

УДК 532.612; 539.211; 573.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ ГИДРОФОБНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ РАСТЕНИЙМ.В. Жуков^а^а Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

Методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии изучена микро- и наноструктура лепестков и цветков роз семейства розовых, обладающая явлением сверхгидрофобности, носящим название «эффект лотоса». На поверхности лепестков розы обнаружена квазиупорядоченная корругированная структура, представляющая собой ансамбль пиков сглаженной формы, подобных структуре листьев лотоса. Обнаружено сохранение структуры при обезвоживании лепестка розы (5 дней) путем высушивания на воздухе при нормальных условиях, заметна разница в плотности расположения и форме пиков, которые в случае обезвоженного лепестка розы имели более сглаженную форму. Так, характерное расстояние между пиками структуры для нативного лепестка розы составило 25–30 мкм, средняя высота пика – 8 мкм, ширина пика на полувысоте – около 15 мкм, аппроксимируемая сферой вершина пика имела радиус 2–3 мкм, угол наклона касательной поверхности к оси пика составил около 38–42°. Для обезвоженного лепестка розы характерное расстояние между пиками снижается до 20–25 мкм, средняя высота пика составила 8 мкм, ширина пика на полувысоте – около 18 мкм, аппроксимируемая сферой вершина пика имела радиус около 5–6 мкм, угол наклона касательной поверхности к оси пика составил около 40–50°. На высушенном лепестке была изучена тонкая наноструктура отдельной возвышенности, которая состоит из продольных полос высотой 150–300 нм и шириной 2–3 мкм. При визуализации листьев стебля розы обнаружена ячеистая структура с микропорами и нанометровыми канальцами на поверхности. Произведен анализ шероховатости поверхности на разных участках исследуемых объектов. Шероховатость отдельного пика составила около 650 нм для живого лепестка розы, около 300 нм – для высушенного лепестка розы, шероховатость листа стебля розы составила около 65–70 нм при размерах отсканированных областей 10×10 мкм. Исследования проводились на встроенном оптическом модуле Optem микроскопа Ntegra Aura (NT-MDT, Россия) и сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator LE (NT-SPb, Россия).

Ключевые слова: роза, атомно-силовая микроскопия, сверхгидрофобность, шероховатость, сканирующий зондовый микроскоп.

INVESTIGATION OF MICRO AND NANOSTRUCTURE OF HYDROPHOBIC
PLANTS SURFACEM.V. Zhukov^а^а Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), Saint Petersburg, Russia, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

Micro and nanostructure of petals and flowers of pink rose family having super hydrophobic phenomenon known as "lotus effect" was studied by optical and scanning probe microscopy. Quasi-ordered corrugated structure was found on the surface of the rose petals. It represents the ensemble of smoothed shape peaks like a lotus leaf structure. Structure saving during dehydration of rose petal (for 5 days) by drying in the air under normal conditions was found, the difference is apparent in the density of the arrangement and shape of the peaks, which in case of dehydrated rose petal have a smoother shape. Thus, the typical distance between the structure peaks of the native rose petal was 25-30 mkm, average peak height was 8 mkm, the peak width at half-height was about 15 mkm, peak top approximated by a sphere had a radius of about 2-3 mkm, the slope angle of the surface tangent to the peak axis was about 38-42°. Characteristic distance between the peaks for a dried rose petal is reduced to 20-25 mkm, the average peak height was 8 mkm, the width of the peak at half-height was about 18 mkm, peak top approximated by a sphere had a radius of about 5-6 mkm, the slope angle of the surface tangent to the peak axis was about 40-50°. A thin nanostructure of separate peak was examined on a dried petal, which consists of longitudinal bands of about 150-300 nm in height and about 2-3 mkm in width. While visualizing of rose stem leaves, a cellular structure with micro-pores and nanometer canals on the surface was discovered. The analysis of surface roughness on different parts of investigated objects was held. A single peak roughness was about 650 nm for a living rose petal, 300 nm for dried rose petal, roughness of the rose stem leaf was about 65-70 nm with sizes of scanned areas equal to 10x10 mkm. Studies were conducted on the integrated optical module Optem of Ntegra Aura microscope (NT-MDT, Russia) and on the scanning probe microscope NanoEducator LE (NT-SPb, Russia).

Keywords: rose, atomic force microscopy, super hydrophobics, surface roughness, scanning probe microscope.

