typical for the N* phase. The grey tiles are domains in which the cholesteric axis is along z, and the whitish "oily streaks" are narrow regions in which the N* helix is in the plane of the cell. When observed at higher magnification, these regions might show "fingerprint" patterns, such as those in the inset of Fig. 1d, from which it is straightforward to determine p as twice the distance between lines¹⁹. In the cells considered in the experiments here reported p has been found to be in the range 3.5–5 μm . Data analyzed and discussed below have been taken in a cell with $p = (4.15 \pm 0.05)\ \mu\text{m}$. The local birefringence is about $\Delta n_0 \approx 0.02$, as obtained from

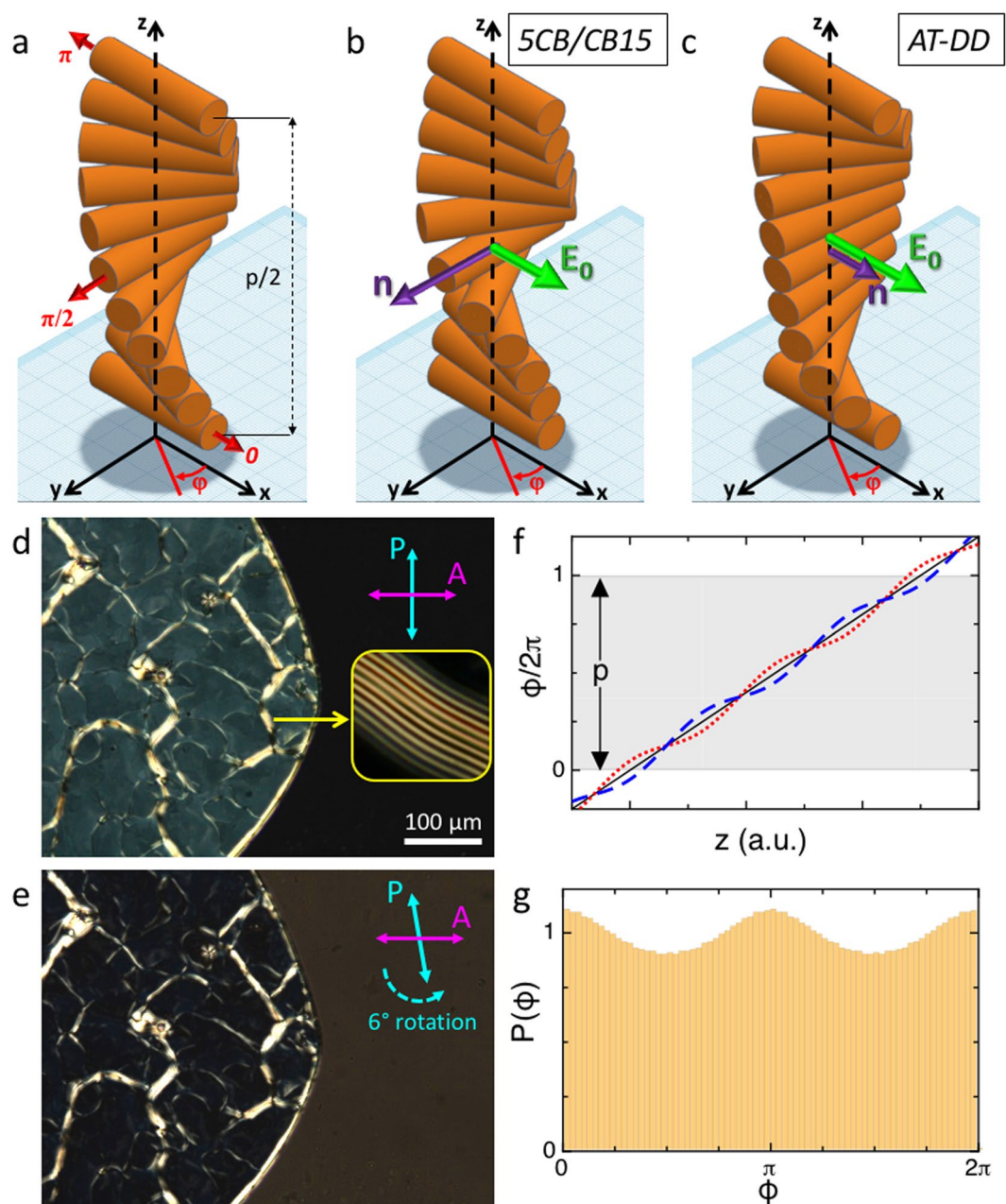


Figure 1. Description of the cell geometry and of the effects of the optical coupling. (a–c) Sketches of the z -dependence of the optical axis, here represented by the orientation of cylinders, in the three cases of: unperturbed planar (left handed) N^* cell (a), coupling with the optical field in case of a N^* phase with positive dielectric anisotropy such as the thermotropic LC 5CB/CB15 favoring alignment of the director along the field (b), coupling with the optical field in case of a N^* phase with negative dielectric anisotropy such as the lyotropic AT-DD solutions favoring alignment of the director normal to the field (c). The drawing extends on half of a pitch. φ is the angle of the local director with the x axis. (d,e) Images in polarized transmission optical microscopy of a AT-DD cell through crossed polarizers (d) and through polarizers uncrossed in such a way to minimize the intensity transmitted by the DNA solution (e). This behavior demonstrates optical rotation. Uniform planar domains are surrounded by whitish-appearing oily streak textures. Inset in (d) shows an oily streak pattern at higher magnification displaying fingerprint texture. (f) z -dependence of φ in the three cases on panels a–c: unperturbed cell (continuous black line), $\Delta\epsilon > 0$ (dotted red line), $\Delta\epsilon < 0$ (dashed blue line). Perturbations as in Eq. 2. (g) Histogram distribution of the optical axis orientation φ in the x - y plane for a N^* coupled with positive dielectric anisotropy to an optical field polarized along x . $P(\varphi)$ is obtained from the profile in Eq. 2 when z is limited to an integer number of pitches.

c_{DNA} as described elsewhere¹³. Since nucleobases lay perpendicular to the nematic director, both birefringence and dielectric anisotropy are negative.

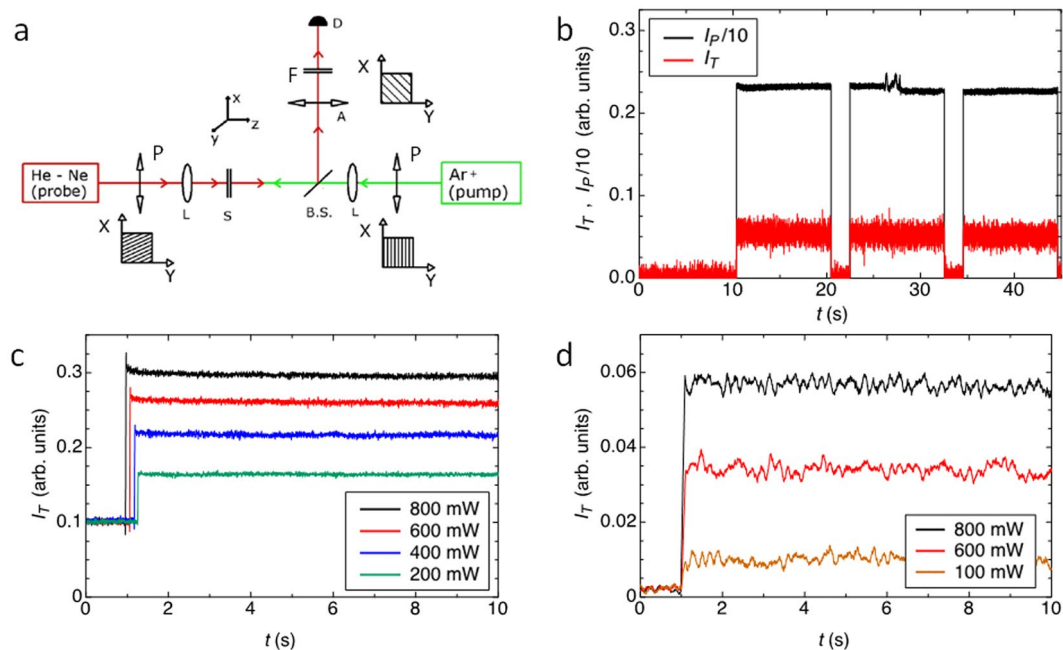


Figure 2. Experimental setup and transmitted intensity data. (a) Sketch of the experimental apparatus. The different optical components are indicated: P = polarizers, L = lens, S = sample, B.S. = beam splitter, A = analyzer, D = detector, F = filter. A pictorial description of the optical field direction is shown for each polarizer/analyzer. (b) Typical example of the observed response in terms of transmitted intensity (red line) to the pump optical field (black line) as the pump beam is turned on and off in time. The case of an AT-DD cell is reported in the case of polarizers set to the extinction orientation. Sampling time 4 ms. (c,d) Transmitted probe signal for different values of the pump power as a function of time, for the thermotropic 5CB/CB15 (c) and for the lyotropic AT-DD (d) chiral cells. The pump beam polarization is parallel to the x axis. Data averaged on 40 ms.

Measurements were performed with a pump-probe set up sketched in Fig. 2a. The pump field is provided by an Ar⁺ laser ($\lambda = 514$ nm) that illuminates the samples at normal incidence. The incident light is linearly polarized either along x or y (that is either parallel or perpendicular to the rubbing direction in thermotropic cells) and is focused by a 10 cm plano convex lens. This gives a beam diameter on the sample of 50 μm , smaller than the average size of the planar domains in DNA cells. Pump power ranges from 100 to 800 mW. A mechanical shutter enabled performing irradiation cycles, which in the experiments here reported had 10 s duration and 2 s dark time separation.

The nonlinear optical response of the samples has been studied by means of a low power counter-propagating probe beam ($\lambda = 633$ nm) also normally incident and focused on the sample at the center of the pump spot. The probe light transmitted by the cell was sent through an analyzer and monitored by a photodiode connected to a PC. A series of filters prevent the pump light to reach the detector. The polarization of the probe light is chosen so to form an angle of 45° with respect to that of the pump beam. This requires a little attention since, because of the chiral arrangement of the director in the N* phase, both 5CB/CB15 and DNA cells generate optical rotation. This is shown in Fig. 1d and e, where it is apparent that the condition of crossed polarizers (Fig. 1d) is not the one in which the transmission through the domains is minimized. Near extinction is instead obtained by rotating the analyzer counter-clockwise of about 6° (while in 5CB/CB15 – a system with stronger birefringence – extinction is obtained with a rotation of the order of 20°). The pictures in Fig. 1d and e demonstrate that this system produces clockwise optical rotation in the linear polarization as light travels across the cell, in turn indicating left-handed N* symmetry, in agreement with previous observations^{20–22}.

In the presence of optical rotation, the condition of 45° between pump and probe beams can be achieved by holding the analyzer of the probe beam at 45° with respect to the incident polarization of the pump, while rotating the polarizer of the probe to minimize the probe light transmitted by the analyzer. In other words, since probe and pump polarizations rotate approximately by the same angle when crossing the sample, if their relative angle is set at 45° on the face of the sample where the pump enters the cell (and where the probe exits the cell), the same angle is maintained throughout the whole cell. Therefore, when the sample is investigated at extinction, the outcome of the measurements is the same as if no optical rotation were present.

Measurements were performed either at room temperature ($T \approx 25^\circ\text{C}$, held by the thermostat of the laboratory), or at variable T, as controlled by a CaLCTech hot stage.

Results

The typical cell response to the pump optical field can be observed in Fig. 2b, where both the transmitted probe (red) and the pump (black) signals are shown as a function of time for the choice of polarizers and analyzer

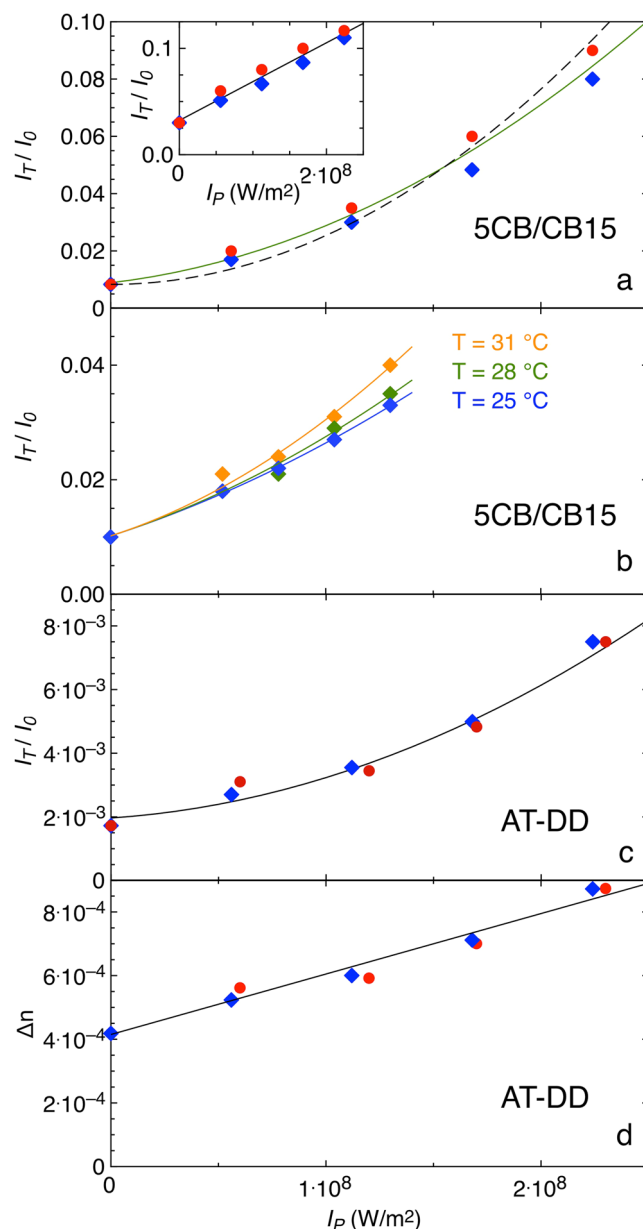


Figure 3. Optically modulated transmission and induced birefringence. **(a,b,c)** Transmitted probe beam intensity (I_T) normalized to the incident probe intensity (I_0) as a function of the pump intensity (I_P) polarized along x (blue diamonds) and along y (red dots) measured in 5CB/CB15 at room T **(a)**, in 5CB/CB15 at three different T **(b)**, and in the AT-DD cell **(c)**. Measurements are performed with polarizers at extinction. Dashed lines: fit to the data with Eq. 7. Continuous lines: fit to the data with Eq. 9. Inset: same measurements with analyzer rotated away from the extinction position, fitted with a linear dependence (continuous line). **(d)** Optically induced birefringence in the AT-DD N^* phase extracted from the data in panel c by Eq. 1 fitted with a linear dependence (line).

orientations described above, in the case of DNA samples. As it can be seen the response time is faster than the sampling time τ ($\tau = 4$ ms) and it cannot be thus analyzed with the current experimental setting. It will be measured and discussed in the future to determine the rotational viscosity of DNA N^* phases.

In Fig. 2c and d we show the transmitted probe signal for different values of the pump power, for both systems, and with pump beam polarization along x. From these and analogous data we determined the amplitude of I_T , the light transmitted by the analyzer, normalized to I_0 , the probe beam intensity, as a function of I_P , the pump intensity. The results are shown in Fig. 3a,b (5CB/CB15) and 3c (DNA) for both pump beam polarizations (i.e. along x and y).

