

Univerza v Ljubljani



Univerza v Ljubljani
Fakulteta za matematiko in fiziko

Gekona na steni držijo van der Waalsove vezi

Avtorica: Pika Gospodarič
Mentor: prof.dr. Rudolf Podgornik

Maj, 2011

Povzetek:

Šele iznajdba elektronske mikroskopije je razkrila skrivnost gekonove adhezije, ki je kot eden izmed najučinkovitejših in okretnih mehanizmov oprijema tudi vertikalne podlage dolgo zbujal veliko pozornosti. Evolucija je gekonova stopala oblikovala tako, da so prekrita z mikroskopskimi dlačicami, razvejanimi v stotine konic velikostnega reda 100 nm, zato se podlagi lahko približajo do molekularnih dimenzij, kar gekonu omogoča, da se podlage oprime z van der Waalsovimi vezmi. Z razvejanjem dlačic se površinska gostota adhezivnih konic tako poveča, da lahko gekon proizvede privlačno silo tudi do 1300N. Mehanizem s takšno učinkovitostjo pa je zanimiv tudi za človekovo uporabo. Razvijajo se že različni modeli umetnih nanodlačic in tako napovedujejo novo »suho« lepilo, ki bi tudi človeku lahko pomagalo pri vertikalnem plezanju.

1. UVOD	3
2. GEKONOVA STOPALA POD MIKROSKOPOM	4
3. MEHANIZEM OPRIJEMANJA IN ODLEPLJANJA	5
3.1. OPRIJEM	6
3.2. ODLEPLJENJE	7
4. MOLEKULSKE SILE, KI OMOGOČAJO ADHEZIJO	8
5. VAN DER WAALSOVE VEZI	10
5.1. ORIENTACIJSKE SILE	10
5.2. INDUKCIJSKE SILE	11
5.3. DISPERZIJSKE SILE	11
6. VAN DER WAALSOVE VEZI MED MAKROSKOPSKIMI TELES	12
6.1. PRIVLAČNA SILA MED MOLEKULO IN STENO	12
6.2. PRIVLAČNA SILA MED KONICO GEKONOVE DLAČICE (<i>SPATULA</i>) IN STENO	13
6.3. PRIVLAČNA SILA MED GEKONOM IN STENO	14
7. SINTETIČNA SUHA LEPILA	14
8. ZAKLJUČEK	15
9. LITERATURA	16

1. UVOD

Gekoni so od 2 cm pa vse do 50 cm veliki plazilci, ki so razvili enega najbolj učinkovitih in okretnih mehanizmov oprijemanja podlage, ki jim omogoča, da lahko hitro tečejo po vertikalnih molekularno gladkih površinah v vseh smereh, tudi obrnjeni na glavo. Zaradi lusk, ki jim prekrivajo telo, jih uvrščamo v skupino luskarjev, ime pa so dobili po značilnem oglašanju samcev, ki spominja na besedo ge-ko. Obstaja več kot tisoč različnih vrst gekonov, večina pa pretežno ponoči lovi žuželke in pajke. Predvsem tokej (*Gekko gecko*) je znan po vztrajnem in močnem ugrizu. Težki so od 150 do 300g, na steni pa se lahko obdržijo z enim samim prstom. Njihove sposobnosti je že v 4. stoletju pred našim štetjem občudoval grški filozof Aristotel, do danes pa so pritegnili pozornost mnogih znanstvenikov, ki jih gekoni presenečajo z izidi raziskav.

V nasprotju z žužkami, ki jim nepravilnosti podlage nudijo prijem s ščetinami, ali močerad, ki se na podlago prisesajo, je adhezija pri gekonih močnejša, je ne pogojujejo nepravilnosti podlage, je direktna, ne pušča sledi, se v primeru nečistoč samostojno očisti in deluje na vsaki površini in profilu, v vakuumu ali pod vodo. Hkrati pa njihova stopala niso lepljiva na dotik.