Введение

«Эффект лотоса» был открыт еще в 70-х годах XX века немецкими учеными Кристофером Нануйсом и Вильгельмом Бартхлоттом. Этот эффект объяснялся наличием особой наноструктурированной поверхности на листьях лотоса, представляющей собой набор пиков определенной высоты и периода. При контакте капли жидкости с такой структурой пиков образуется повышенное поверхностное натяжение, обусловленное малой площадью контакта капли жидкости с поверхностью [1, 2], за счет чего капля стремится уменьшить поверхность контакта, собираясь в сферическую форму. Математическое объясне-

ние явления «эффекта лотоса» было предложено еще в 1944 г. в виде закона Кассье, представляющего собой расчет зависимости контактного угла капли жидкости от поверхностных энергий на различных межфазных границах [3].

Исследования листа лотоса и подобных структур преимущественно проводятся с помощью методов оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [4, 5]. Между тем особый интерес представляет получение информации о рельефе таких структур и параметрах шероховатости поверхности, что может быть реализовано с высокой точностью и нанометровым разрешением при использовании сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кроме того, представляет интерес исследование иных структур, также обладающих эффектом лотоса, которые можно встретить у одного из самых распространенных цветков – розы. В настоящее время имеется мало работ по высокоточному исследованию структуры лепестков роз, обладающих сверхгидрофобными свойствами, и все они преимущественно основываются на использовании методов СЭМ [6–8].

Настоящая работа обладает высокой актуальностью благодаря возрастающим возможностям имитации природных объектов с представляющими практический интерес капиллярными и иными структурными явлениями, проявляющимися преимущественно на наноразмерном уровне [9]. Так, ведутся работы по созданию материалов со структурной окраской и сверхгидрофобными свойствами при образовании структурированных тонких пленок [10] и сверхадгезионных материалов на основе имитации структуры волосков ящериц семейства геккон [11], по увеличению контактных углов смачивания при облучении [12] и созданию самоочищающихся поверхностей [13] на эффекте лотоса.

Целью данной работы являлось высокоточное изучение и выявление особенностей структуры гидрофобных лепестков и листьев розы методом АСМ, а также анализ полученных наноразмерных структур и шероховатости поверхности.

Экспериментальные данные

Исследования проводились с использованием СЗМ NanoEducator LE (NT-SPb, Россия) [14] в полу-контактной силовой моде с радиусом закругления вершины W зонда 20–50 нм. Разрешающая способность метода АСМ зависит от размеров кончика зонда, чувствительности пьезокерамики и параметров аппаратуры. В качестве оптического микроскопа использовался встроенный оптический модуль Optem СЗМ Ntegra Aura (NT-MDT, Россия) [15]. Образцом являлась роза семейства розовых [16], при исследовании использовались необработанные (нативные) и обезвоженные (5 дней) путем высушивания при нормальных условиях лепестки розы, а также нативные листья стебля розы.

На рис. 1, а, представлен общий вид лепестка розы с навешенной на него каплей жидкости (дистиллированной вода). Виден эффект собирания капли жидкости в сферическую форму (рис. 1, б). Диаметр навешиваемой капли составляет не более 3–4 мм. Явление наблюдается как на нативном, так и на обезвоженном лепестке розы. На рис. 1, в, представлено оптическое изображение поверхности лепестка розы, на котором виден ансамбль квазиупорядоченной корругированной структуры (КС), т.е. структуры, состоящей из набора пиков гауссовой формы, что было обнаружено при сканировании рельефа структуры методом АСМ.