For comparison, and to evaluate the possible relevance of thermal effects due to heating by pump light absorption, we performed analogous experiments with circularly polarized pump beam. We could observe no effect in

both systems, which rules out this possibility. This is also consistent with the relatively fast switching time and with the absence of drifts in I_T/I_0 during the application of the pump field.

The intensity transmitted through crossed polarizers sandwiching a layer of thickness d and birefringence Δn oriented at 45° with respect to the polarizers is²³:

$$I_T = I_0 \sin\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 \quad (1)$$

where δ is the phase shift induced by the birefringence: $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}d\Delta n$. Thus, by interpreting the signal as an optical Kerr effect²⁴, we expect for small induced birefringence $I_T/I_0 \propto \Delta n^2$ and thus, at the lowest order, $I_T/I_0 \propto I_P^2$.

Discussion

In a planar N^* cell, the unperturbed optical axis $\mathbf{n}(z)$ forms a uniform spiral, with the angle φ formed with the x -axis linearly growing with z as $\varphi = (2\pi/p)z$, as drawn in Fig. 1f (continuous line). Thus, in a cell with an integer or semi-integer number of pitches, such as the one containing the mixture 5CB/CB15, all the optical axis is uniformly distributed in the x - y plane, i.e. the angular distribution $P(\varphi)$ is constant, corresponding to no effective birefringence experienced by light travelling along z .

As the system is exposed to a linearly polarized beam having the optical field in the x - y plane, an optical torque is exerted on \mathbf{n} favoring its alignment either with or perpendicularly to the field. This is sketched in Fig. 1b and c, where we assume that the optical field is aligned with the x -axis, and that the dielectric anisotropy $\Delta\epsilon$ is positive, as in the case of 5CB, or negative, as in the case of AT-DD N^* , respectively. Accordingly, $\varphi(z)$ is perturbed by the optical field to favor an increase in $P(\varphi)$ along (or perpendicularly) to the polarization direction of the pump. For weak optical coupling, we can assume a sinusoidal perturbation:

$$\varphi = \frac{2\pi}{p}z + A \cos\frac{4\pi z}{p} \quad (2)$$

where A is the amplitude of the perturbation. In Fig. 1f we plot Eq. 2 for $A = 0, 0.1, -0.1$. The resulting $P(\varphi)$ evaluated for a z interval corresponding to one pitch is plotted in Fig. 1g for $A = 0.05$. The order parameter resulting from the angular distribution in Eq. 2 is $P_{2XY} = A = \Delta n_{\text{eff}}/\Delta n_0$, where Δn_{eff} is the birefringence experienced by light travelling along z , while Δn_0 is the local intrinsic birefringence of the N^* phase.

The amplitude A in Eq. 2 can be computed from the competition between the coupling to the optical field and the elastic response. Specifically, by calling K_{22} and k_T the twist elastic coefficient and the chiral torque, respectively, we obtain that the elastic free energy density f_E is:

$$f_E = \frac{1}{2}K_{22}\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} - k_T\frac{\partial\varphi}{\partial z} = \frac{2\pi^2K_{22}}{p^2}(1 + 2A^2) + \frac{2\pi k_T}{p} \quad (3)$$

When the sample is unperturbed, minimization leads to $A = 0$ and $p = 2\pi K_{22}/k_T$, as expected²⁵. In the presence of an optical field, \mathbf{n} couples to the polarization direction through $\Delta\epsilon$ yielding a non-zero free energy density f_O :

$$f_O = (1 + A) \frac{\Delta\epsilon E^2}{32\pi} \quad (4)$$

where E is the amplitude of the pump optical field.

By minimizing $f_E + f_O$ with respect to A we find:

$$A = \frac{\Delta\epsilon E^2 p^2}{256\pi^2 K_{22}} \quad (5)$$

and thus:

$$\Delta n_{\text{eff}} = \frac{\Delta n_0^2 p^2 I_P}{16\pi c K_{22}} \quad (6)$$

The presence of the optical field could also in principle modify the value of p ^{26, 27}. We evaluate this effect by minimizing $f_E + f_O$ with respect to p . We obtain that the pitch in the presence of an optical field becomes $p_E \approx p(1 + 2A^2)$, i.e. a correction of a higher order which could be safely neglected since in the observations reported here $A < 10^{-2}$.

An expression analogous to Eq. 6 for the optically induced birefringence in chiral nematics has been predicted several years ago by Zeldovich and Tabyrian²⁸ by considering lattice-like perturbations of the director distribution. By considering a light beam propagating along the helix axis, they argued that the dominant effect was in the director perturbation within each pitch period, in agreement with our conclusions.

In Eq. 5 the parameter A , and thus the birefringence induced by the pump laser light, depends on the optical field squared, coherently with the centrosymmetric nature of the N^* ordering. In the absence of additional effects, we thus expect the transmitted probe light I_T (Eq. 1) to depend on I_P as:

$$\frac{I_T}{I_0} = BI_P^2 \quad (7)$$

with

$$B = \frac{\delta^2}{4} \frac{1}{I_p} = \frac{\Delta n_0^4 d^2 p^4}{256 c^2 \lambda^2 K_{22}^2}. \quad (8)$$

In practice Eq. 7 does not fully capture the observed behavior.

As previously mentioned, as probe light travels across the cells, its polarization rotates. This effect of optical rotation, expected when the optical wavelength is shorter than p , maintains the linear polarization of the incident light in the limit $p\Delta n \ll \lambda$, a condition satisfied by AT-DD but not by 5CB/CB15 samples. In the latter, we thus expect that the probe polarization not only rotates but also turns from linear to slightly elliptical. Therefore, the light selected by the analyzer when oriented to minimize transmission is not fully extinguished. Indeed, the value of $I_T/I_0 > 0$ for $I_p = 0$ in Fig. 3a is larger than background due to stray light and optical imperfections, which we independently measured. This is also confirmed by the poor quality of a fit to the data based in Eq. 8 plus an adjustable constant accounting for stray light (dashed line in Fig. 3a).

On this basis, we interpreted the probe light transmitted by the analyzer in 5CB/CB15 cells as the sum of two contributions, one resulting from non-ideal optical rotation and the other due to the birefringence induced by the pump light. The two fields, having a fixed phase difference, mix giving rise to an additional contribution to I_T that linearly depends on I_p ²⁹. Eq. 7 has thus to be modified as:

$$\frac{I_T}{I_0} = BI_p^2 + CI_p \quad (9)$$

Because of the different dependence on I_p of the two terms, data fitting enables determining both B and C . In the case of 5CB/CB15, such fit, shown in Fig. 3a as a continuous line, yields $B \approx 8.5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^4/\text{W}^2$. Since all the other quantities in Eq. 8 are known, the fitting procedure enables determining the twist elastic constant at room temperature to be $K_{22} \approx 2.7 \cdot 10^{-12} \text{ N}$, in full agreement with the values reported in literature^{30–33}. For comparison, should we have remained to the concept of $I_p = 0$ transmission as background light and thus not have included the linear term in Eq. 9, we would have obtained $K_{22} \approx 1.9 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ (dashed line in the Fig. 3a), a value smaller but close to the previous. The relevance of the mixing condition expressed in Eq. 9 appears clearly when the polarizer is rotated away from the extinction position. In this case, the background is larger and the linear component in Eq. 9 grows to the point of dominating the signal, as shown in the inset of Fig. 3a.

As a further test of the adequacy of the method to determine the twist elastic constant, we explored how the non-linear optical response of 5CB/CB15 depends on T . This is shown in Fig. 3b, where I_T/I_0 vs. I_p is shown for three temperatures. The analysis, performed as above using Eq. 9 (lines represent best fits) yields $K_{22} \approx 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ (for $T = 25^\circ \text{C}$), $K_{22} \approx 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ (for $T = 28^\circ \text{C}$), $K_{22} \approx 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ (for $T = 31^\circ \text{C}$), again in agreement with the expected weakening of the elastic constant upon approaching the transition $T^{30–33}$. These evaluations were performed by using 5CB birefringence data as published in ref. 34.

I_T/I_0 vs. I_p for AT-DD is shown in Fig. 3c. Here again, data do not match the idealized condition of Eq. 7. Due to the much lower birefringence of AT-DD, the propagation of light through these samples should be simpler to describe than in the case of 5CB/CB15 since a pure rotation of the linear polarization is expected and thus the mixing term considered before should be negligible. However, the interpretation of AT-DD behavior is not straightforward because DNA cannot be easily coupled to the cell surfaces. Indeed, DNA LC samples appears to be free to align in directions that do not depend on the surfaces but rather on their thermal history and on the minimization of their bulk free energy. Therefore, missing an easy axis on the surfaces, the number of pitches across the cell is not constrained to be integer or half-integer, as in the case of 5CB/CB15. This has the relevant consequence that in general, even for $I_p = 0$, the birefringence of the cell is not zero. Its axis, however, is free to slide, since the coupling of the DNA with the surfaces is very weak. Therefore, the optical field can easily rotate the N^* ordering around z and align the residual birefringence so to be perpendicular to its polarization (because of $\Delta \epsilon < 0$). We thus analyzed the data in Fig. 3c by assuming that the all transmitted intensity, even the one measured for $I_p = 0$, is due to birefringence aligned by the pump light. We thus used Eq. 1 to extract δ and Δn from the experimental data of Fig. 3c. The results are shown in Fig. 3d. $\Delta n(I_p)$ appears to be given by a constant term plus a term linearly depending on I_p , a behavior suggesting that our interpretation is correct.

By virtue of Eq. 6, the slope of Δn vs I_p enables determining the twist elastic constant for AT-DD at room temperature. We found $K_{22} \approx 2.5 \cdot 10^{-13} \text{ N}$. This value does not have a direct reference of comparison, since no elastic coefficient of DNA LC were previously determined. However, it appears to be in the same order of magnitude with the twist elastic constant determined in the nematic phase of chromonics, a class of lyotropic where ordering is the result of the stacking into columns of amphiphilic flat molecules^{12,35}. In these self-assembled achiral system, it has been found that K_{22} is in the range 0.25–1.75 pN, depending on concentration and temperature. Our result is thus at the lowest limit of their range. Another possible comparison is the approximate estimate obtained by modeling the columnar aggregates as polydisperse cylinders having a length distribution matching the one expected by the assembly of DNA oligomeric duplexes²². From that model, in conditions close to the one considered here, $K_{22} \approx 10^{-12} \text{ N}$. Here again our results are smaller but compatible with the model, in which various parameters could be adjusted, such as the flexibility of the aggregates. Moreover, the complex geometry of the DNA helices might bring about some additional complexities in their interactions that are not currently captured by the model. Overall the low value that we find for K_{22} still needs to be fully interpreted and might be a useful indication of structural features which are specific to DNA self-assembly, such as unexpectedly large flexibility or neglected peculiarities of DNA-DNA interactions.

The phenomenon here discussed can be described as a manifestation of the optical Kerr effect. Accordingly, the induced birefringence can be expressed in term of the non-linear coefficient n_2 as $\Delta n_{\text{eff}} = n_2 I_p$. LC are in

general known to exhibit the so called Giant Optical Nonlinearity (GON), which results from the collective nature of their light-induced reorientation³⁶. Typical values of the nonlinear coefficient for thermotropic LC in the nematic phase are on the order of $n_2 \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$. The value we obtain from our experiments is much lower, $n_2 \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ for both DNA LC and for 5CB/CB15. These small values of n_2 can be understood on the basis of the different geometry adopted in our study. While in typical experiments on nematics the relevant length scale is the cell thickness, here director perturbation takes place within a pitch length. Indeed, in our geometry, the induced birefringence would be the same even in a cell only one pitch thick. We argue that the difference in n_2 is a simple effect of the different length scales. In the case of weak director reorientation, the nonlinear coefficient in nematics is proportional to the cell thickness squared d^2 ³⁷. We should thus compare typical cell thickness (of the order of tens of microns) with lengths corresponding to a fraction of p , in which the director rotates for example by $\pi/2$ (i.e. in $p/4$). This corresponds, for the 5CB/CB15 mixture, to a length $< 1 \mu\text{m}$. The squared ratio between the two lengths is enough to satisfactorily account for the 10^3 difference between the n_2 observed in our experiment and those reported in the literature for the GON. Worthy of note, the absence of GON in chiral nematics was theoretically predicted by Zeldovich and Tabyrian²⁸.

It is also interesting to compare the nonlinear optical coefficient obtained here for DNA LC phase with those reported in the literature for this widely studied biopolymer. The largest values have been obtained very recently by investigating DNA in thin solid films³⁸. The values reported for n_2 are in the range 10^{-13} – $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$, that is at least three orders of magnitude smaller than the one we report here. Indeed, the combination of cooperative DNA alignment and fluidity typical of LC ordering enable enlightening the optical properties of DNA, a feature that could further promote considering DNA in photonics and biophotonics applications.

Conclusions

We describe an all-optical method for the measurement of the twist elastic constant K_{22} in both thermotropic and lyotropic chiral nematics. We have shown that this method, based on a simple pump-probe geometry, allows successfully extracting the twist coefficient K_{22} for chiral doped 5CB. We have also shown that the same method can be successfully applied to DNA chiral nematics, bypassing two main limitations that so far prevented the measurement of elasticity of DNA LC: the counterion screening that precludes the use of low-frequency electric fields, and the impossibility of controlling the surface alignment of DNA. The latter is overcome by working on single domains and by the fact that the characteristic length for the elastic response here considered is the N^* pitch rather than the cell thickness. We obtain values of K_{22} in the range of a few 10^{-13} N , lower but comparable to those measured in chromonic liquid crystals.

Our experiments also highlight the remarkable existence of a easily detectable nonlinear optical response of DNA solutions. This effect, much larger than the one observed in the isotropic solutions of DNA, could represent a further incentive for the current investigation of potential applications of DNA in biophotonics.

This study opens the way to new measurements of the elastic and viscous response of lyotropic LC, some of which are currently under way.

References

- Durbin, S. D., Arakelian, S. M. & Shen, Y. R. Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film. *Opt. Lett.* **6**, 411–413 (1981).
- Durbin, S. D., Arakelian, S. M. & Shen, Y. R. Optical-Field-Induced Birefringence and Freedericksz Transition in a Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1411–1415 (1981).
- Khoo, I. C. Degenerate four-wave mixing in the nematic phase of a liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.* **38**, 123–125 (1981).
- Khoo, I. C. *et al.* Dye-doped photorefractive liquid crystals for dynamic and storage holographic grating formation and spatial light modulation. *Proceedings of the IEEE* **87**, 1897–1911 (1999).
- Friskken, B. J. & Palffy-Muhoray, P. Electric-field-induced twist and bend Freedericksz transitions in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A* **39**, 1513–1515 (1989).
- Song, L., Lee, W.-K. & Wang, X. AC electric field assisted photo-induced high efficiency orientational diffractive grating in nematic crystals. *Opt. Exp* **14**, 2197–2202 (2006).
- Oh-e, M. & Kondo, K. Response mechanism of nematic liquid crystals using the in-plane switching mode. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 623–625 (2016).
- Klus, B., Laudyn, U. A., Karpierz, M. A. & Sahraoui, B. All-optical measurement of elastic constants in nematic liquid crystals. *Optics Express* **22**, 30257–30266 (2014).
- Kopp, V. I., Fan, B., Vithana, H. K. M. & Genack, A. Z. Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals. *Opt. Lett.* **23**, 1707–1709 (1998).
- Taheri, B., Munoz, A. F., Palffy-Muhoray, P. & Tveig, R. Low Threshold Lasing in Cholesteric Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **358**, 73–82 (2006).
- Wei, D., Iljin, A., Cai, Z., Residori, S. & Bortolozzo, U. Two-wave mixing in chiral dye-doped nematic liquid crystals. *Opt. Lett.* **37**, 734–736 (2012).
- Zhou, S. *et al.* Elasticity of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals Probed by Director Reorientation in a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037801-1–037801-5 (2012).
- Nakata, M. *et al.* Living Polymerization and Liquid Crystal Condensation of 6–20 Base Pair DNA Duplexes. *Science* **318**, 1276–1279 (2007).
- Fraccia, T. P. *et al.* Liquid Crystal Ordering and Isotropic Gelation in Solutions of Four-Base-Long DNA Oligomers. *ACS Nano* **10**, 8508–8516 (2016).
- Bellini, T. *et al.* Liquid crystal self-assembly of random-sequence DNA oligomers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 1110–1115 (2012).
- De Michele, C., Bellini, T. & Sciortino, F. Self-Assembly of Bifunctional Patchy Particles with Anisotropic Shape into Polymers Chains: Theory, Simulations, and Experiments. *Macromolecules* **45**, 1090–1106 (2012).
- Steckl, A. J. DNA—a new material for photonics? *Nature Photonics* **1**, 3–5 (2007).
- Leonetti, M., Sapienza, R., Ibsate, M., Conti, C. & Lopez, C. Optical gain in DNA-DCM for lasing in photonic materials. *Opt. Lett.* **34**, 3764–3766 (2009).
- Dierkin, I. *Textures of liquid crystals*, (John Wiley & Sons, 2003).