Dolgo so znanstveniki gekonovo adhezijo pripisovali kapilarnim silam med podlago in dlačicami na njihovih stopalih, leta 2002 pa je skupina raziskovalcev iz ameriških univerz podala neposredne dokaze, da suho adhezijo med podlago in dlačicami na gekonovih prstih omogočajo van der Waalove medmolekulske sile. Njihovi poskusi z eno samo izolirano adhezivno dlako (lat. *seta*) so pokazali, da se lahko gekon enako močno oprime tako hidrofobnih kot hidrofilnih površin, česar se s teorijo kapilarnih sil ne da razložiti.

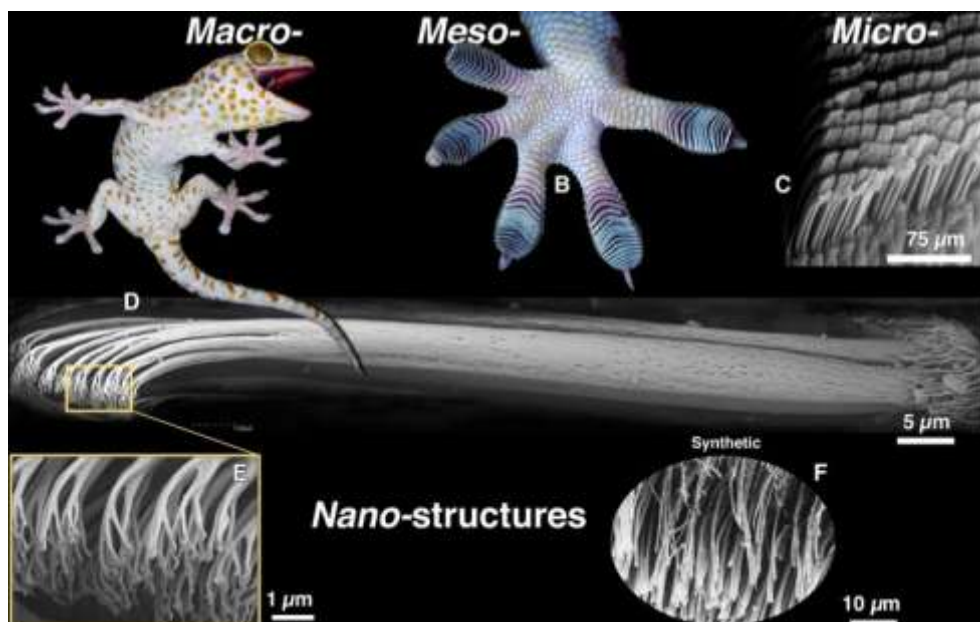
Dognanja na področju suhe adhezije se znajo izkazati kot koristna pri razvijanju mehanizma sprijemanja kot delu vsakdanjega življenja, zato raziskave še vedno potekajo. Suha adhezija bi lahko omogočila človeku vertikalno plezanje in tako recimo reševala življenja ljudi, ujetih v gorečih stolpnica, razvili pa so že nekaj gekonu podobnih plezajočih robotov. V seminarju bom razložila mehanizem gekonovega oprijema podlage, raziskovanje mehanizma adhezije na molekularni ravni, van der Waalove vezi med molekulami, izračun sile med gekonom in steno ter omenila nekaj načinov uporabe mehanizma gekonove adhezije.



Slika 1:[12] Stopala različnih vrst gekonov.