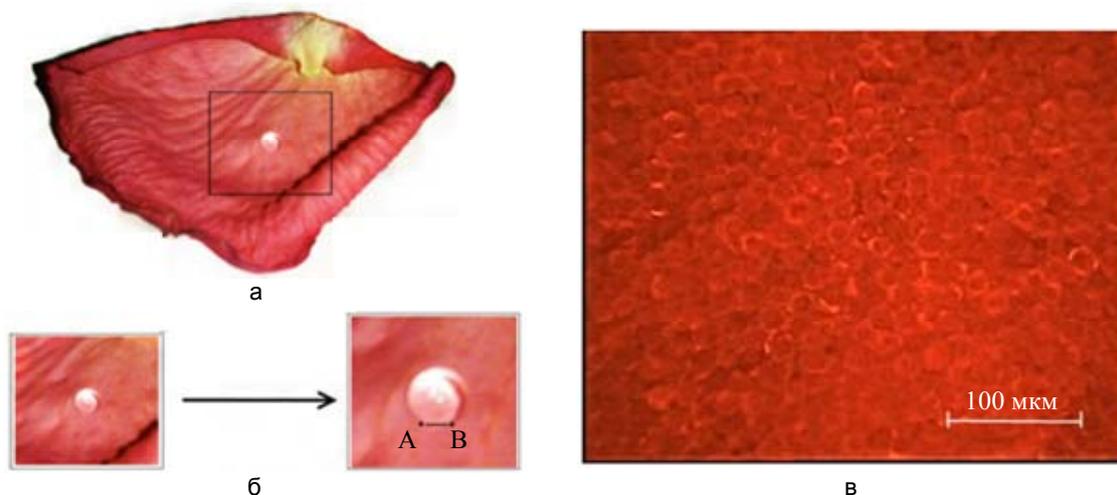


Рис. 1. Общий вид лепестка розы с каплей дистиллированной воды (а), увеличенный участок изображения сферической капли жидкости и лепестка розы с контактной областью взаимодействия АВ (б) и оптическое изображение поверхности лепестка розы (в)

На рис. 2, 3 представлены полученные АСМ-изображения поверхности лепестков розы до и после обезвоживания. На АСМ-изображениях светлые области соответствуют более высоким точкам, а темные –

более низким точкам относительно среднего уровня, равного половине максимального перепада высот исследуемой области. Следует отметить, что структура сохраняется после обезвоживания и представляет собой набор повторяющихся пиков сглаженной формы с характерным расстоянием между пиками 25–30 мкм для нативного лепестка и 20–25 мкм для предварительно обезвоженного лепестка розы.

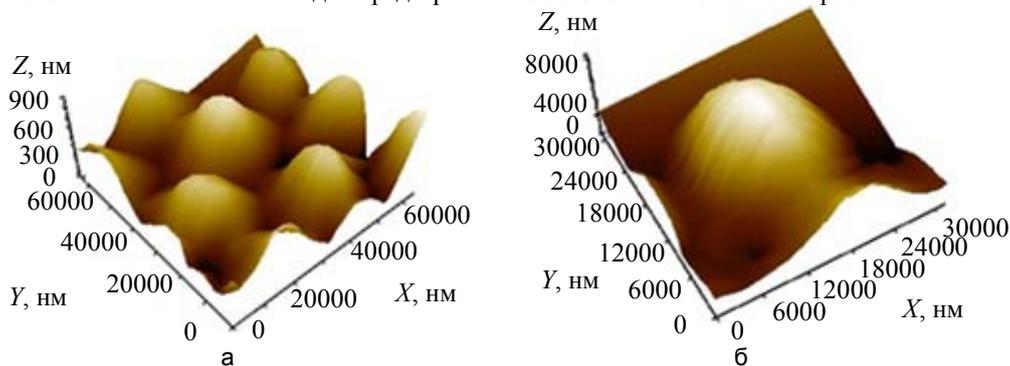


Рис. 2. Характерные АСМ-изображения отдельных участков поверхности нативного лепестка розы в 3D-отображении: обзорное изображение КС (а) и отдельный пик сглаженной формы (б)

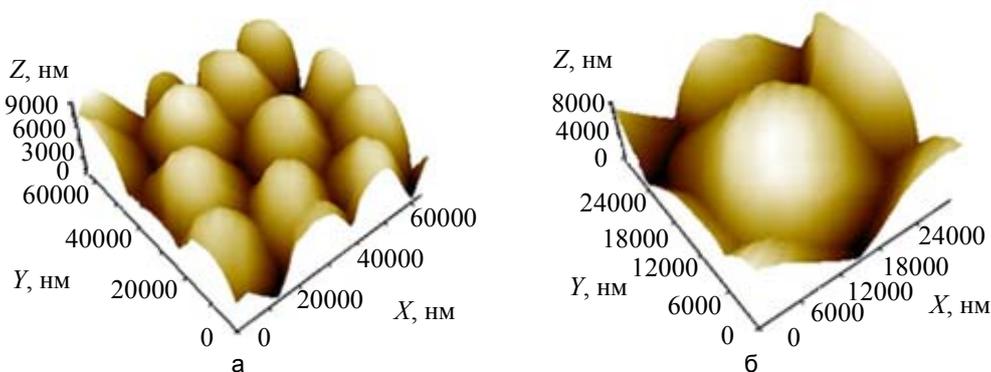


Рис. 3. Характерные АСМ-изображения отдельных участков поверхности обезвоженного лепестка розы в 3D-отображении: обзорное изображение КС (а) и отдельный пик сглаженной формы (б)