20. Rossi, M., Zanchetta, G., Klusmann, S., Clark, N. A. & Bellini, T. Propagation of Chirality in Mixtures of Natural and Enantiomeric DNA Oligomers. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107801 (2013).
21. Zanchetta, G. *et al.* Right-handed double-helix ultrashort DNA yields chiral nematic phases with both right- and left-handed director twist. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **B 17497–17502** (2010).
22. De Michele, C., Zanchetta, G., Bellini, T., Frezza, E. & Ferrarini, A. Hierarchical Propagation of Chirality through Reversible Polymerization: The Cholesteric Phase of DNA Oligomers. *ACS Macroletters* **5**, 208–212 (2016).
23. Born, M., Wolf, E. Principles of Optics (Cambridge, 2001).
24. Boyd, R.W. Nonlinear Optics (Academic Press, INC., 1992).
25. De Gennes, P. G., Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
26. Dmitriev, S. G. High-intensity electromagnetic wave in a cholesteric liquid crystal. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **65**, 2466–2469 (1973).
27. Winful, H. G. Nonlinear Reflection in Cholesteric Liquid Crystals: Mirrorless Optical Bistability. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1179–1182 (1982).
28. Zeldovich, B. Y. & Tabiryan, N. V. Orientational effect of a light wave on a cholesteric mesophase. *Sov. Phys. JEPT* **55**, 99–104 (1982).
29. Piazza, R., Degiorgio, V. & Bellini, T. Matrix analysis of electric birefringence measurements. *Opt. Comm.* **58**, 400–404 (1986).
30. Chen, G.-P., Takezoe, H. & Fukuda, A. Determination of K_i ($i=1-3$) and μ_j ($j=2-6$) in 5CB by observing the angular dependence of Rayleigh line spectral widths. *Liquid Crystals* **5**, 341–347 (1989).
31. Cestari, M. & Ferrarini, A. Curvature elasticity of nematic liquid crystals: simply a matter of molecular shape? Insights from atomistic modeling. *Soft Matter* **5**, 3879–3887 (2009).
32. Kleman, M. & Lavrenovich, O. D. Soft Matter Physics: An introduction (Springer-Verlag, New York, 2003).
33. Breddels, P. A. & Mulkens, J. C. H. The determination of the Frank elastic constant for twist deformation of 4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB) using a conoscopic. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **147**, 107–112 (1986).
34. Jun, L., Gauza, S. & Wu, S.-T. Temperature effect on liquid crystal refractive indices. *J. Appl. Phys.* **96**, 19–24 (2004).
35. Zohu, S. *et al.* Elasticity, viscosity, and orientational fluctuations of a lyotropic chromonic nematic liquid crystal disodium cromoglycate. *Soft Matter* **10**, 6571–6581 (2014).
36. Ya, Z. B., Pilipetskii, N. F., Sukhov, A. V. & Tabiryan, N. V. Giant optical nonlinearity in the mesophase of a nematic liquid crystal (NLC). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **31**, 287–292 (1980).
37. Simoni, F. Nonlinear optical properties of liquid crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals, (World Scientific, Singapore, 1997).
38. Khazaeinezhad, R. *et al.* Ultrafast nonlinear optical properties of thin-solid DNA film and their application as a saturable absorber in femtosecond modelocked fiber laser. *Sci. Rep.* **7**, 41480-1–41480-14 (2017).

Acknowledgements

Authors would like to acknowledge Alberta Ferrarini, Francesco Simoni and Giuliano Zanchetta for useful discussions.

Author Contributions

T.B. and L.L. conceived the experiments; L.L., T.F. and F.C. performed the experiments; T.B., L.L. and T.F. interpreted the data and wrote the manuscript. All authors prepared the figures and reviewed the manuscript.

Additional Information

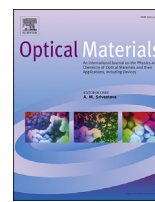
Competing Interests: The authors declare that they have no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2017



Light-induced electric field generated by photovoltaic substrates investigated through liquid crystal reorientation



L. Lucchetti ^{a, *}, K. Kushnir ^b, V. Reshetnyak ^b, F. Ciciulla ^a, A. Zaltron ^c, C. Sada ^c, F. Simoni ^a

^a Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy

^b Physics Faculty, Taras Shevchenko National University uia Kyiv, Volodymyrska Street, 64, Kyiv, Ukraine

^c Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, Università di Padova, Via Marzolo 8, Padova, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 July 2017

Received in revised form

2 August 2017

Accepted 3 August 2017

Available online 5 September 2017

Keywords:

Liquid crystals

Light-induced electric field

Photovoltaic crystals

ABSTRACT

Liquid crystal reorientation is exploited to analyze the electric field generated by light irradiation in iron-doped lithium niobate crystals. The evaluation of the strength of this light-induced field is based on the measurement of the phase shift induced in a probe light beam by a liquid crystal cell built with two z-cut iron-doped lithium niobate crystals as substrates. Then, the field profile has been determined starting from a Gaussian-like surface charge density following the model described in the text. The director profile corresponding to the modelled electric field is in good agreement with the director reorientation evaluated experimentally by means of the light-induced phase shift. This investigation gives a new approach to study the effects based on the photovoltaic response of lithium niobate crystals. Moreover, the characterization of the electric field optically generated inside the LC layer is highly desirable in view of the realization of new all-optical devices to be integrated in optofluidic platforms.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that iron-doped lithium niobate ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$) is able of producing a bulk photovoltaic effect with resulting electric fields up to 10^5 V/cm [1]. The effect is due to an asymmetrical potential associated to this material upon illumination, which causes photoexcited electrons to move in a preferential direction. This flow of electrons gives rise to a photocurrent and to a subsequent charge density producing an electric field in the illuminated region, known as photovoltaic field, as sketched in Fig. 1.

It has been recently shown [2–4] that the charge separation associated to the photovoltaic effect in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ can be successfully exploited to optically induce a static electric field in properly designed liquid crystal cells, which is able to reorient the molecular director. The peculiarity of the effect lies in the absence of external contacts and on the possibility to have a full control of the electric field in the cell by light. The absence of electric contacts for the application of the external electric field, makes this effect very interesting in view of the realization of novel optical devices for applications in optofluidic platforms based on lithium niobate.

In view of these possible applications, it is interesting to

characterise the electric field optically generated inside the LC layer. To this purpose, we prepared several cells based on photovoltaic substrates with different iron content. In this way we got different amounts of induced phase shift and we were able to calculate the expected electric field inside the LC cell. Then, we derived the electric field profile starting from a surface charge density of Gaussian shape, both in 2 and 3 D. The expected director profile has also been calculated.

Since the results of this investigation do not depend on the presence of the LC in between the two photovoltaic substrates, the modelled electric field profile can be useful for all the applications of lithium niobate crystals based on their photovoltaic properties, as for example trapping and manipulation of particles due to electro- or dielectrophoretic forces generated by the photovoltaic field on the surfaces of lithium niobate crystals [5–7].

2. Experimental details

The LC cells were built by using two z-cut $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ thin crystals (900 μm average thickness) as substrates. Crystals were obtained by a boule of lithium niobate doped with iron grown at the University of Padua by using the Czochralski technique. The growth direction was along the z axis (that corresponds to the c-axis) of the material, with a pulling rate of 2 mm/h. After the growth, the

* Corresponding author.

E-mail address: l.lucchetti@univpm.it (L. Lucchetti).

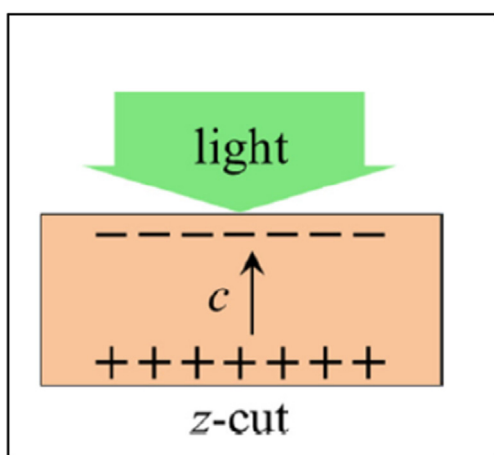


Fig. 1. Sketch of the light induced charge separation in z-cut LiNbO₃ crystals.

LiNbO₃:Fe boule was poled in air atmosphere at 1200 °C in order to obtain single domain crystals. By means of High Resolution X-Ray Diffraction measurements the crystalline quality of the material was checked to be compatible with commercial crystals and the boule was oriented along the three main crystallographic axes. The main faces of the samples are perpendicular to the z-axis. In these crystals the iron dopant is mainly in its 3+ valence state. In order to increase the concentration of Fe²⁺ some samples were submitted to a thermal treatment at 500 °C in a gas mixture of Ar (98%) + H₂ (2%), thus promoting the incorporation of electrons in the material and consequently the reduction of Fe³⁺ ions into Fe²⁺. Several crystals with different iron molar concentration and different reduction degree have been used. The molar concentration of iron was 0%, 0.02%, 0.01%, 0.05% and 0.1%.

Before using them for assembling liquid crystal cells, LiNbO₃:Fe crystals were functionalized with a bath of sulphuric acid and hydrogen peroxide. This makes the crystals surfaces hydrophilic thus allowing the coating with Poly-vinyl-alcohol, the usual surfactant used to obtain planar LC cells. Then each couple of crystals were rubbed with a cotton tissue, in order to obtain planar alignment of the LC molecules. Cell thickness, controlled by Mylar spacers and measured by means of spectroscopic techniques, is in the range (18 ± 5) μm. The LiNbO₃:Fe – based LC cells were then filled with the nematic pentylcyanobiphenil 5CB (from Nematel) inserted by capillarity. The good planar alignment of the final samples was checked under polarizing optical microscope.

Cells were irradiated with an Ar ion laser (λ = 514 nm), impinging at normal incidence. This pump beam was linearly polarized parallel to the cell rubbing direction. In this configuration light propagates along the c-axis of both LiNbO₃:Fe crystals and so it does not undergo any phase shift due to the crystals birefringence. Pump power was fixed at 177 mW and the diameter of the beam on the sample was 1.5 mm. Exposure time varied between 10 and 60 s depending on the time needed by the LC cells to reach a new stable director configuration.

It is worth remarking that the temperature rise in our LiNbO₃:Fe crystals is expected to be very low in the used experimental conditions. This is due to the low reduction degree R of the used substrates (R is defined as the ratio between Fe²⁺ and Fe³⁺ ions). This ratio never exceeds unity and is generally much lower than this value. Temperature increase of some tenths of K has been observed for reduction degrees one or two orders of magnitude higher and for irradiation times on the order of several minutes.

As mentioned, the charge separation associated to the photovoltaic effect in the two LiNbO₃:Fe substrates, gives rise to an electric field in the region filled by the liquid crystal, which

produces a smooth transition from planar to nearly homeotropic configuration. The resulting phase shift induced on the light propagating through the cell can be measured by a pump-probe technique [8].

The probe beam was given by a low power He-Ne laser (λ = 633 nm), counter propagating with respect to the green pump beam and linearly polarized at 45° with respect to the cell rubbing direction. This beam is focused on the sample at the centre of the pump spot. The probe light transmitted by the sample is divided by a polarizing beam splitter into two beams: one polarized parallel (I_{||}) the other perpendicular (I_⊥) to the first polarizer placed before the sample.

3. Results

Details on the phase shift measurements have been reported in previous papers [3,4]. Here we show an example of the typical cell response as a function of the irradiation time, in terms of induced phase shift (Fig. 2). This latter is a signature of director reorientation inside the LC cell.

Data reported in Fig. 2 are related to one of the cells giving the best results in terms of obtained phase shift. Data obtained with all the analysed cells are listed in Table 1. For further information we also report the photovoltaic field calculated for each LiNbO₃:Fe crystal starting from the measured photocurrent, as described in Ref. [9]. As a general trend, the induced phase shift increases with iron concentration and with the photovoltaic field inside the cell substrates. Worthy of note, increasing iron concentration up to 1% produces a decrease of the measured phase shift (data not shown). This is not surprising since it is known that for high dopant concentrations additional phenomena occurring during light irradiation in LiNbO₃:Fe crystals can lead to a decrease of the maximum photovoltaic field [10], which explains the decrease of the phase shift measured inside the LC layer. Worthy of note, the optical properties of LiNbO₃ crystals are very sensitive to the intrinsic defects due to Li/Nb substitution, as reported in Ref. [11]. Such an analysis is however outside the scope of the present study, which is mainly devoted to the characterization of the electric field generated in the region occupied by the LC layer.

Deriving the induced optical anisotropy Δn by means of the usual relation [12] $\Delta\phi = (2\pi/\lambda)L\Delta n$, being λ the wavelength of the light propagating through the cell and experiencing the phase shift and L the cell thickness, one gets $\Delta n_{\max} \cong 0.19$. This is the

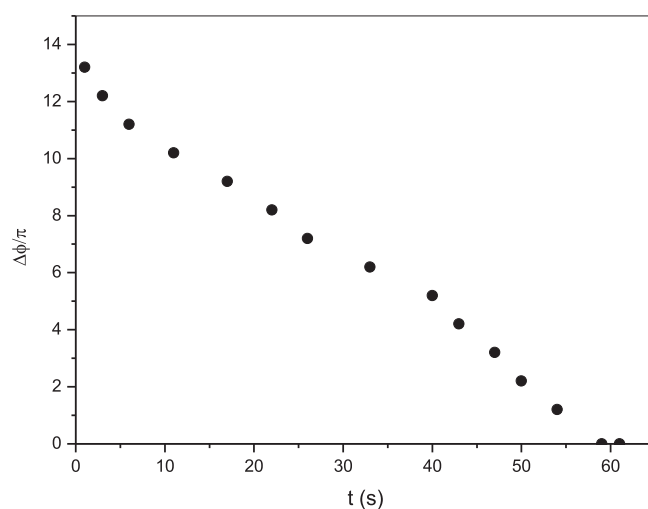


Fig. 2. Induced phase shift as a function of the exposure time, for a cell with 0.1% iron molar concentration.

