

Candidato: Gioele Consani, gioele.consani@stud.unifi.it

Titolo della tesi: *Realizzazione e caratterizzazione ottica di strutture a cristallo fotonico basate sulla cellulosa*

Relatore: Prof.ssa Silvia Vignolini, sv319@cam.ac.uk

Correlatore: Prof.ssa Anna Vinattieri, vinattieri@fi.infn.it

In natura la colorazione delle piante e degli animali non sempre nasce da pigmenti, ma in molti casi deriva da specifiche e peculiari organizzazioni di materiali dielettrici ben riconducibili a strutture fotoniche. Al contrario dei colori prodotti da pigmenti, che sono il risultato dell'assorbimento selettivo in frequenza di luce da parte delle molecole del pigmento, tali *colori strutturali* nascono dall'interferenza costruttiva di luce di un determinato colore prodotta dall'organizzazione di materiali dielettrici su una scala spaziale confrontabile con le lunghezze d'onda della luce visibile. Una delle strategie sviluppate da piante e animali per produrre colori strutturali consiste nell'assemblare i due polisaccaridi *cellulosa* e *chitina* in strutture elicoidali. In questi sistemi, nanofibrille di chitina o cellulosa lunghe poche centinaia di nanometri risultano organizzate in piani sovrapposti; l'orientamento delle fibrille varia di pochi gradi tra un piano e l'altro producendo una geometria a spirale. Questo tipo di configurazione è caratteristico delle molecole nei *cristalli liquidi colesterici* e produce dicroismo circolare, cioè riflettività selettiva per luce polarizzata circolarmente nello stesso senso della struttura, per lunghezze d'onda nel vuoto nell'intorno di $\bar{n}p$, dove \bar{n} è l'indice medio di rifrazione del cristallo liquido e p è il passo dell'elica, e una forte *attività ottica* (con sfasamenti tra una polarizzazione circolare e l'altra dell'ordine di 10^3 - 10^4 gradi/mm di materiale).

Negli ultimi vent'anni, si è riusciti a riprodurre in laboratorio strutture a cristallo fotonico analoghe a quelle osservate nelle piante utilizzando la stessa cellulosa. In particolare, è stato possibile produrre film colorati e con una struttura chirale evaporando sospensioni acquose di *nanocristalli di cellulosa*, estratti dalle fibre naturali del cotone e della carta tramite idrolisi con acidi forti. La ricerca si è concentrata soprattutto nello sviluppo di strutture con geometria planare, ma i più recenti sviluppi della *soft matter photonics* hanno acceso l'interesse per le proprietà ottiche uniche conseguibili dall'interazione tra i cristalli liquidi e nuove geometrie di confinamento, come quella sferica.

In questa tesi ho caratterizzato otticamente, per mezzo di microscopia ottica in luce polarizzata e spettroscopia, strutture di tipo cristallo liquido colesterico, sia in geometria planare che sferica, da me prodotte a partire da sospensioni di nanocristalli di cellulosa e di *idrossipropil-cellulosa*. In particolare, ho dimostrato la possibilità di modificare la concentrazione delle sospensioni di nanocristalli di cellulosa, senza comprometterne le proprietà di autoassemblaggio nella fase di cristallo liquido, tramite dialisi sfruttando le proprietà igroscopiche dell'ossido di polietilene. Ho inoltre prodotto film solidi colorati evaporando sospensioni di idrossipropil-cellulosa. L'evaporazione di soluzioni acquose di questo derivato della cellulosa produce film che riflettono nell'UV, ma l'aggiunta di un secondo solvente volatile, l'alcol isopropilico, ha provocato un'alterazione della dinamica di evaporazione, rendendo il valore finale di $\bar{n}p$ compatibile con una riflessione nel visibile. Infine, ho utilizzato un setup di *microfluidica* per disperdere sospensioni acquose di nanocristalli di cellulosa in olio e produrre sferette di qualche decina di micron di diametro. Osservando il processo di evaporazione di queste sferette per mezzo di microscopia tra polarizzatori incrociati e confrontando i risultati con modelli numerici basati sul metodo delle *matrici di Mueller* e implementati in ambiente *MATLAB*, ho dimostrato per la prima volta la presenza di un ordine chirale su larga scala all'interno di sferette di queste dimensioni. Le misure di spettrometria non hanno però evidenziato alcuna riflettività selettiva in frequenza al termine dall'evaporazione, ciò a causa di difetti nella struttura prodotti nelle ultime fasi dell'evaporazione. Il perfezionamento di queste strutture potrà portare allo sviluppo di microsferette colorate biocompatibili, con possibili applicazioni per esempio a coloranti alimentari, all'industria dei cosmetici e dei tessuti, oltre che in ambito optoelettronico (p. es. microrisonatori o circuiti totalmente ottici). La morfologia di queste strutture di cellulosa è stata inoltre caratterizzata per mezzo della microscopia elettronica a scansione (SEM) e di fascio ionico focalizzato (FIB).