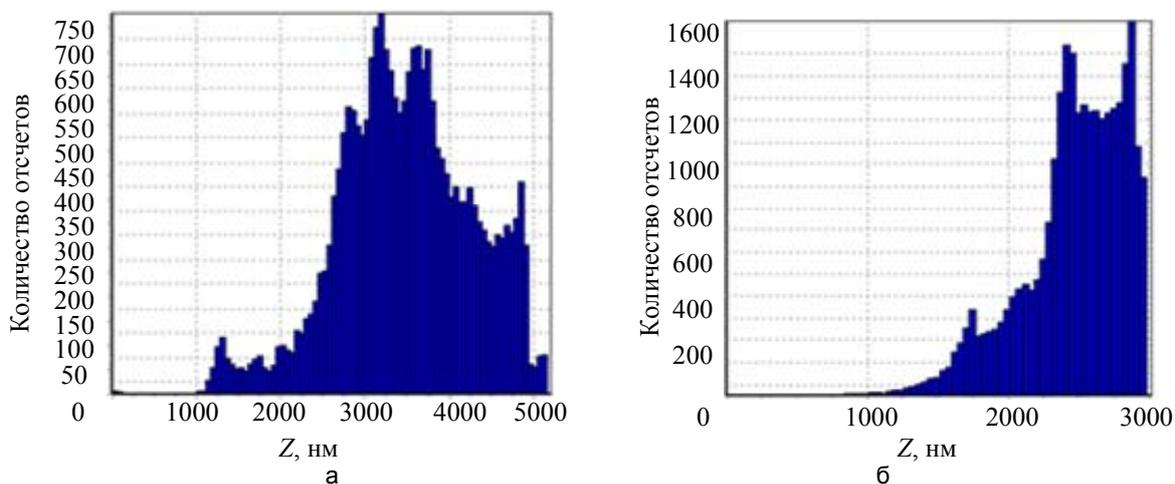


Рис. 4. Гистограммы шероховатости центральной области поверхности одной возвышенности на площади $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ лепестка живой (а) и высушенной (б) розы

При исследовании шероховатости поверхности было выявлено, что на обзорных изображениях размером 60 мкм шероховатость Ra составляет около 2050–2100 нм как для живого, так и для обезвоженных образцов, на областях 20–30 мкм – около 1700–1900 нм. На центральной области возвышенности на размерах $10 \times 10 \text{ мкм}$ значения шероховатости различаются и составляют для нативного лепестка значения около 600–650 нм, для обезвоженного – около 300 нм (рис. 4). При этом следует отметить, что диапазон наиболее вероятных значений перепадов высот одинаков в обоих случаях и составляет около 3 мкм, отличие состоит в уровне и распределении высот на гистограммах.

Кроме исследования лепестка розы, было проведено изучение структуры и шероховатости поверхности нативного листа стебля розы. На поверхности листа розы КС не наблюдалось, а имели место

микрочайки (рис. 5, б), на поверхности которых при использовании метода АСМ удалось зафиксировать наличие микропористых образований и наноразмерных канальцев (рис. 6, б), предположительно отвечающих за питание цветка влагой.