Table 1

Iron concentration, photovoltaic field in lithium niobate crystals and induced phase shift in the LC layer.

#	C _{Fe}	E (*10 ⁶ V/m)	Δφ
1	0%	0.002 ± 0.001	0
2	0.002%	0.009 ± 0.001	0
3	0.01%	1.6 ± 0.4	1.3π
4	0.05%	6.2 ± 0.4	1.4π
5	0.1%	10.1 ± 0.8	13.2π
6	1%	0.4 ± 0.1	5.2π

maximum index modulation obtainable with 5CB and, being higher than the one achievable using a photorefractive crystal [13,14], confirms the main role played by liquid crystal director reorientation induced by the photovoltaic field. As shown in Fig. 2 and in Table 1, the LC reorientation induced by the photovoltaic field optically generated in the cell's substrates gives rise to pretty high values of the light-induced phase shift, which could pave the way to a number of interesting applications, such as all-optical devices to be integrated in platforms exploiting lithium niobate as a substrate for optofluidic circuits. At this regard it is remarkable that the shape of the phase shift curve in Fig. 2 is very similar to that typical of liquid crystal light valves, obtained by associating a nematic liquid crystal layer with a photorefractive Bi₁₂SiO₂₀ (BSO) crystal [15]. In such systems liquid crystals are used for their large birefringence, whereas the BSO is used for its large photoconductivity and transparency in the visible range. However, an external voltage is required for the device operation. On the contrary, the LiNbO₃:Fe – based LC cells operate on the basis of an optically – induced electric field, which makes them promising as optically addressed devices and useful in case of the need of a high degree of integration.

From the phase shift resulting from LC director reorientation, it is possible to calculate the expected electric field inside the LC layer.

To this purpose, let us consider the splay Freedericksz transition in a planar LC cell due to the external electric field originated by the photovoltaic substrates and let us take the z axis perpendicular to the cell's walls. Since the cell thickness L is much lower than the pump beam waist (d = 1.5 mm), it is possible to neglect the derivatives with respect to x and y coordinates compared to that with respect to z-coordinate. In this case the LC director depends only on z-coordinate and is given by $\mathbf{n} \equiv (\cos\theta(z), 0, \sin\theta(z))$.

Supposing the nematic to be an ideal dielectric, the free energy density of the LC cell takes the usual form:

$$F = \frac{1}{2} \int_0^L \left[(K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} E_z^2 \epsilon_a \sin^2 \theta \right] dz - \frac{1}{2} W_1 \cos^2 \theta(0) - \frac{1}{2} W_2 \cos^2 \theta(L) \quad (1)$$

where W_1 and W_2 are the anchoring energies on the two limiting surfaces.

Minimization of this functional leads to the following Euler-Lagrange equation (2) and boundary conditions (3):

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} (K_{33} \sin^2 \theta + K_{11} \cos^2 \theta) + \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 (K_{33} - K_{11}) \sin \theta \cos \theta + \left(\frac{d\Phi}{dz} \right)^2 \epsilon_a \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (K_{33} \sin^2 \theta + K_{11} \cos^2 \theta) \frac{d\theta}{dz} \Big|_{z=0} - W_1 \sin \theta(0) \cos \theta(0) &= 0, \\ (K_{33} \sin^2 \theta + K_{11} \cos^2 \theta) \frac{d\theta}{dz} \Big|_{z=L} + W_2 \sin \theta(L) \cos \theta(L) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Here we introduced the electric potential Φ defined as $E = -\nabla\Phi$, which satisfies the following equation:

$$\frac{d}{dz} \left[(\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \sin^2 \theta(z)) \frac{d\Phi}{dz} \right] = 0 \quad (4)$$

with the boundary conditions:

$$\Phi(0) = 0, \quad \Phi(L) = U \quad (5)$$

We numerically solved the system of equations (2)–(5) and got the LC director profile as a function of the applied voltage. Then, it is possible to calculate the phase shift $\Delta\phi$ gained by the probe beam travelling through the cell by means of the well known relation [11]:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L [n_{eff}(z) - n_{eff}(z=0)] dz \quad (6)$$

where the LC effective refractive index has the usual expression [11]:

$$n_{eff}(z) = \frac{n_o n_e}{(n_o^2 \cos^2 \theta(z) + n_e^2 \sin^2 \theta(z))^{1/2}} \quad (7)$$

The parameters used in the calculation are: $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$, $L = 18 \mu\text{m}$, $K_{11} = 6 \text{ pN}$, $K_{33} = 1.4 K_{11}$, $n_o = 1.545$, $n_e = 1.736$, $\epsilon_{\text{perpendicular}} = 7\epsilon_0$, $\epsilon_a = 11.5\epsilon_0$, $W_1 = W_2 = 10^{-2} \text{ J/m}^2$.

Fig. 3 shows the theoretical behaviour of the induced phase shift as a function of the electric potential in the LC cell. The shape and strength of the corresponding electric field are visible in the inset. The field is essentially uniform inside the cell, a part from small regions close to the cell's substrates, and its values are on the order of 10^5 V/m .

We remark that those in Fig. 2 are the values of the electric potential that should be applied to the cell in order to get a phase shift equal to the one measured. As an example, the maximum phase shift in Fig. 2 is $\Delta\phi = 13.2 \pi$ and the expected potential in the LC cell is 3.5 V, to which corresponds a field E_z around $1.5 \times 10^5 \text{ V/m}$.

As mentioned, the electric field present in the LC layer is generated by the surface charge distribution that arises in the surfaces of the photovoltaic crystals, in correspondence of the irradiated area. To derive the field profile, we start from a surface charge density with a Gaussian shape. Indeed the ultimate effect of light irradiation is to produce a surface charge density on both the surfaces of the two LiNbO₃:Fe crystals used to build the cell. We assume a surface charge density with Gaussian profile which mimics that of the incident intensity:

$$\sigma_{\text{surface}} = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{r-D/2}{w}\right)^2\right) \quad (8)$$

Here D is the modelling domain width, which is the width of the area where the equations were solved and w the beam waist. In our model $D = 8 w$. The anchoring energy is again assumed to be $W = 10^{-2} \text{ J/m}^2$. The electric field generated by these light-induced charged areas can be evaluated by solving the Maxwell equations

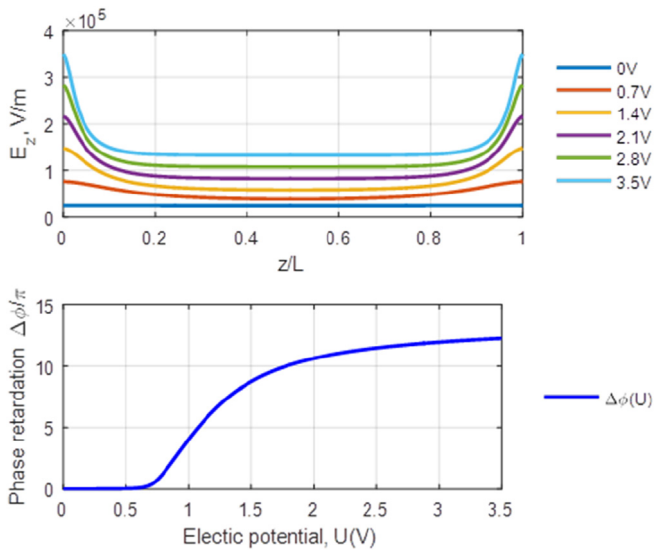


Fig. 3. Induced phase shift as a function of the electric potential in the LC cell, calculated from equations (1)–(7) (a) and strength and shape of the corresponding electric field (b).

for the system of the two photovoltaic substrates with the LC layer in between. We assumed first that the LC director profile is fixed to the planar configuration. The calculations were done in 3D. Such an approach highlights that the electric field is inhomogeneous in the xy plane, while it is essentially uniform along the cell thickness, as shown in Fig. 4 where the z component of the electric field is reported.

The value of the field inside the LC layer is on the order of 10^5 V/m, which is nicely comparable to the values in Fig. 3, calculated from the measured phase shift.

The electric field derived from the model should be connected to the correspondent director profile in order to compare theoretical and experimental results.

In order to determine the expected director profile one needs to relax the assumption that the director is fixed to the planar configuration. To simplify the calculations we employed a 2D model. In such a model the irradiated regions are stripes instead of disks and the spatial distribution of the surface charge density is only dependent on x , that is it has the form:

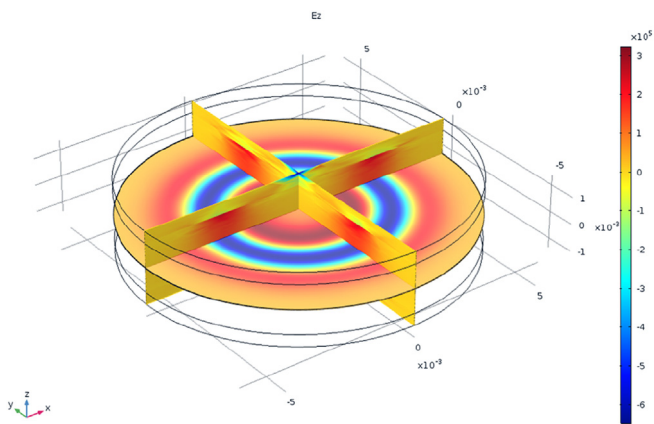


Fig. 4. Z component of the optically induced electric field calculated as described in the text. The field is inhomogeneous in the xy plane, while it is essentially uniform along the cell thickness.

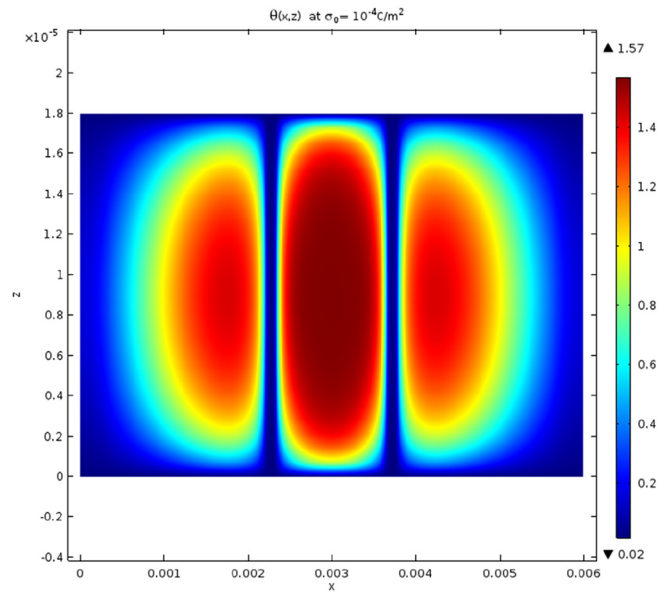


Fig. 5. Director profile for a surface charge density $\sigma_0 = 10^{-4}$ C/m² $\theta(x,z)$ is the angle formed by the LC director with the x axis.

$$\sigma_{surface} = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{x - D/2}{w}\right)^2\right) \quad (9)$$

Fig. 5 shows $\theta(x,z)$ for a surface charge density $\sigma_0 = 10^{-4}$ C/m². The angle θ formed by the LC director with the x axis is a non-monotonic function of the coordinates. This is also shown in Fig. 6, where the director profile as a function of z at $x = D/2$ (that is at the centre of the modelling domain) is shown for two different values of σ_0 ($\sigma_0 = 10^{-5}$ C/m² and $\sigma_0 = 10^{-4}$ C/m²).

The behaviour of $\theta(z)$ in case of the highest value of σ_0 is in good agreement with the value of the maximum phase shift reported in Fig. 2, corresponding to an almost total director reorientation from planar to homeotropic configuration.

Overall, the director profile corresponding to the modelled electric field is in good agreement with the director reorientation

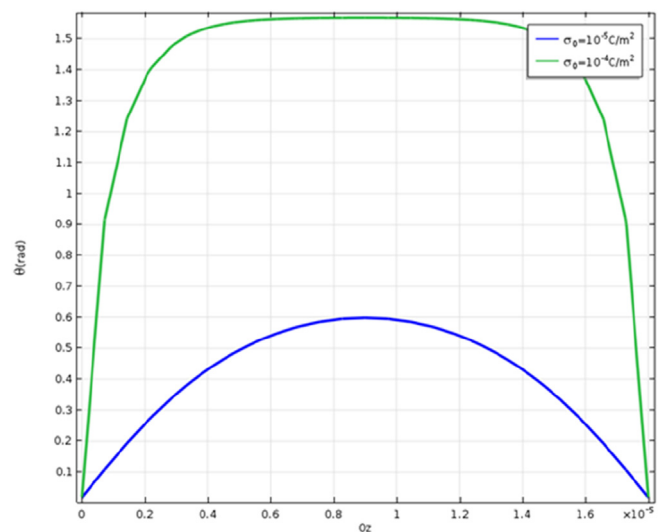


Fig. 6. Director profile as a function of z at $x = D/2$ (that is at the center of the modelling domain) for two different values of σ_0 $\sigma_0 = 10^{-5}$ C/m² and $\sigma_0 = 10^{-4}$ C/m².

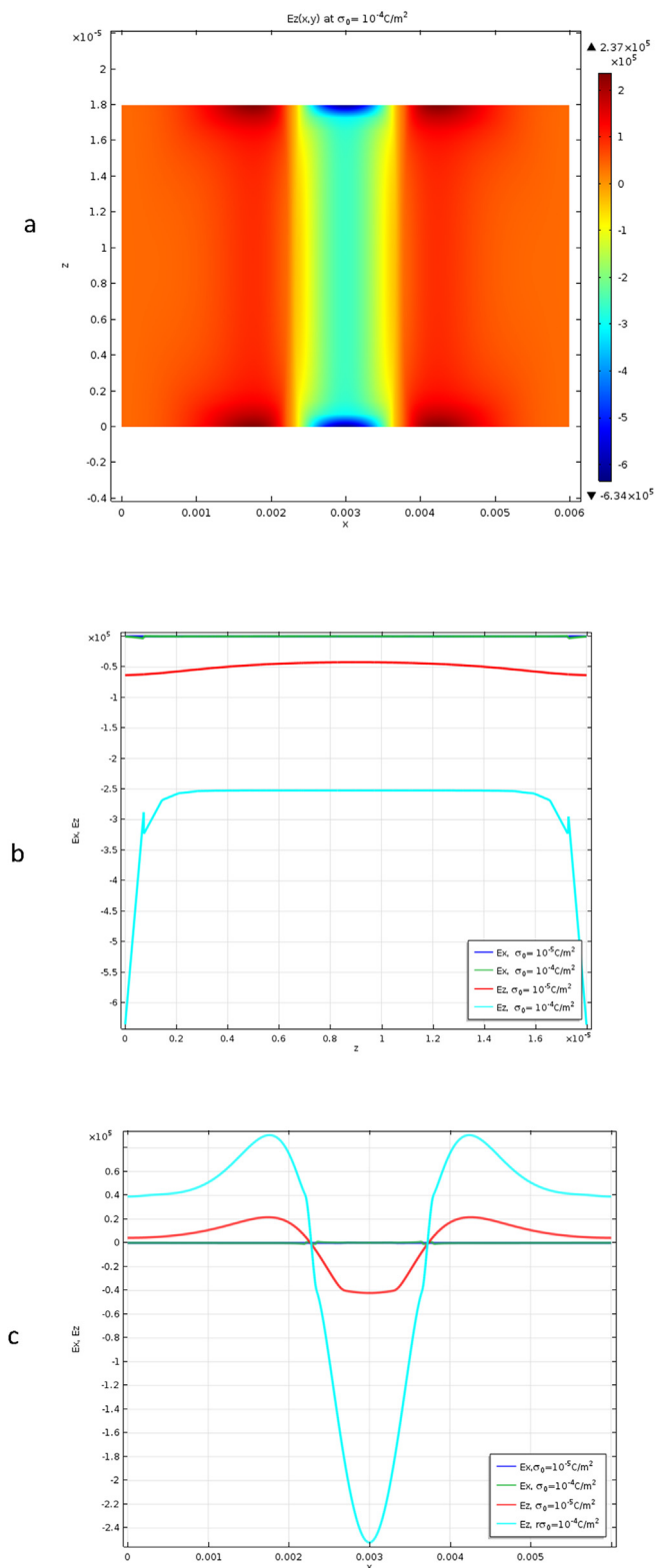


Fig. 7. Electric field profile (a). The x (b) and z (c) components are reported as a function of z at $x = D/2$ and of x at $z = L/2$, respectively, for two different values of the surface charge density σ_0 .

evaluated experimentally by means of the light-induced phase shift.