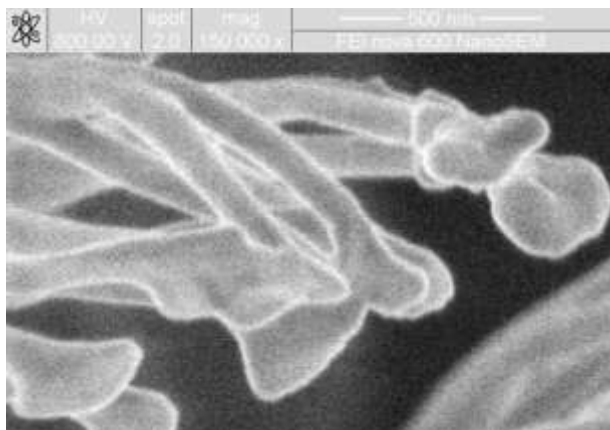
2. GEKONOVA STOPALA POD MIKROSKOPOM

Mikroskopska slika gekonovih nožnih blazinic je bila prvič posneta v sedemdesetih letih 19. stoletja. Večina gekonov ima resaste blazinice prekrte z milijoni mikroskopskih dlačic, latinsko *setae*, iz β -keratina. Po blazinicah so razvrščene v vrstice, konice štirih sosednjih dlačic pa tvorijo kockasto obliko. Šele razvoj elektronske mikroskopije v petdesetih letih prejšnjega stoletja pa je razkril, da se dlačice razvejajo v stotine laskov, ki se končajo s trikotnimi konicami z latinskim imenom *spatulae*. Gekon tokež (*Gekko gekko*) je najbolj raziskovan gekon in spada med večje gekone. Njegove dlačice so dolge $110\ \mu\text{m}$ in široke $4,2\ \mu\text{m}$, konice pa so dolge $200\ \text{nm}$, enako so tudi široke in so torej krajše od valovne dolžine vidne svetlobe. Stopala se med vrstami gekonov močno razlikujejo (slika 1), nekatere vrste imajo *setae* tudi na repu.



Slika 2:[12] Gekonova stopala od makroskopske do mikroskopske skale.

Sprednja uda tokeja s površino $227\ \text{mm}^2$ sta pri meritvah lahko prestala silo $2,1\ \text{N}$ vzporedno s podlago oziroma približno težo $214\ \text{g}$ [8], vendar pa so meritve z eno samo izolirano dlačico gekona tokeja pokazale tako veliko manjšo kot veliko večjo adhezijo. Dejstvo, da je moč oprijema odvisna od pogojev meritve nakazuje na izključno mehanični nadzor oprijemanja in odlepljanja od podlage. V članku, ki ga je leta 2002 objavil profesor Kellar Autumn (Lewis & Clark College) s sodelavci [1], pa so navedeni rezultati poskusov z eno samo izolirano dlačico tokeja, pri čemer so dlačico rahlo pritisnili ob podlago in izmerili veliko večjo silo med steno in dlačico. Na mikroelektromehanskem silomeru so raziskovalci pod vodstvom profesorja K. Autumna izmerili silo $\approx 40\ \mu\text{N}$ [1], s katero se dlačica oprime tako hidrofilne kot hidrofobne podlage. Če upoštevamo podatek, da ima gekon $14,400$ dlačic v mm^2 , lahko izračunamo napetost med gekonom in podlago $\approx 576,000\ \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$, oziroma $5,68$ atmosfer.



Slika 3:[12] Trikotne lopatičaste konice dlačic - *spatulae*.

V dodatnih meritvah so rahlemu pritisku dlačice ob podlago dodali še 5 μm dolg poteg dlačice po podlagi in izmerili kar 5-krat večjo silo, torej 200 μN . Če to silo pomnožimo s 6,5 milijoni dlačic na tokejevih stopalih [8], izračunamo silo kar 1300 N .

Po teh podatkih gekon tokej uporablja le 3 odstotke dlačic pri oprijemu z največjo silo, izmerjeno pri poskusih na sprednjih dveh stopalih. Pri podrobnejšem ogledu mikroskopske slike pa je ta podatek precej razumljiv, saj se *spatulae* ne morejo vse hkrati orientirati v isto smer, poleg tega pa na hrapavih površinah ne pridejo vse *spatulae* v kontakt s površino, še posebno, če gre za razpoke velikostnega reda dolžine dlačice. Zalogo oprijemalnih dlačic pa uporabijo ob močnih tropskih viharjih, obrambi pred plenilci ali ob morebitnih padcih, pri čemer se ujamejo ob liste ali veje.