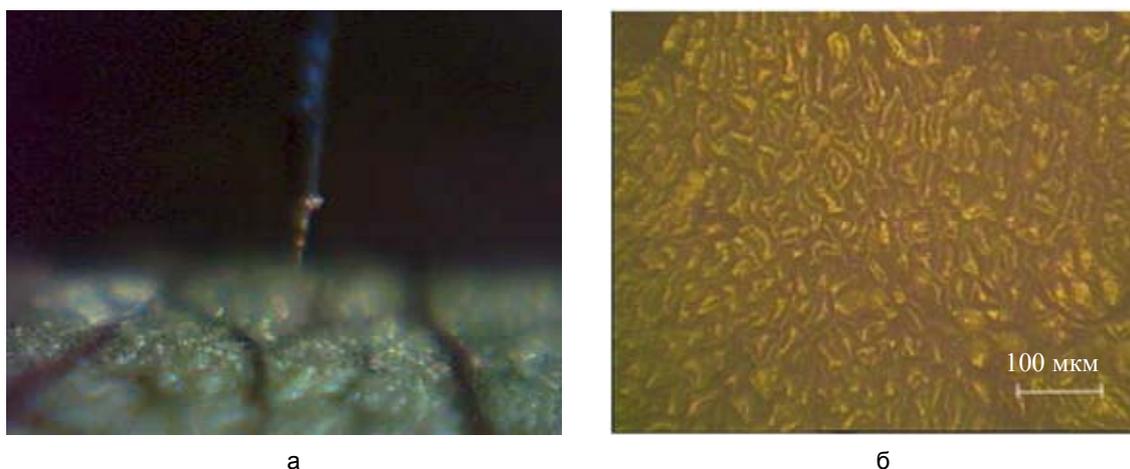


Рис. 5. Обзорный вид листка стебля розы с W зондом (а) и увеличенное оптическое изображение поверхности листа розы с микрочайистой структурой (б)

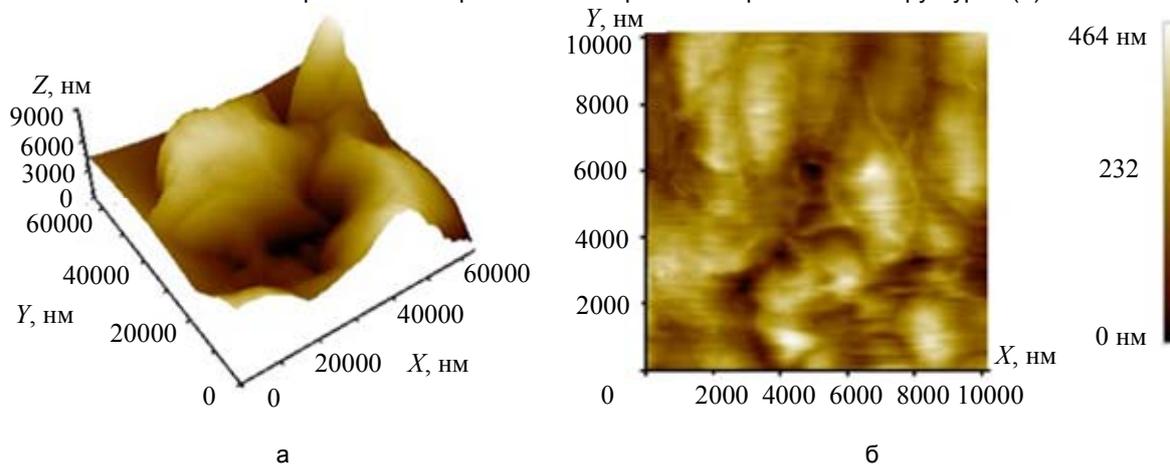


Рис. 6. АСМ-изображения: обзорное изображение поверхности микрочаек листа стебля розы (а) в 3D- и увеличенная область поверхности отдельной микрочайки с микропорами и канальцами (б) в 2D-отображении

При исследовании перепадов высот полученного рельефа АСМ-изображений было обнаружено, что шероховатость Ra поверхности листа стебля розы для области микрочаек размером 60 мкм составляет около 1300 нм, для увеличенной области отдельной микрочайки размером 20 мкм – около 90–100 нм, для области размером 10 мкм – около 65–70 нм.

Расчет средней арифметической шероховатости Ra , основанный на вычислении средних перепадов высот на поверхности заданного размера [17], проводился с помощью специализированной программы обработки получаемых изображений, входящей в обеспечение прибора.

Обсуждение результатов

Метод АСМ позволяет исследовать характер перепадов высот и рельеф структуры с высоким пространственным разрешением, что невозможно реализовать при традиционно используемых методах оптической и сканирующей электронной микроскопии. Оптическая микроскопия не позволяет получать информацию о рельефе и шероховатости исследуемых образцов и обладает низким пространственным разрешением, тогда как методы СЭМ предполагают обязательное высушивание образцов и напыление проводящего материала, в результате чего нарушается структура и параметры изучаемой структуры. Ниже представлены параметры, которые можно получить, используя метод АСМ для визуализации нативных и обезвоженных лепестков и цветков роз.