The field profile is reported in Fig. 7(a), whereas the x and z

components are shown in Fig. 7 (b) and (c), as a function of z at $x = D/2$ (b) and x at $z = L/2$ (c) for two different values of the surface charge density σ_0 .

The 2D approach results in an electric field where $E_x \ll E_z$. The z component of the field is even in this case essentially uniform along the cell's thickness, apart from small regions close to the substrates (Fig. 7(a) and (b)) where E_z experiences a jump because the electric displacement \mathbf{D} satisfies the boundary conditions $D_z^{Ph} - D_z^{LC} = \sigma$ at the interface between lithium niobate and LC. The x component of the field is instead a nonmonotonic function of x (Fig. 7(c)).

Worthy of note a similar non monotonic behaviour of the electric field has been reported in Ref. [16] for a single x-cut iron-doped LiNbO₃ crystal. Our results are also in agreement with those reported in Ref. [17] where the capability of particle trapping via dielectrophoretic forces on the surface of a photovoltaic crystal is studied in term of the light induced electric field. In this case however, a homogeneously distributed surface charge density is considered and no information about the field strength are given.

The obtained profile of the optically induced electric field suggests the possibility of building cells with only one photovoltaic substrate combined with an ordinary glass in order to tailor the depth of penetration of the photovoltaic field in the LC - filled region. In this way, using a LC with negative dielectric anisotropy it should be possible in principle to optically generate surface defects similar to those required to create optical vortices [18]. Work is in progress in this direction.

4. Conclusions

We report a detailed analysis of the electric field generated by light irradiation in lithium niobate-based liquid crystal cells. A first evaluation of the strength and shape of this light-induced field is based on the measurement of the phase shift induced in a probe light beam, by a liquid crystal cell built with two z-cut iron doped lithium niobate crystals as substrates. Then, the field profile has been determined starting from a Gaussian-like surface charge density following the model described in the text. The director profile corresponding to the modelled electric field is in good agreement with the director reorientation evaluated experimentally by means of the light-induced phase shift.

The importance of the present study lies in the possibility of using the described LC cells in optofluidic platforms where a high degree of compactness is required. Indeed the capability of optically generate a static electric field, which rules out the need of electric contacts, wires and function generators, can pave the way to the realization of novel optical devices to be integrated in optofluidic platforms based on lithium niobate.

References

- [1] T. Volk, M. Wohlecke, in *Lithium Niobate*, Springer Series in Material Science, p. 51.
- [2] J.L. Carns, G. Cook, M.A. Saleh, S.V. Serak, N. Tabiryan, D.R. Evans, *Opt. Lett.* 31 (2006) 993.
- [3] L. Lucchetti, K. Kushnir, A. Zaltron, F. Simoni, *Opt. Lett.* 41 (2016) 333.
- [4] L. Lucchetti, K. Kushnir, A. Zaltron, F. Simoni, *J. Eur. Opt. Soc. Rapid.* 11 (2016) 16007.
- [5] M. Esseling, A. Zaltron, C. Sada, C. Denz, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 061115.
- [6] M. Esseling, A. Zaltron, N. Argiolas, G. Nava, J. Imbrock, I. Cristiani, C. Sada, C. Denz, *Appl. Phys. B* 113 (2013) 191.
- [7] M. Gazzetto, G. Nava, A. Zaltron, I. Cristiani, C. Sada, P. Minzioni, *Crystals* 6 (2016) 123.
- [8] S.T. Wu, U. Efron, L.D. Hess, *Appl. Opt.* 23 (1984) 3912.
- [9] L. Lucchetti, K. Kushnir, F. Ciciulla, A. Zaltron, G. Bettella, G. Pozza, C. Sada, V. Reshetnyak, F. Simoni, *Proc. SPIE* 9940 (2016), 99400–G.
- [10] K. Peithmann, A. Wiebrock, K. Buse, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 777.
- [11] I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, M.D. Fontana, M. Aillerie, F. Abdi, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12242.
- [12] F. Simoni, *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer*

- Dispersed Liquid Crystals, World Scientific, Singapore, 1997.
- [13] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 233.
 - [14] G. Bettella, G. Pozza, A. Zaltron, M.V. Ciampolillo, N. Argiolas, C. Sada, M. Chauvet, B. Guichardaz, *Proc. SPIE* 9365 (2015) 936517.
 - [15] U. Bortolozzo, S. Residori, J.P. Huignard, *Materials* 5 (2012) 1546.
 - [16] J. Villarroel, H. Burgos, Á. García-Cabañes, M. Carrascosa, A. Blázquez-Castro, F. Agulló-López, *Opt. Exp.* 24 (2011) 24320.
 - [17] C. Arregui, J.B. Ramiro, A. Alcázar, A. Méndez, J.F. Muñoz-Martínez, M. Carrascosa, *J. Eur. Opt. Soc. Rapid.* 10 (2015) 15026.
 - [18] E. Brasselet, C. Loussert, *Opt. Lett.* 36 (2011) 719.



Giant optical nonlinearity in DNA lyotropic liquid crystals

LIANA LUCCHETTI,^{1,*} TOMMASO P. FRACCIA,^{2,3} FABRIZIO CICIULLA,¹
FRANCESCO SIMONI,¹ AND TOMMASO BELLINI²

¹Dept. SIMAU, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy

²Dept. Medical Biotechnology and Translational Medicine, Università di Milano, Milano, Italy

³Dept. di Promozione delle Scienze Umane e della Qualità della Vita, Università Telematica San Raffaele, Roma, Italy

*l.lucchetti@univpm.it

Abstract: We report the experimental evidence of nonlinear optical response in DNA lyotropic nematic liquid crystals. Pump-probe experiments indicate that the non-linearity is remarkably large. Quantitative assessment of the non-linear optical coefficient by transient optical grating demonstrates that the response is of the same order of the well-known Giant Optical Nonlinearity (GON) of thermotropic nematics. These results represent a further incentive to the current investigation of potential applications of DNA in biophotonics.

© 2017 Optical Society of America

OCIS codes: (160.3710) Liquid crystals; (190.0190) Nonlinear optics.

References and links

1. M. R. Redinbo, L. Stewart, P. Kuhn, J. J. Champoux, and W. G. J. Hol, "Crystal structures of human topoisomerase I in covalent and noncovalent complexes with DNA," *Science* **279**(5356), 1504–1513 (1998).
2. S. Levin-Zaidman, J. Englander, E. Shimoni, A. K. Sharma, K. W. Minton, and A. Minsky, "Ringlike structure of the *Deinococcus radiodurans* genome: a key to radioresistance?" *Science* **299**(5604), 254–256 (2003).
3. F. Livolant and M. F. Maestre, "Circular Dichroism Microscopy of Compact Forms of DNA and Chromatin in Vivo and in Vitro: Cholesteric Liquid-Crystalline Phases of DNA and Single Dinoflagellate Nuclei," *Biochemistry* **27**(8), 3056–3068 (1988).
4. A. Leforestier and F. Livolant, "Supramolecular ordering of DNA in the cholesteric liquid crystalline phase: an ultrastructural study," *Biophys. J.* **65**(1), 56–72 (1993).
5. M. R. Jones, N. C. Seeman, and C. A. Mirkin, "Programmable materials and the nature of the DNA bond," *Science* **347**(6224), 1260901 (2015).
6. F. Livolant, "Cholesteric organization of DNA in vivo and in vitro," *Eur. J. Cell Biol.* **33**(2), 300–311 (1984).
7. F. Livolant, A. M. Levelut, J. Doucet, and J. P. Benoit, "The highly concentrated liquid-crystalline phase of DNA is columnar hexagonal," *Nature* **339**(6227), 724–726 (1989).
8. M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, and N. A. Clark, "End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6 to 20 base pair DNA duplexes," *Science* **318**(5854), 1276–1279 (2007).
9. G. Zanchetta, F. Giavazzi, M. Nakata, M. Buscaglia, R. Cerbino, N. A. Clark, and T. Bellini, "Right-handed double-helix ultrashort DNA yields chiral nematic phases with both right- and left-handed director twist," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**(41), 17497–17502 (2010).
10. T. Bellini, G. Zanchetta, T. P. Fraccia, R. Cerbino, E. Tsai, G. P. Smith, M. J. Moran, D. M. Walba, and N. A. Clark, "Liquid crystal self-assembly of random-sequence DNA oligomers," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**(4), 1110–1115 (2012).
11. T. P. Fraccia, G. P. Smith, L. Bethge, G. Zanchetta, G. Nava, S. Klusmann, N. A. Clark, and T. Bellini, "Liquid Crystal Ordering and Isotropic Gelation in Solutions of Four-Base-Long DNA Oligomers," *ACS Nano* **10**(9), 8508–8516 (2016).
12. L. Wang, J. Yoshida, N. Ogata, S. Sasaki, and T. Kajiyama, "Self-Assembled Supramolecular Films Derived from Marine Deoxyribonucleic Acid (DNA)–Cationic Surfactant Complexes: Large-Scale Preparation and Optical and Thermal Properties," *Chem. Mater.* **13**(4), 1273–1281 (2001).
13. Q. Sun, G. Subramanyam, L. Dai, M. Check, A. Campbell, R. Naik, J. Grote, and Y. Wang, "Highly Efficient Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with DNA-CTMA as a Combined Hole-Transporting and Electron-Blocking Layer," *ACS Nano* **3**(3), 737–743 (2009).
14. E. M. Heckman, R. S. Aga, A. T. Rossbach, B. A. Telek, C. M. Bartsch, and J. G. Grote, "DNA biopolymer conductive cladding for polymer electro-optic waveguide modulators," *Appl. Phys. Lett.* **98**(10), 103304 (2011).
15. M. Samoc, A. Samoc, and J. G. Grote, "Complex Nonlinear Refractive Index of DNA," *Chem. Phys. Lett.* **431**(1-3), 132–134 (2006).

16. R. Khazaeinezhad, S. H. Kassani, B. Paulson, H. Jeong, J. Gwak, F. Rotermund, D.-I. Yeom, and K. Oh, "Ultrafast nonlinear optical properties of thin-solid DNA film and their application as a saturable absorber in femtosecond mode-locked fiber laser," *Sci. Rep.* **7**, 41480 (2017).
17. B. Y. Zeldovich, N. F. Pilipestkii, A. V. Sukov, and N. V. Tabiryanyan, "Giant Optical Nonlinearity in the mesophase of a nematic liquid crystal (NLC)," *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **31**, 264 (1980).
18. I. Janossy, A. L. Lloyd, and B. S. Wherret, "Anomalous Optical Freedericksz Transition in an Absorbing Liquid Crystal," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Phila. Pa.)* **179**, 1 (1990).
19. I. C. Khoo, S. Slussarenko, B. D. Guenther, M. Y. Shih, P. Chen, and W. V. Wood, "Optically induced space-charge fields, dc voltage, and extraordinarily large nonlinearity in dye-doped nematic liquid crystals," *Opt. Lett.* **23**(4), 253–255 (1998).
20. L. Lucchetti, M. Di Fabrizio, O. Francescangeli, and F. Simoni, "Colossal optical nonlinearity in dye doped liquid crystals," *Opt. Commun.* **233**(4–6), 417–424 (2004).
21. L. Lucchetti, T. P. Fraccia, F. Ciciulla, and T. Bellini, "Non-linear optical measurement of the twist elastic constant in thermotropic and DNA lyotropic chiral nematics," *Sci. Rep.* **7**(1), 4959 (2017).
22. M. Rossi, G. Zanchetta, S. Klussmann, N. A. Clark, and T. Bellini, "Propagation of Chirality in Mixtures of Natural and Enantiomeric DNA Oligomers," *Phys. Rev. Lett.* **110**(10), 107801 (2013).
23. Y. Bouligand and F. Livolant, "The organization of cholesteric spherulites," *J. Phys.* **45**(12), 1899–1923 (1984).
24. M. G. Moharam and L. Young, "Criterion for Bragg and Raman-Nath diffraction regimes," *Appl. Opt.* **17**(11), 1757–1759 (1978).
25. F. Simoni, *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals* (World Scientific, 1997).
26. C. De Michele, G. Zanchetta, T. Bellini, E. Frezza, and A. Ferrarini, "Hierarchical Propagation of Chirality through Reversible Polymerization: The Cholesteric Phase of DNA Oligomers," *ACS Macro Lett.* **5**(2), 208–212 (2016).
27. D. Pucci, T. Bellini, A. Crispini, I. D'Agnano, P. F. Liguori, P. Garcia-Orduña, S. Pirillo, A. Valentini, and G. Zanchetta, "DNA binding and cytotoxicity of fluorescent curcumin-based Zn (II) complexes," *MedChemComm* **3**(4), 462 (2012).
28. L. Lucchetti and F. Simoni, "Role of Space Charges on Light-Induced Effects in Nematic Liquid Crystals Doped by Methyl Red," *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **89**(3), 032507 (2014).

1. Introduction

Since the early 2000s there was an intensive effort to develop photonic devices based on organic materials. Among the several organic materials, biomaterials are a source of continuous inspiration because of their rich architecture, hardly achieved in artificial materials. Indeed, there is a constant discovery of the variety of structural motifs and self-assembly modes adopted by basically all biological structures. One stand-out example is DNA, whose hierarchical packing in cells, bacteria and viruses has been the topic of many studies [1–4]. The self-assembly capability of DNA has also allowed the development of the so-called DNA nanotechnology, a set of strategies to induce the spontaneous formation of amazingly complex multi-strands nanostructures [5]. In parallel, concentrated DNA, both in the form of long double helices [6,7] and in oligomeric fragments [8–11], has been found to easily develop liquid crystal (LC) ordering, a condition of potential interest because of the long-ranged spontaneous ordering and resulting anisotropy of mechanical and optical properties.

Biomaterials based on DNA molecules are clearly very attractive because they might allow combining a variety of functions (e.g. mechanical and optical) and at the same time enable coupling with biological systems. It is thus not surprising that the search for new materials with photonic properties is being extended to 'the molecule of life'. A critical element in using DNA as a material is undoubtedly its cost of production by synthesis or purification. Natural DNA, mostly from salmon sperm, which is a waste product of the salmon-fishing industry is in general more accessible, even though massive synthesis technologies of DNA oligomers are being developed for some pharmaceutical industry purposes. Because of this barrier, research on DNA photonics has mainly explored natural DNA, mainly in form of thin solid films [12–14]. In this case, DNA is functionalized with a cationic surfactant, the cetyltrimethyl ammonium (CTMA), thus obtaining a DNA–lipid complex that is highly stable in temperature, insoluble in water but soluble in alcohols. In all these cases, the electro-optic and optical properties of DNA have been explored within the limits of the linear regime only.