3. MEHANIZEM OPRIJEMANJA IN ODLEPLJANJA

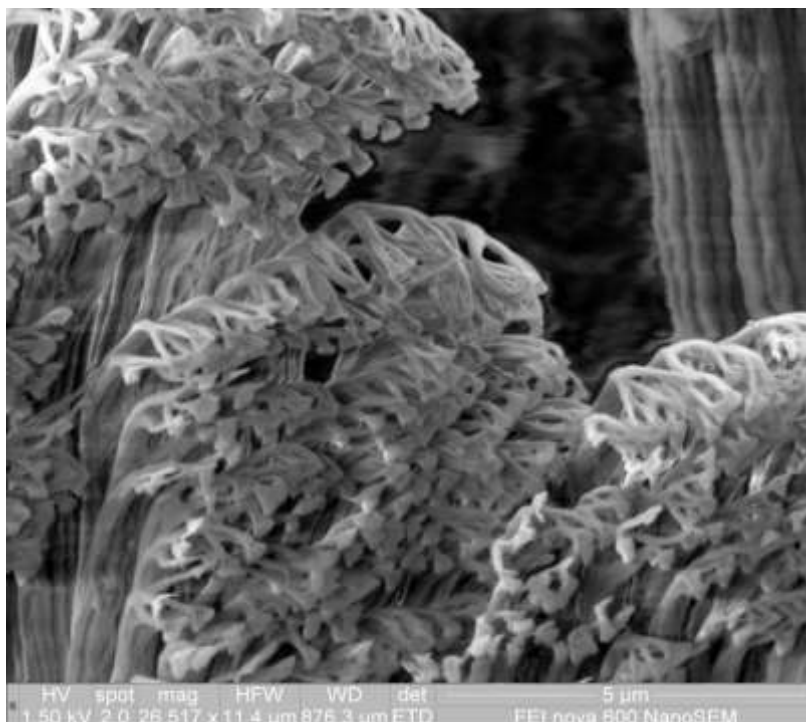
Pri raziskovanju mehanizma gekonovega oprijemanja podlage so strokovnjaki naleteli na zanimivo nasprotje. Gekon se z značilnim gibanjem udov med plezanjem oprime podlage s silo tudi do 1300 N , kljub temu pa gekone uvrščajo med najhitrejše vertikalne plezalce. Stopalo odlepi v 15 ms, pri plezanju pa lahko dosežejo hitrost do 20 telesnih dolžin na sekundo, kar pri tokeju znaša približno 1m/s. Močan oprijem, hkrati pa hitro odlepljenje stopala od podlage gekonu omogoča značilno zaporedje gibov ob plezanju, razvoj adhezivnih dlačic na stopalu in oprijem podlage, ki je osnovan na molekulskih vezeh.



Slika 4:[12] Gekon tokej z zavihanimi prsti.