При исследовании нативного лепестка розы были получены отдельные возвышенности с шириной около 26 мкм, высотой около 8 мкм и углом наклона касательной поверхности к оси пика около 38–42° (рис. 7). На обезвоженном лепестке розы параметры оказались схожими: ширина около 30 мкм, высота около 8 мкм, угол наклона касательной поверхности к оси пика около 40–50° (рис. 8). Разница

заметна в плотности расположения возвышенностей (рис. 2, 3) и форме пика, который для высушенного лепестка имеет более пологую, округленную форму. Так, аппроксимируемый сферой радиус вершины пика для нативного лепестка составил около 2–3 мкм, ширина пика на полувысоте – около 15 мкм, тогда как для обезвоженного лепестка значения составили около 5–6 мкм и 18 мкм соответственно. Это явление может быть связано со сжатием структуры лепестка растения при высушивании, в результате чего происходит усадка структуры. Напротив, на нативном, живом лепестке розы, богатом влагой, происходит набухание структуры, за счет чего размеры КС увеличиваются.

Однако на обезвоженной розе достигается лучший контраст и латеральное разрешение изображения, при котором четко видна структура отдельной возвышенности, что может быть связано с отсутствием слоя воды на поверхности лепестка розы, негативно влияющего на процесс сканирования. За счет повышения качества изображения на обезвоженном лепестке была изучена тонкая наноструктура отдельной возвышенности, которая состоит из продольных полос высотой около 150–300 нм и шириной 2–3 мкм (рис. 9).

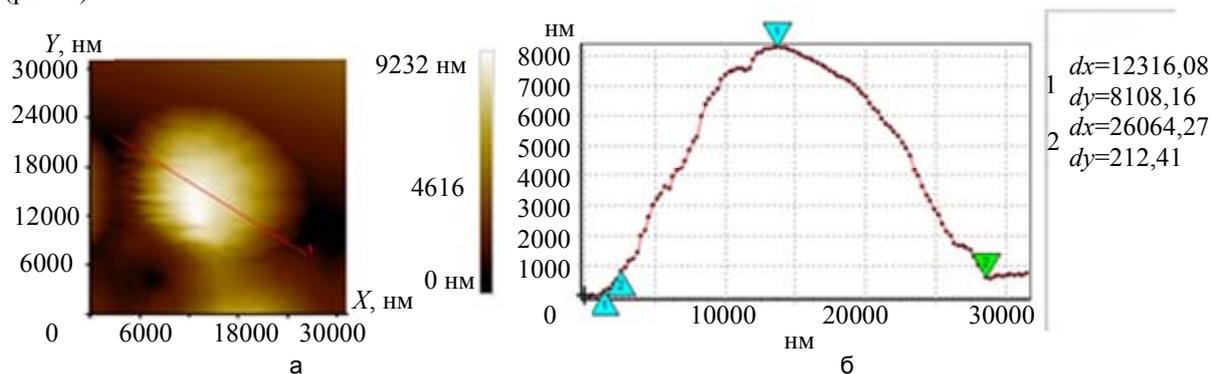


Рис. 7. Характерное АСМ-изображение поверхности отдельной возвышенности нативного лепестка розы (а) и сечение возвышенности (б). Метки обозначают крайние положения для измерения приращений по осям x и y

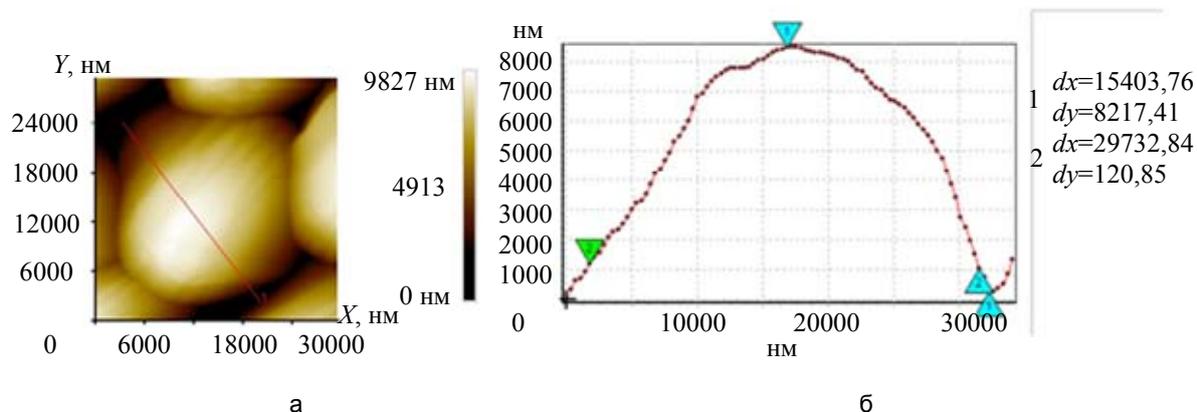


Рис. 8. Характерное АСМ-изображение поверхности отдельной возвышенности обезвоженного лепестка розы (а) и сечение возвышенности (б)