The nonlinear optical response of DNA has been reported more than a decade ago [15] showing that a nonlinear refractive index n_2 in the range $10^{-15} \sim 10^{-14}$ cm²/W could be achieved, that is the same order of magnitude as the one of pure water. Recently, a much higher response has been found in thin solid films of DNA and DNA-CTMA in femtosecond regime [16]. A nonlinear refractive index up to 1.8×10^{-11} cm²/W has been measured and the application of the DNA thin solid films as saturable absorbers was proposed.

Mechanism leading to stronger non-linear effects of DNA can be found when slower kinetics are considered. Light-induced collective molecular reorientation can lead to large non-linear response. This is the case of nematic liquid crystals, whose nonlinear optical coefficient easily reaches 10^{-5} cm²/W¹⁷ or even higher values under proper experimental conditions [18–20]. In this vein, we have recently explored the non-linear optical response of cholesteric LCs formed by concentrated solutions of DNA oligomers [21]. We found that the coupling of DNA LCs to optical fields is sufficient to produce measurable molecular reorientation. In that case, though, the amplitude of the effect was limited by the continuous twist of the optical axis, a condition that we exploited to measure the twist elastic coefficient of the phase. Here we explore DNA nematic LCs, obtained by minimizing the chirality of the phase by racemic compensation [22]. In this case, the optical torque acts coherently on the whole phase, yielding a non-linear response that we can more easily quantify and compare with the well-studied case of thermotropic LCs. We indeed find a nonlinear refractive index of the same order of those of thermotropic nematics, that is several orders of magnitude higher than the one reported in [16]. We remark that nor DNA in aqueous solution neither DNA-CTMA in an organic solvent investigated in [15] and [16], formed liquid crystalline phases. The one here reported is, to the best of our knowledge, the first evaluation of the nonlinear refractive index of DNA lyotropic liquid crystals.

2. Experimental details

The lyotropic LC phases, originally observed in long duplexed DNA polymers [6,7,23], have been more recently found to be a general motif of supramolecular organization in concentrated solutions of oligomeric duplexed DNA, although in this case the molecules lack the shape anisotropy necessary to induce Onsager-type orientational ordering [8–11]. LC ordering of DNA oligomers is the result of a more complex process of self-assembly by which duplexes aggregate end-to-end forming physically continuous longer molecular structures that are effectively analogous to long DNA, although chemically discontinuous. Indeed, oligomeric and long DNA are found to order in the same LC phases. To investigate the non-linear optical response of this class of LC materials, we chose to focus on solutions of a specific DNA oligomer because of several advantages it offers. Differently from long DNA, it readily develops LC ordering with good local uniformity and it responds on easily explored time scales. Moreover, we could access racemic mixtures, in which chiral effects are suppressed, simplifying the understanding of the phenomena at play.

In the frame of this work we have used a DNA 12-bases-long oligomer (12mer) having base sequence 5'-AATGAATTCATT-3', here referred as "AAT". When AAT molecules are dispersed in water at a concentration above 500 mg/ml, chiral LC phases are formed [9]. Since the AAT base sequence is self-complementary, two AAT strands can pair in anti-parallel direction according to the canonical DNA double strand (dsDNA) helical structure. AAT duplexes are stable at room temperature, where our measurements are performed. Because of their large concentration in solutions, duplexes tend to assemble into linear aggregate due to the attractive stacking interaction between their terminal paired bases. As the transition concentration is reached, the end-to-end aggregation of the duplexes is stabilized and typical lyotropic LC phases are displayed.

Natural DNA duplexes adopt the notorious right-handed helical structure (R-DNA), because of the chirality of their constituent deoxyribose group. Chirality of duplexes propagates to the whole LC phase: as nematic (N) order develops, the system spontaneously

twist into a chiral nematic, or cholesteric, N^* phase. While the intrinsic chirality of DNA duplexes cannot be removed, its effect on the phase can be minimized by considering enantiomeric mixtures. In previous investigations, the chiral properties of binary mixtures of DNA oligomers and their enantiomers were considered [22]. These mixtures were obtained by solubilizing LC forming natural R-DNA oligomers with their mirror symmetric (“L-DNA”) molecules having identical sequence but synthesized using a deoxyribose with opposite chirality. L-DNA AAT chains arrange in a left-handed double helix. Since stacking interactions are not selective for handedness, even in mixtures of R-DNA and L-DNA the mechanism leading to LC formation remains, with the only difference that linear aggregates are not necessarily homo-chiral [22]. When racemic solutions, i.e. equimolar mixtures of enantiomers, are produced, the chirality of the nematic phase is suppressed. This is the condition in which the experiments here reported are performed.

Racemic AAT solutions were produced by mixing an equal volume of R-AAT and L-AAT stock aqueous solution, previously prepared at $c_{\text{DNA}} = 3$ mg/ml. Flat cells were obtained by serial deposition and evaporation of 1 μl drops of the racemic solution on a microscope glass (25 x 12 x 0.9 mm) until the needed concentration for LC ordering is achieved, $c_{\text{DNA}} = 500$ mg/ml. Cells were then covered by a second glass (20 x 10 x 0.9 mm), sealed by fluorinated oil and epoxy glue. Sample thickness is guaranteed by 20 μm diameter silica rods, used as spacers.

The resulting concentration in the cells considered in this study is $c_{\text{DNA}} \approx 500$ mg/ml and their intrinsic optical birefringence is $\Delta n = 0.02$, as obtained from c_{DNA} as described elsewhere [8]. Both birefringence and dielectric anisotropy are negative due to the molecular arrangement of DNA LC, in which the direction of largest polarizability, in the plane of the nucleobases, is perpendicular to the nematic director.

Lytropic LCs are notoriously difficult to align since their coupling with the surface is weakened by the presence of the solvent. This is true for DNA LCs as well, which cannot be aligned with ordinary surface treatments, resulting in cells in which the director is planar but free to rotate. An example of such cells is in Fig. 1, where we show two pictures of the same cell in optical transmission microscopy through crossed polarizers with two different orientations of polarizers. As it can be easily noticed, regions appearing bright in the first picture are instead extinguished in the second and vice versa, indicating disordered achiral nematic ordering. The local director orientation is determined by uncontrolled accidental factors such as impurities or surface undulations.

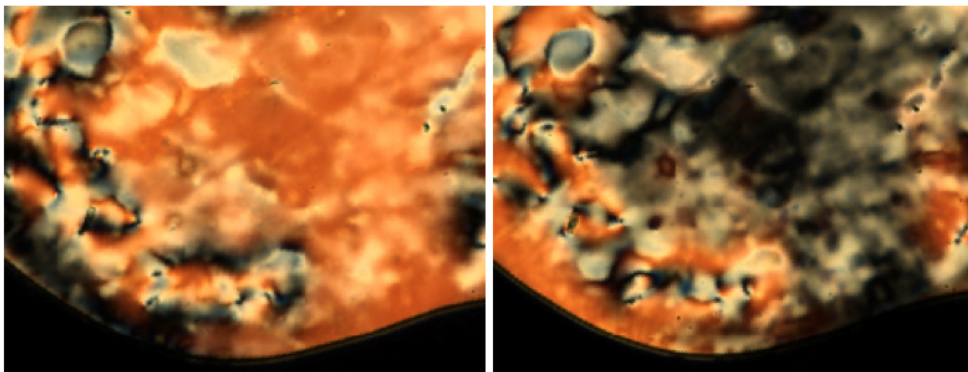


Fig. 1. Polarized optical transmission microscopy picture of the racemic L-R AAT mixture. The two images are taken from the same cell upon rotating polarizer and analyzer by 45° . Typical textures of LC nematic phase are clearly recognizable. Non-homogeneous director orientation is due to the lack of an efficient planar surface treatment for DNA aqueous solutions.

Both pump-probe and dynamic gratings experiments have been performed with a cw Argon ion laser as pump beam ($\lambda = 514$ nm) and a low power He-Ne laser as probe beam ($\lambda = 633$ nm). In pump-probe experiments, the two beams counter-propagate, both entering the cell at normal incidence. Gratings are produced with a standard configuration in non-tilted geometry (i.e. the writing beams bisector is parallel to the cell normal).

In pump-probe measurements the incident light is linearly polarized either along x or y and pump power ranges from 100 to 400 mW. The beam is focused by a 10 cm plano convex lens which gives a beam diameter on the sample of 50 μm . The probe beam is linearly polarized at 45° with respect to the polarization of the pump and a crossed polarizer is placed behind the sample. In this geometry, the light transmitted by this analyzer before pump irradiation is due to the depolarization originated by the disordered nature of the sample. Pump irradiation produces variations of the depolarization state of the probe beam, which indicates that the LC molecules undergo reorientation under its action. A mechanical shutter enables performing irradiation cycles, which in the experiments here reported have 10 s duration and 2 s dark time separation.

In dynamic grating experiments, both pump and probe are linearly polarized parallel or perpendicular to the incidence plane. The beams diameter on the cell is 2 mm for the exciting beams and 1.5 mm for the probe beam. The grating spacing is 20 μm . The irradiation time is again determined by a beam shutter allowing cycles of 10 s irradiation each, followed by 2 s of dark. This procedure avoids the onset of memory effects, which have been observed for longer irradiation time and/or higher incident intensity. A sketch of the experimental set-up is shown in Fig. 2 for both pump-probe (a) and dynamic grating recording (b).

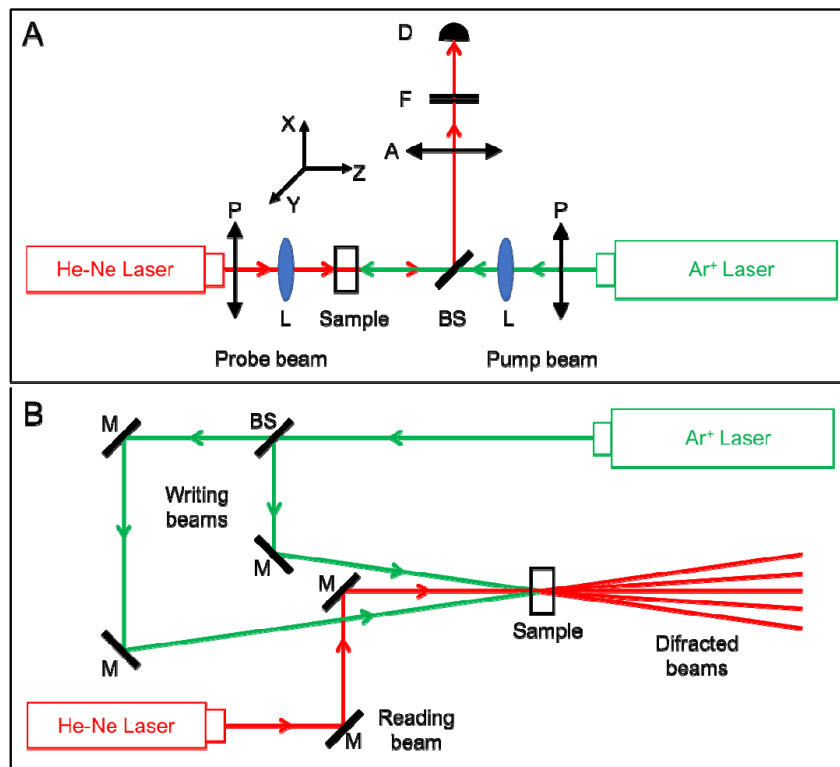


Fig. 2. Sketch of the experimental set ups. Pump probe measurements (a) and grating recording (b). The different optical components are indicated: P = polarizers, L = lens, S = sample, B.S. = beam splitter, A = analyzer, D = detector, F = filter, M = mirror.

Non-linear optical response is readily measured by the appearance of diffracted spots in the probe light. The diffraction efficiency defined as $\eta = I_{+1}/I_0$ was measured as a function of the pump intensity I_p . Here I_{+1} is the intensity of the first order diffracted beam and I_0 the one of the zero-order transmitted beam.

3. Results and discussion

Pump-probe measurements clearly show the appearance of a light-induced molecular reorientation giving rise to a change in the amount of probe light transmitted by the analyzer, as reported in Fig. 3, where the transmitted signal T is shown for different values of the pump power as a function of time. In principle, these data allow to estimate the light-induced phase shift produced by the liquid crystal reorientation [24]. However, due to the disordered configuration of the sample, the induced birefringence, which is directly connected to the optical nonlinear response, cannot in practice be easily extracted. Moreover, by inspecting the two curves in Fig. 3 corresponding to 300 and 400 mW, it is evident that the signals detected after the pump is turned off are slightly larger than those measured for lower power, indicating the onset of some sort of memory effect.

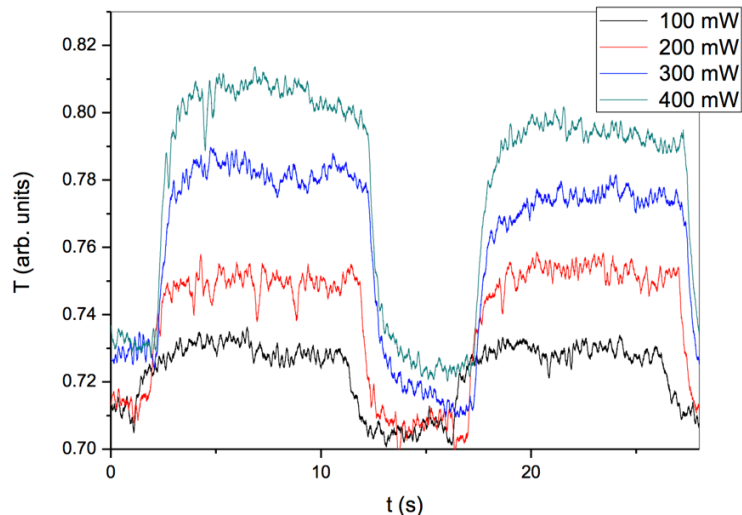


Fig. 3. Transmitted probe signal for different values of the pump power as a function of time. The pump beam polarization is parallel to the incidence plane.

On the contrary, the diffraction efficiency measured in dynamic grating experiments is suitable for the direct determination of the optical nonlinearity. Since the cell thickness d and grating spacing Λ (as determined by the crossing angle between the interfering pump beams), are equal we have

$$\lambda d / \Lambda^2 \ll 1 \quad (1)$$

being λ the wavelength of the pump beam; therefore we are in the thin grating regime [24]. In this case the first order diffraction efficiency can be calculated as:

$$\eta = |J_1(\xi)|^2 \quad (2)$$

where $J_1(\xi)$ is the Bessel function of the first order and $\xi = 2\pi d n_2 I_p / \lambda$ that includes light-induced modulation of the refractive index giving rise to light diffraction. In this expression d is the cell thickness, λ the pump wavelength, I_p the pump intensity and n_2 the optical nonlinear coefficient. If ξ is small, condition fulfilled in our case, the diffraction efficiency can be approximated as:

$$\eta \cong (\pi d n_2 I_p / \lambda)^2 \quad (3)$$

that is $\eta \propto I_p^2$, therefore a parabolic fit of the experimental data allows the determination of n_2 , which is the parameter characterizing the nonlinear optical response of the sample. Worthy of note, Eq. (3) relating the diffraction efficiency to the nonlinear optical response does not depend on the structure of the material therefore can be applied to perfect samples as well as to randomly aligned samples, as in the case here reported.