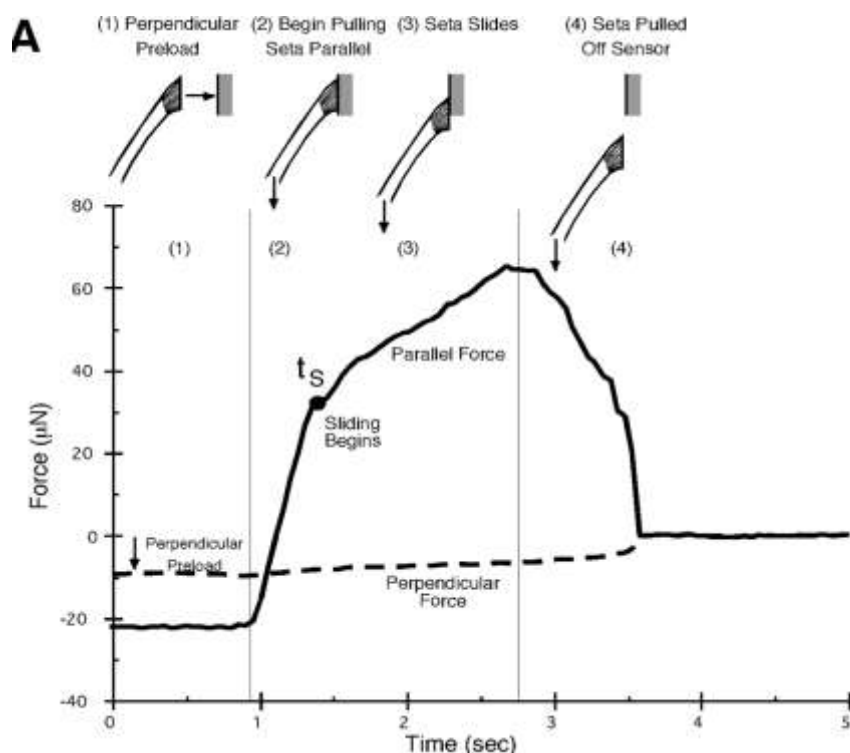
3.1. OPRIJEM

Kot že omenjeno, se izmerjene sile oprijema stopala razlikujejo glede na pogoje meritve, sila oprijema izolirane dlačice pa se kar 32-krat poveča ob rahlem potisku dlačice ob podlago in potegu dlačice za 5 mikrometrov paralelno s podlago. Ravno te ugotovitve so pojasnile odvisnost moči oprijema od obremenitve in usmerjenost oprijema gekona vzdolž osi prsta na nogi.



Slika 5:[12] dlačice (setae) so proti koncu zavihane

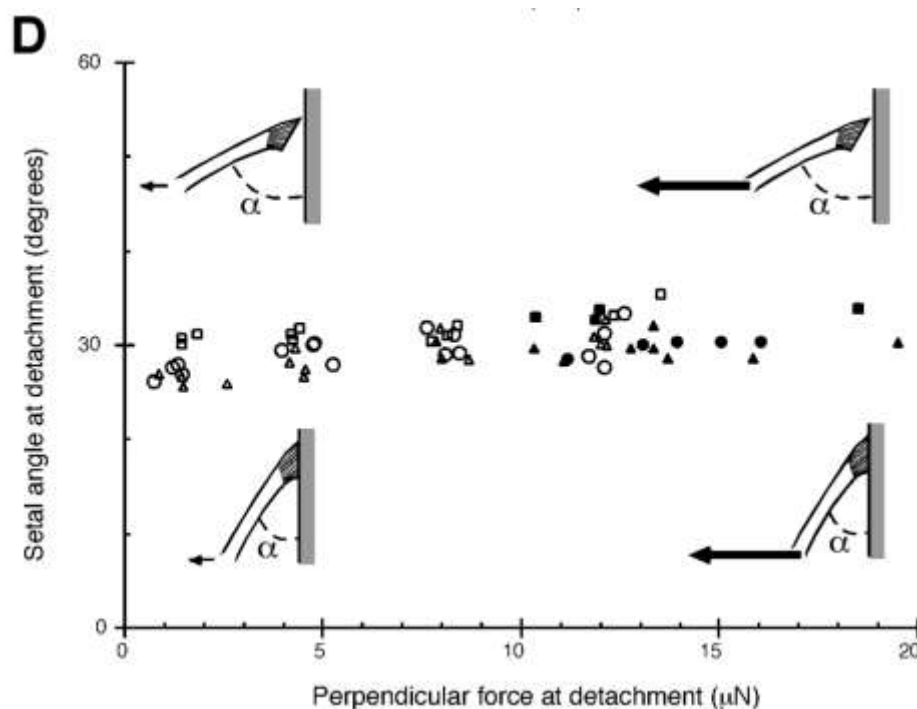
Dlačice in njihove konice so torej oblikovane tako, da za popoln oprijem potrebujejo potisk in premik nazaj. V sproščenem stanju so dlačice proti koncu zavihane proksimalno (Slika 3), pri stiku s podlago pa se zravnavajo. Gekoni namreč pri hoji ne položijo celotnega stopala naenkrat na podlago, pač pa postopoma prislonijo prej navzgor zavihane prste (Slika 4) ob podlago, s tem pa se ustvari dovolj potiska proti podlagi in hkrati dovolj dolg poteg po podlagi, da se konice dlačic enakomerno razporedijo in tako povečajo stično površino do maksimalne velikosti. Razvejanost dlačic, širokih le desetino premera človeškega lasu, poveča površinsko gostoto adhezivnih konic, zato lahko tudi molekulske sile gekonu zadostujejo, da se obdrži na podlagi.



Slika 6: [4] Graf meritve sile med dlačico in podlago v odvisnosti od časa na mikrosenzorju. Na grafu je prikazana začetna sila ob pritisku ob podlago, nato pa so med meritvijo dlačico vlekli po podlagi. Razvidno je, da se sila ob začetku drsenja po podlagi (čas t_s) začne povečevati do nekega maksimuma, nato šele dlačica zdrsne s podlage.