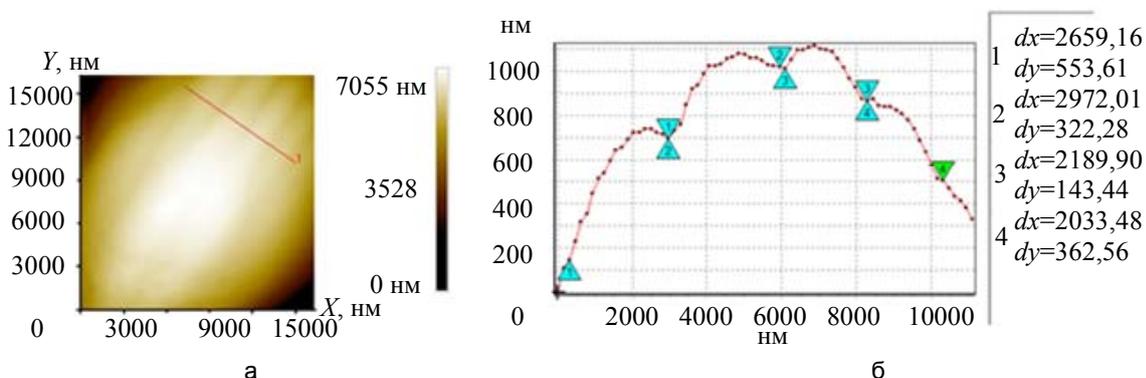


Рис. 9. Увеличенное АСМ-изображение центральной части отдельной возвышенности обезвоженного лепестка розы (а) и сечение тонкой структуры возвышенности (б)

При исследовании листа стебля розы были обнаружены микропоры и каналцы на поверхности отдельных микроячеек (рис. 6, б). Размеры отдельных микропор составили около 1–2 мкм в диаметре и до 200–250 нм в глубину (рис. 10). Размеры каналцев составили соответственно около 140–150 нм в ширину и 12–15 нм в высоту.

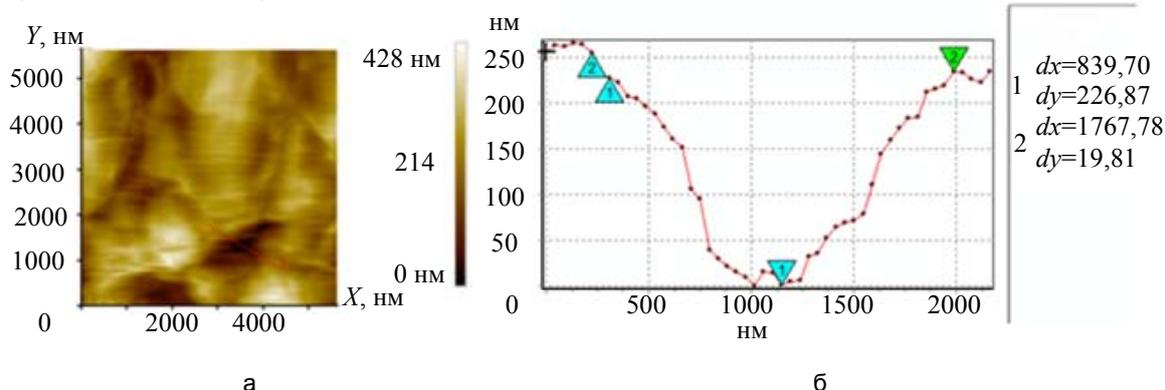


Рис. 10. Характерное АСМ-изображение поверхности отдельной микроячейки листа стебля розы (а) и сечение одной микропоры (б)

Таким образом, методом АСМ были исследованы структура и особенности рельефа сверхгидрофобных лепестков и листьев стебля розы с высокой точностью на наноразмерном уровне, а также получены данные о перепадах высот и общей шероховатости образцов, что невозможно реализовать при использовании иных методов диагностики поверхности, таких как оптическая микроскопия и СЭМ.

Заключение

Показана возможность высокоточного исследования структуры и параметров сверхгидрофобных поверхностей нативных и обезвоженных лепестков роз, а также структуры листьев стебля розы с нанометровым разрешением и анализом перепадов высот методом атомно-силовой микроскопии.