Data showing the diffraction efficiency as a function of the writing intensity are reported in Fig. 4, in the case of both pump and probe polarized parallel to the incidence plane. The dependence of η on I_p is the one expected and the parabolic fit with the function $\eta = C I_p^2$, gives $C = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ cm}^4/\text{W}^2$, which means $(\pi d n_2 / \lambda)^2 = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ cm}^4/\text{W}^2$ and $n_2 \cong (3 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$, considering an error of 10% on the cell thickness. The dependence of η on the square of the incident intensity, is reported in the inset with a linear fit of the experimental data. The value of the nonlinear refractive index is comparable to the one obtained from the parabolic fit. By averaging the values extracted from different measurements, we find an average nonlinear refractive index $n_2 = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$. The described procedure applied to data obtained with different combinations of the pump and probe polarizations, gave values of n_2 of the same order.

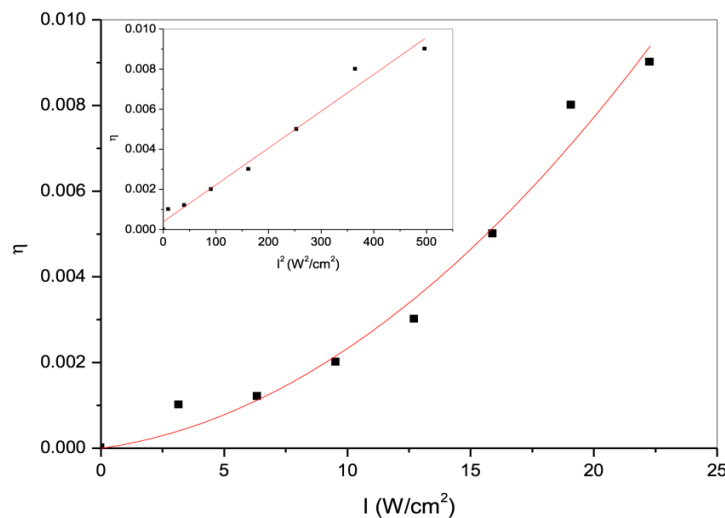


Fig. 4. Diffraction efficiency as a function of the total incident intensity. In the case here reported both pump and probe are polarized parallel to the incidence plane. Similar results have been obtained with different combinations of the polarizations of probe and pump beams. Inset: diffraction efficiency vs I^2 . A linear fit of the data is shown.

The value found for n_2 is six orders of magnitude higher than the maximum value reported so far for DNA samples [16] and is of the order of the Giant Optical Nonlinearity usually observed in thermotropic nematic cells [17]. The absence of a specific coupling of the LC axis with the surfaces is likely to affect the phenomenon producing an increase of the sensitivity, since no competition with prealignment conditions is present.

Within the range in which the system is nematic, we expect n_2 , proportional on the ratio $\Delta n^2/K$ [25], to depend on c_{DNA} only weakly due to the approximate compensation of the concentration dependence of elasticity and optical coupling. Indeed, the elasticity of the LC phase of DNA oligomers is roughly proportional to c_{DNA}^2 [26], while the birefringence of the nematic phase is approximately proportional to c_{DNA} , the nematic order parameter of DNA LC being almost constant over the entire phase.

The decay time τ_{off} can be determined by an exponential fit of the relaxation curves both in pump-probe and in dynamic grating experiments. An example of such fitting is shown in Fig. 5, where the intensity of the first order diffracted beam is plotted as a function of time, $t = 0$ marking the time when the pump is switched off. The fitting yields a decay time $\tau_{\text{off}} = (0.48 \pm 0.04)$ s. Such a slow relaxation confirms the orientational origin of the nonlinear response. Indeed, similar relaxation times are found in thermotropic nematic cells having comparable thickness [25].

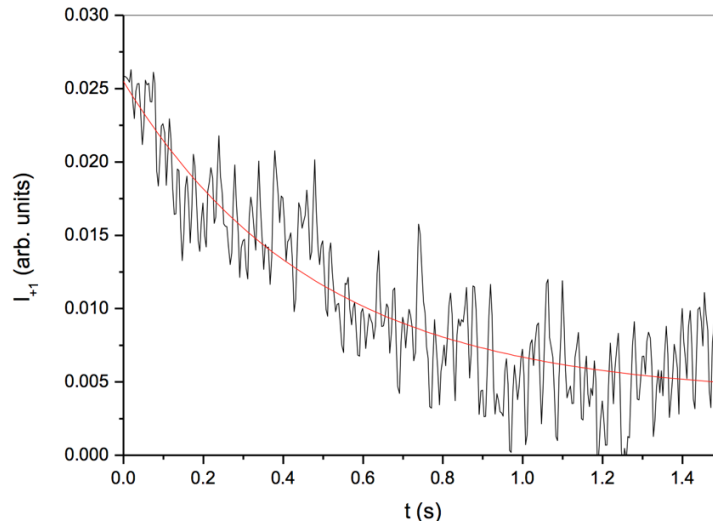


Fig. 5. Intensity of the first order diffracted beam as a function of time. $t = 0$ corresponds to the switching off of the writing beams.

Since the intrinsic birefringence of liquid crystalline DNA is one order of magnitude lower than that of 5CB, the strong nonlinear optical response that we observe indicates that the elastic constants of liquid crystalline DNA must also be significantly smaller than those of conventional thermotropic liquid crystals. This is also suggested by recent measurements on the twist elastic constant of DNA chiral nematics [21]. Moreover, the similarity of the response time of DNA nematics to that of thermotropic nematics indicates similar viscoelastic ratios. Based on this observation, we expect the viscosity of DNA nematics to be significantly lower than that of thermotropics. Overall, DNA nematics appear to have a peculiar combination of dielectric anisotropy, elasticity and viscosity, yielding non-linear optical susceptibility and kinetics similar to those of thermotropic nematics. In other words, despite their much softer structure, DNA nematics could hardly be distinguished from thermotropic nematics through their non-linear optical response alone. This intriguing combination of large response and “ultrasoft” structure makes DNA nematics a rather unique material and indicates that the study of their non-linear optical properties could turn into a powerful tool to investigate the weak DNA-DNA molecular interactions and how these are affected by DNA-binding molecules. Moreover, because of their response similar to thermotropics, it appears conceivable to use DNA liquid crystals for photonic applications based on optical nonlinear properties such as liquid crystal light valves, optical switches or liquid crystal lenses. In particular, in the context of the growing capacities of DNA nanotechnology and of the integration of multiple functions in miniaturized DNA-based devices, the non-linear response could be an important add-on. Indeed, one could envision conjugating optical switches with mechanical or structural functions in DNA-based biocompatible technologies for cell manipulation or drug delivery. Moreover, since a wealth of DNA binding molecules are known and characterized, and since it is known that the DNA LC matrix can act as an

alignment-providing scaffold for such molecules [27], it appears possible to exploit doping to enhance the non-linear effect.

Another potentially interesting feature of the samples under study is the observation of stable gratings under proper experimental conditions. For irradiation times longer than those used for data of Figs. 4 and 5 we observe diffraction gratings stable for several hours. In particular, by exposing the cell to the pump beams for 2 minutes at $I_p = 3 \text{ W/cm}^2$ the observed relaxation time was at least three hours and the diffraction efficiency was $\eta = 0.4\%$.

The origin of the observed memory effect is not clear yet. In thermotropic nematics, analogous long lasting memory effect can be obtained by doping the liquid crystals with a small amount of Methyl Red, an azo dye able to form charge complexes [28]. These charges undergo photo-assisted adsorption and desorption on the cell's substrates and this produces a light-induced change of the anchoring conditions giving rise to the occurrence of a new easy axis.

DNA is negatively charged because of the dissociation of the phosphate groups. This means that each AAT duplex carries up to 24 negative charges, making it very sensitive to surface adsorption of cations. Should an effect like the one in dye-doped thermotropics be present in this case also, memory could be explained in terms of space charge field reminiscent of surface photorefractive effect. This could be of relevance because it would indicate the possibility of optically manipulating the surface coupling of DNA. Further studies in this direction are under consideration.

4. Conclusions

We show for the first time that the ultrasoft DNA lyotropic liquid crystals in the nematic phase exhibit a nonlinear optical response of the same order as the one of conventional thermotropic liquid crystals. This is due to a peculiar balance of a weaker dielectric anisotropy, elasticity and viscosity.

The high nonlinear optical response of the liquid crystalline phase of DNA could interestingly combine with the structural potential of this polymers, to open new possibilities in devising new responsive self-assembled nanostructured fluids. At the same time the non-linear response could emerge as a tool for studying DNA-DNA interactions in concentrated solutions such as those leading to LC phases.

All-optical phase shifter with photovoltaic liquid crystal cell

L. Lucchetti¹, K. Kushnir², F. Ciciulla¹, A. Zaltron³, G. Bettella³, G. Pozza³, C. Sada³, V. Reshetnyak², F. Simoni¹

¹Dipartimento SIMAU, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy

²Physics Faculty, Kyiv National Taras Shevchenko University, Prosp. Glushkova 2, Kyiv, Ukraine

³Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, Università di Padova, via Marzolo 8, Padova, Italy

ABSTRACT

Liquid crystal cells with LiNbO₃:Fe crystals as substrates, are described. The photovoltaic field generated by the substrates is able to reorient the liquid crystal director thus giving rise to a phase shift on the light propagating through the cell, as in liquid crystal light valves. The process does not require the application of an external electric field, thus being potentially useful for applications requiring a high degree of compactness. A detailed characterization of several cells based on lithium niobate crystals with different iron concentration has been carried out. The correlation between the LiNbO₃:Fe characteristics and the liquid crystal reorientation is also discussed.

Keywords: liquid crystals, lithium niobate, optical reorientation, optofluidics

1. INTRODUCTION

The light control of fluid matter that leads to realization of optofluidic devices holds great promise of providing highly innovative methods for sensing devices related to a wide range of applications such as biomedical analysis, pollution detection and security [1]. The interest concerns the lab-on-chip technology: dealing with miniature systems for analyzing and sorting particles and cells. For this reason, it becomes very important to develop any possible active or passive optical device based on a proper material suitable for a microfluidics platform and to investigate the capabilities of different materials to be used as supporting substrates for this technology.

Besides the more popular Polydimethylsiloxane (PDMS), recently, lithium niobate (LiNbO₃) has also been proposed to obtain optical sensing in an optofluidic platform [2]. In particular, the photovoltaic effect of this material has been successfully used to manipulate particles and actuate droplets inside a microfluidic device realized on an iron-doped lithium niobate (LiNbO₃:Fe) substrate [3,4].

In LiNbO₃:Fe crystals the photovoltaic effect is significantly enhanced due to the presence of two valence states of the iron dopant: Fe²⁺ (donor ions) and Fe³⁺ (acceptor ions). Such an effect consists in the appearance of a photoinduced current generated upon illumination according to the scheme: $Fe^{2+} + h\nu \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$. The subsequent charge distribution which takes place inside the crystal gives rise to an electric field with saturation values that can reach 10⁵ V/cm, depending on iron concentration and on the reduction degree R ($R = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$) of the material [5]. Such an electric field is referred to as photovoltaic field.

We have recently reported on novel liquid crystal cells realized using two z-cut LiNbO₃:Fe crystals as substrates [6]. In these samples the charge distributions caused by the photoinduced current in each substrate give rise to a field between the two substrates. Such an optically-generated electric field is expected to induce a rotation of the liquid crystal (LC) director with a consequent phase shift of the propagating light. Due to the absence of electric contacts for the application of the external electric field, the proposed effect could be useful for several applications. For instance in the realization of Optically Addressed compact Spatial Light Modulators, Liquid Crystal Light Valves or for optical devices to be integrated in very small platforms such as those used in microfluidic systems.

We should mention that a similar kind of cell has been proposed by D.R. Evans et al. in 2006 [7]. In that paper the onset of the photovoltaic effect was reported and authors discussed the transmission properties of such a cell as due to a superposition between the photovoltaic effect and the two beam coupling originated by the photorefractive properties of the crystals. However data concerning the phase shift induced on the liquid crystalline material were not reported.

Here we show that by using an LC cell made by z-cut LiNbO₃:Fe substrates and a single unfocused pump beam for homogeneous illumination, a light-induced control of the phase shift can be easily achieved in a time range of a few seconds, corresponding to an induced optical anisotropy Δn close to 0.2, making negligible any contribution originated by photorefractive nonlinearities of the LiNbO₃:Fe crystals. A detailed analysis of cells performances as a function of the substrate properties has been carried out, aimed at establishing a method to optimize the induced phase shift.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The LC cells we propose were assembled by using two z-cut LiNbO₃:Fe thin crystals as substrates. The crystals were obtained by a boule of lithium niobate doped with iron grown at the University of Padua by using the Czochralski technique. The growth direction was along the z axis (that corresponds to the c-axis) of the material, with a pulling rate of 2 mm/h. After the growth, the LiNbO₃:Fe boule was poled in air atmosphere at 1200°C in order to obtain a single domain crystal. By means of High Resolution X-Ray Diffraction measurements the crystalline quality of the material was checked to be compatible with commercial crystals and the boule was oriented along the three main crystallographic axes. The main faces of the samples are perpendicular to the z-axis, so that it is possible to exploit the photoinduced current and the consequent charge accumulation which arises along this axis under illumination. In as grown crystals the iron dopant is mainly in its 3+ valence state. To increase the concentration of Fe²⁺ some samples underwent a thermal treatment at 500°C in a gas mixture of Ar (98%) + H₂ (2%), thus promoting the incorporation of electrons in the material and consequently the reduction of Fe³⁺ ions into Fe²⁺. Several crystals with different iron molar content and different reduction degree have been used, as reported in Table I.

The photovoltaic field in each crystal has been evaluated by performing direct measurements of the photovoltaic current density j_{ph} which arises along the z-axis, under pump illumination. Measurements have been performed by a picoamperometer (HP 4140B) during irradiation with the green line of an Ar⁺ laser ($\lambda = 514$ nm) at normal incidence. Pump power has been varied in the range (100 – 350) mW and the photocurrent values have been acquired after 30 s.

Before using them for assembling liquid crystal cells, LiNbO₃:Fe crystals were functionalized with a bath of sulfuric acid and hydrogen peroxide. This makes the crystals surfaces hydrophilic thus allowing the coating with Poly-vinyl-alcohol, the usual surfactant used to obtain planar LC cells. Then each couple of crystals were rubbed with a cotton tissue, in order to obtain planar alignment of the LC molecules. Cell thickness, controlled by Mylar spacers and measured by means of spectroscopic techniques, had an average value of (18 ± 5) μm . The liquid crystal used to fill the LiNbO₃:Fe – based cells was the nematic pentylcyanobiphenil 5CB (from Nematel) inserted in the cell by capillarity. The good planar alignment of the final samples was checked under polarizing optical microscope.

Cells were irradiated by the same beam used for the photocurrent measurements, impinging again at normal incidence. This pump beam was linearly polarized parallel to the cell rubbing direction. In this configuration light propagates along the c-axis of both LiNbO₃:Fe crystals and it does not undergo any phase shift due to the crystals birefringence. Pump power was fixed at 177 mW and the diameter of the beam on the sample was 1.5 mm. Exposure time varied between (10 and 60) s depending on the time needed by the LC cells to reach the homeotropic configuration, as it will be explained later on in this report.

It is worth remarking that the temperature rise in LiNbO₃:Fe crystals is expected to be very low in the used experimental conditions. This is due to the low reduction degree of the used substrates, never exceeding 1.5 and being generally much lower than this value. Temperature increase of some tenths of °K has been observed for reduction degrees one or two orders of magnitude higher and for irradiation times on the order of several minutes.

As mentioned, the photovoltaic fields induced by the pump beam on the LiNbO₃:Fe substrates, give rise on their turn to an electric field in the region filled by the liquid crystal, which produces a smooth transition from planar to homeotropic configuration. The resulting phase shift of the light propagating through the cell can be measured by a pump-probe technique [8].

The probe beam comes from a low power He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm), counter propagating with respect to the green pump beam and linearly polarized at 45° with respect to the cell rubbing direction. This beam is focused on the sample at the center of the pump spot. The probe light transmitted by the sample is divided by a polarizing beam splitter into two beams: one polarized parallel (I_{\parallel}) the other perpendicular (I_{\perp}) to the first polarizer placed before the sample.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Figure 1 shows the typical behavior of the induced photocurrent vs the pump power, for two different $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ couples of crystals.

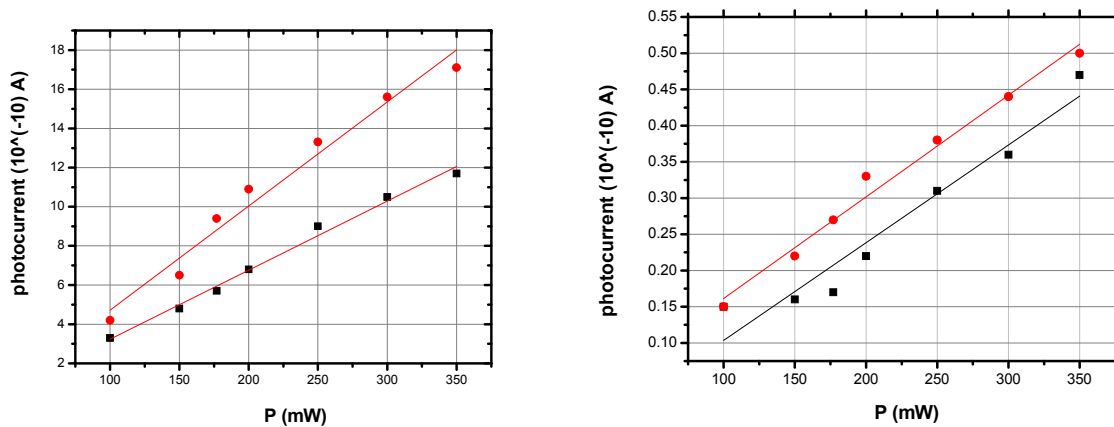


Figure 1. Photocurrent vs pump power P for the couples #5 (a) and # 2 (b). See Table I for crystals classification.

The photovoltaic current density is proportional to the concentration of filled traps $[\text{Fe}^{2+}]$ and to the light intensity I , in agreement with the following relation [5]:

$$j_{ph} = \beta^* [\text{Fe}^{2+}] I \quad (1)$$

where β^* is the specific bulk photovoltaic constant. Therefore, by measuring j_{ph} as a function of I for each crystal it is possible to derive the corresponding value of Fe^{2+} ions concentration by means of a linear fit of the obtained curves (solid lines in fig. 1).

The amount of Fe^{3+} present in each sample can then be calculated by the total dopant concentration. Finally, the reduction degree of the material R , i.e. the ratio $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, can be evaluated, thus allowing to estimate the photoconductivity σ_{ph} and consequently the photovoltaic field E by means of the following equations:

$$\sigma_{ph} = \alpha I [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] \quad (2.a)$$

$$E = j_{ph}/\sigma_{ph} \quad (2.b)$$

where α is the specific conductivity of the material. It is important to note that both β^* and α depend on the iron concentration in each crystal. Therefore the correct values of both the specific conductivity and the bulk photovoltaic constants to be used in our analysis have been derived taking into account the iron concentration in each investigated sample [9].

Data for all the tested couples of crystals are collected in Table I.

#	C _{Fe}	R	i (*10 ⁻¹⁰ A)	E (10 ⁶ V/m)
1	0%	< 0.001	0.06 – 0.30	0.002 ± 0.001
2	0.002%	1.5	0.15 – 0.48	0.009 ± 0.001
3	0.01%	0.01	0.17 – 0.46	1.6 ± 0.4
4	0.05%	0.02	1.75 – 5.35	6.2 ± 0.4
5	0.1%	0.03	4.28 – 26.00	10.1 ± 0.8
6	1%	0.004	7.50 – 31.31	0.4 ± 0.1

Table I. List of tested LiNbO₃:Fe crystals. Iron molar concentration (C_{Fe}), reduction degree (R), measured photocurrent (i) and calculated photovoltaic field in saturation (E), are reported.

Once the photovoltaic field has been evaluated, LiNbO₃:Fe crystals have been assembled to obtain planar liquid crystal cells, as described in section 2.

The phase shift $\Delta\varphi$ induced in the probe light transmitted by the cells, which is a signature of liquid crystal reorientation, has been determined from the ratio between the intensities I_{\perp} and I_{\parallel} of the two beams into which the transmitted probe beam is divided, according to the expressions [8]:

$$\Delta\varphi = N\pi + 2 \tan^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}} \quad \text{if } N = 0, 2, 4, \dots \quad (3 \text{ a})$$

$$\Delta\varphi = (N + 1)\pi + 2 \tan^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}} \quad \text{if } N = 1, 3, 5, \dots \quad (3 \text{ b})$$

where the integer N is the number of extrema (maxima and minima) in the curves I_{\perp} and I_{\parallel} .

A typical example of the obtained curves is reported in fig. 2, showing the two transmitted probe signals as a function of the exposure time, for a liquid crystal cell assembled using the couple of LiNbO₃:Fe crystals indicated as # 5 in Table I.

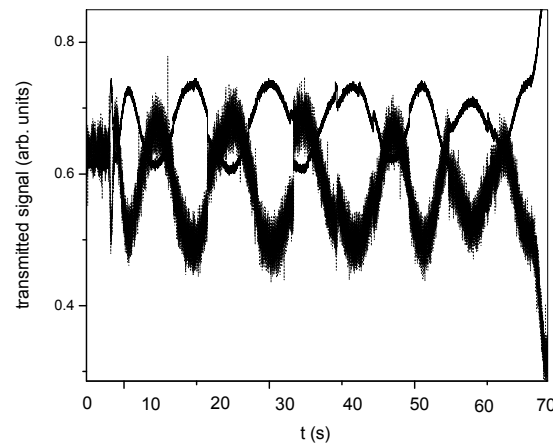


Figure 2. Transmitted probe light polarized parallel (solid line) and orthogonal (dashed line), to the probe beam incident on the cell.

The signals show the typical oscillations observed when a planar sample, in the same geometry as the one used in the experiment, is exposed to an increasing voltage, where each additional peak corresponds to an increase of π of the phase shift between the two waves. The final situation corresponds to almost uniform director alignment perpendicular to the substrates, thus allowing

transmission of the signal parallel to the incoming polarization. We remark that the curves cannot be as symmetric and “clean” as those obtained in the classical measurement of the phase shift in a liquid crystal conventional cell, where the transmitted signal is detected versus the externally applied voltage. Here the transmitted signal is detected as a function of the exposure time and the shape of the oscillations is affected by the relationship between this parameter and the photovoltaic voltage across the cell. Also the weak contrast between the two signals can be reasonably ascribed to the same reason.

Measurements similar to those reported in fig. 2 have been carried out both on “ordinary” cells assembled with glass substrates and on empty cells made only by the two crystal substrates. In both cases, the resulting signals were flat ruling out any contribution from the direct effect of light on the LC and demonstrating that any nonlinear response originated by photorefraction occurring inside the lithium-niobate is negligible in the used time scale.

Figure 3 reports the phase shift calculated from data of fig. 2, according to equation (3). Note that data reported in fig. 2 are related to one of the cells giving the best results in terms of obtained phase shift.

It is remarkable that the phase shift reported in fig. 3 is very similar to that typical of liquid crystal light valves, obtained by associating a nematic liquid crystal layer with a photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) crystal [10]. In such systems liquid crystals are used for their large birefringence, whereas the BSO is used for its large photoconductivity and transparency in the visible range. However, an external voltage is required for the device operation. On the contrary, the cells we are describing in this work operate on the basis of an optically - induced electric field, which makes them promising as optically addressed devices and useful in case of the need of a high degree of integration.

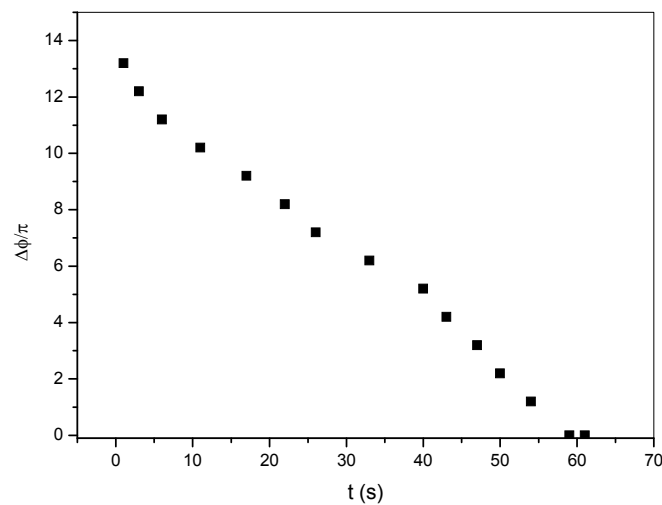


Figure 3. Induced phase shift as a function of the exposure time.

It is known that the induced phase shift is related to the induced optical anisotropy Δn through the relation [11] $\Delta\phi = (2\pi\lambda)d\Delta n$, being λ the wavelength of the light propagating through the cell and experiencing the phase shift ($\lambda = 633$ nm in this case) and d the cell thickness. Data of fig. 3 give a maximum index modulation $\Delta n_{\max} \cong 0.19$, which is on one side the maximum modulation obtainable with 5CB, and on the other is higher than the one achievable with a photorefractive crystal [5,12], thus confirming the main role played by liquid crystal director reorientation induced by the photovoltaic field.

The reported results clearly show that the proposed cell configuration allows the generation of an optically-induced electric field able to reorient the liquid crystal director. Such a reorientation gives rise to pretty high values of the light-induced phase shift, which could

pave the way to a number of interesting applications. For instance, the described systems can be used to realize all-optical devices to be integrated in platforms exploiting lithium niobate as a substrate for optofluidic circuits.

The relationship between the photovoltaic field created in the two substrates and the phase shift induced by the liquid crystal reorientation is shown in Table II.

#	C_{Fe}	E ($\ast 10^6$ V/m)	$\Delta\phi$
1	0%	0.002 ± 0.001	0
2	0.002%	0.009 ± 0.001	0
3	0.01%	1.6 ± 0.4	1.3π
4	0.05%	6.2 ± 0.4	1.4π
5	0.1%	10.1 ± 0.8	13.2π
6	1%	0.4 ± 0.1	5.2π

Table II. List of tested $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ crystals. Iron molar concentration (C_{Fe}), calculated photovoltaic field at saturation (E) and measured maximum induced phase shift ($\Delta\phi$).

As a general trend, the maximum phase shift is higher when the photovoltaic field generated in the substrates is higher, at least up to 0.1% mol. For higher dopant concentration other phenomena occurs during the photorefractive process, as for instance hopping of electrons between Fe ions, thus leading to a decrease of the maximum photovoltaic field which can be reached inside the material [9]. The electric field required to get the same phase retardation by applying an external voltage to a LC cell of the same thickness of those described here, might be calculated by minimizing the total free energy density of the liquid crystal in order to find the director distribution $n = n(z)$ and deriving an expression of $\Delta\phi$ as a function of the field. Work is in progress in this direction. On the other hand, the electric field present in the region filled by the liquid crystal can be roughly evaluated starting from the values of the photovoltaic field, taking into account the different dielectric constants of $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ and 5CB and supposing a surface charge density constant over the whole irradiated area of the $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ substrates. In this way one obtains pretty high values. However, it is necessary to highlight that these values correspond to the saturation condition for the photovoltaic field. It is known that such a field increases with time by following an exponential law whose time constant τ can be evaluated for each of the two $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ substrates, once the reduction degree of the crystal and the intensity of the impinging pump beam are known [5]. In our experimental conditions, τ is in the range (0.3 – 125) s, which means that the saturation value can in principle be reached during light irradiation (it is worth noting that the smallest value of τ corresponds to the highest value of R , i.e. to samples # 2 that, having also the smallest iron content, gives rise to a pretty small voltage even in saturation). However, we should take into account that, due to iron doping, the absorption coefficient of $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ in the green part of the spectrum is quite high, so the amount of light reaching the second substrate (the one which is not directly irradiated by the pump beam) is much lower than the one impinging on the cell (also reflection can play a role in this). This means that τ can be much longer than that calculated for single crystals so it is likely that the photovoltaic field in the substrates does not reach the saturation values reported in Table II.

Work is in progress both in the direction of calculating the effective electric field present in the region filled by the LC and in that of using the proposed systems for applicative purposes.

5. CONCLUSIONS

In conclusion, we reported the light-induced control of the optical phase shift by liquid crystal cells made with $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ crystals as substrates. We presented a detailed analysis of several cells assembled with photovoltaic substrates with different iron content and we have shown that a phase shift higher than 13π can be obtained due to liquid crystal reorientation driven by the photovoltaic electric field originated in the substrates.

This value of the maximum phase shift makes the reported results promising for realization of all-optical devices to be integrated in platforms exploiting lithium niobate as a substrate for optofluidic circuits.

6. REFERENCES

- [1] Psaltis, D., Quake, R.S. and Yang, C., "Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics" *Nature* **442**, 381 (2006).
- [2] Bettella, G., Pozza, G., Zaltron, A., Ciampolillo, M.V., Argiolas, N., Sada, C., Chauvet, M. and Guichardaz, B., "Integrated opto-microfluidics platforms in lithium niobate crystals for sensing applications" *Proc. SPIE* **9365**, 36517 (2015).
- [3] Esseling, M., Zaltron, A., Horn, W. and Denz, C., "Optofluidic droplet router" *Laser Photon. Rev.* **9**, 98 (2015).
- [4] Esseling, M., Zaltron, A., Argiolas, N., Nava, G., Imbrock, J., Cristiani, I., Sada, C. and Denz, C., "Highly reduced iron-doped lithium niobate for optoelectronic tweezers" *Appl. Phys. B* **113**, 191 (2013).
- [5] Volk, T. and Wohlecke, M., [Lithium Niobate], Springer Series in Material Science (Springer, 2009), p. 51.
- [6] Lucchetti, L., Kushnir, K., Zaltron, A., Simoni, F., "Light controlled phase shifter for optofluidics" *Opt. Lett.*, **41**, 335 (2016).
- [7] Carns, J.L., Cook, G., Saleh, M.A., Serak, S.V., Tabiryan, N and Evans, D.R., "Self activated liquid crystal cells with photovoltaic substrates" *Opt. Lett.* **31**, 993 (2006).
- [8] Wu, S.T., Efron, U. and Hess, L.D., "Birefringence measurements of liquid crystals" *Appl. Opt.* **23**, 3912 (1984).
- [9] Peithmann, K., Wiebrock, A., Buse, K., "Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared" *Appl. Phys. B* **68**, 777 (1999).
- [10] Bortolozzo, U., Residori, S., Huignard, J.P., "Adaptive Holography in Liquid Crystal Light-Valves" *Materials*, **5**, 1546 (2012).
- [11] Simoni, F. [Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals], World Scientific, Singapore, 1997.
- [12] Glass, A.M., von der Linde, D. and Negran, T.J., "High voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃" *Appl. Phys. Lett.* **25**, 233 (1974).