Выявлены особенности поверхности и изменение структуры при обезвоживании лепестков роз. Изучена периодическая структура возвышенностей с определением периода, перепадов высот и параметров отдельных пиков структуры. Проведено исследование структуры листьев стебля розы с выявлением параметров найденных микропор и наноразмерных каналов на поверхности отдельных микроячеек листа. На основании выполненных исследований проанализированы гистограммы перепадов высот и получены значения средней шероховатости структур лепестка и листа розы.

Таким образом, показано, что метод АСМ позволяет визуализировать микро- и наноструктуру гидрофобных поверхностей растений. Обнаружено, что обезвоженные структуры имеют более сглаженный характер, что обеспечивает высокий контраст и пространственное разрешение при визуализации тонкой структуры. Данные, полученные в результате проведенных исследований, могут быть полезны для создания адекватной теории, связывающей строение лепестков и листьев растений с явлением сверхгидрофобности.

References

1. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, vol. 202, no. 1, pp. 1–8. doi: 10.1007/s004250050096
2. Fürstner R., Barthlott W., Neinhuis C., Walzel P. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 3, pp. 956–961. doi: 10.1021/la0401011
3. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, vol. 40, pp. 546–551.
4. Ensikat H.J., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C., Barthlott W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 152–161. doi: 10.3762/bjnano.2.19
5. Fürstner R., Neinhuis C., Barthlott W., Walzel P. Der Lotus-effekt: Künstliche selbstreinigende oberflächen nach biologischen Vorbild. *Chemie Ingenieur Technik*, 2000, vol. 72, no. 9, pp. 972–973.
6. Carnegie Mellon University. Carnegie Mellon art student creates rose petal installation inspired by science. Available at: http://www.cmu.edu/news/archive/2007/March/march6_rose.shtml (accessed 13.01.2014).
7. Schulte A.J., Droste D.M., Koch K., Barthlott W. Hierarchically structured superhydrophobic flowers with low hysteresis of the wild pansy (*Viola tricolor*) – new design principles for biomimetic materials. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 228–236. doi: 10.3762/bjnano.2.27
8. SPI-DRY™ Critical Point Dryers [Электронный ресурс]. Available at: http://www.2spi.com/catalog/instruments/dryers_technique.html (accessed 13.01.2014).
9. Gao L., McCarthy T.J., Zhang X. Wetting and superhydrophobicity. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 24, pp. 14100–14104. doi: 10.1021/la903043a
10. Gu Z.-Z., Uetsuka H., Takahashi K., Nakajima R., Onishi H., Fujishima A., Sato O. Structural color and the lotus effect. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2003, vol. 42, no. 8, pp. 894–897. doi: 10.1002/anie.200390235

11. Geim A.K., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Novoselov K.S., Zhukov A.A., Shapoval S.Yu. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature Materials*, 2003, vol. 2, no. 7, pp. 461–463. doi: 10.1038/nmat917
12. Rosario R., Gust D., A.A. Garcia, Hayes M., Taraci J.L., Clement T., Dailey J.W., Picraux S.T. Lotus effect amplifies light-induced contact angle switching. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 34, pp. 12640–12642.
13. Wood K. Coating with self-cleaning properties. *Macromolecular Symposia*, 2002, vol. 187, pp. 459–467. doi: 10.1002/1521-3900(200209)187:1<459::AID-MASY459>3.0.CO;2-Q
14. Zhukov M.V. Kontrol' struktury razlichnykh vidov bumagi metodom atomno-silovoi mikroskopii [Structure control for different types of paper by atomic force microscopy]. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2014, no. 1 (89), pp. 44–49.
15. Zhukov M.V., Levichev V.V. Poluchenie nanostrukturirovannykh plenok Al_2O_3 metodom elektokhimicheskogo anodirovaniya [Al_2O_3 nanostructured films creation by method of electrochemical anodizing]. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2013, no 3 (85), pp. 143–146.
16. *Semeistvo rozovye* [Rose family]. Available at: <http://rfa.3dn.ru/news/2010-04-03-4> (accessed 14.01.2014).
17. *ISO 4287:1997. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters*. 01.04.1997. Geneva, International Organization for Standardization. 35 p.

Жуков Михаил Валерьевич – студент, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

Mikhail V. Zhukov – student, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), Saint Petersburg, Russia, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

Принято к печати 22.01.14

Accepted 22.01.14