3.2. ODLEPLJENJE

Gekon močno silo, ki njegovo stopalo drži pripeto na steno, premaga z nemerljivim naporom. Pri tem si pomaga z dvema mehanizmoma, ki sile med molekulami konic dlačic in molekulami podlage oslabita in končno razcepita. Raziskovalci gekonove adhezije so ugotovili, da se s povečanjem kota med površino podlage in dlačico nad 30° sile razcepijo in stopalo se odlepi. Pri vrtenju podlage, na kateri se je gekon držal z enim stopalom, se je pri kotu nad 30° odlepil [15]. Ugotavljajo, da se pri povečevanju kota med podlago in dlačico povečuje napetost na robu konice dlačice, kar oslabi sile med molekulami. Poleg tega pa gekon odceplja stopala z že prej omenjenim zavijanjem stopala (Slika 4), podobnim odlepljanju lepilnega traku, torej postopnim dvigovanjem stopala od konic prstov proti sredini stopala. Tako razceplja sile le med manjšim številom dlačic in podlago naenkrat.



Slika 7: [4] Graf prikazuje rezultate dveh meritev sile oprijema ene dlačice tokeja v odvisnosti od kota med dlačico in podlago, na slikah označenim z α . Polni znaki prikazujejo kot in silo, pri kateri se je dlačica odlepila, ko so jo vlekli od podlage, prazni znaki pa kažejo rezultate meritve, pri kateri so dlačico s konstanto silo vlekli od podlage, spreminjali pa so kot α . Različne oblike znakov pa pripadajo različnim dlačicam. Rezultati različnih meritev s širokim obsegom sil na dlačico kažejo, da je kot odcepitve dlačice od podlage okoli 30° .

4. MOLEKULSKE SILE, KI OMOGOČAJO ADHEZIJO

V 180 letih raziskovanja gekonove adhezije je bilo obravnavanih vsaj 7 različnih mehanizmov. Najbolje sprejeti hipotezi mehanizma sta bili prisesanje in elektrostatična privlačnost, ki pa ju je ovrgel nemški raziskovalec Wolf Dietrich Dellit z dokazi, da se gekon obdrži stene tudi v vakuumu, obdrži pa se tudi kovinske podlage v ioniziranem zraku, kjer ni mogoča adhezija z elektrostatičnim privlakom, sam pa je zagovarjal hipotezo o ščetinah, s katerimi se oprime mikroskopskih nepravilnosti podlage.

Da se gekoni podlage oprimejo z molekulskimi silami, je predlagal že Nemec Anton Haase leta 1900, teorijo o molekulskih vezeh kot nosilcu gekonove adhezije pa so začeli podrobneje raziskovati šele po prvi sliki konic dlačic, ki sta jo posnela Rodolfo Ruibal in Valerie Ernst na University of California z elektronskim mikroskopom. Zaradi svoje oblike in majhnosti se lahko molekulam podlage močno približajo, zato so molekulske sile z zelo kratkim dosegom dovolj velike, da v tako velikem številu omogočajo gekonu oprijem.

Še vedno pa je na voljo več vrst molekulskih sil, ki bi lahko gekona držale na steni. Pri večini žuželk, nekaterih žabah in sesalcih so osnovni mehanizem adhezije kapilarne sile. Čeprav gekoni na stopalih nimajo žlez, bi kapilarne sile še vedno lahko bile ključne za gekonov oprijem podlage. Molekule vode iz vlažnega ozračja se namreč adsorbirajo na polarno hidrofilno podlago in ustvarjajo enoplastni sloj, ki lahko ustvari močan privlak med hidrofilnimi površinami. Molekule se na podlago vežejo z molekulskimi vezmi. Ko blazinica na prstu živali pride dovolj blizu podlagi, ostanejo med njima le molekule vode. Površinska napetost tekočin je posledica rezultante molekulskih privlačnih sil na površinsko molekulo

kapljevine, usmerjene v notranjost kapljevine. Površina kapljevine na meji med kapljevino in plinom se zato ukrivi navznoter, tlak v kapljevini pa se zmanjša. Razlika v zunanjem tlaku in tlaku v kapljevini oziroma privlačna sila med blazinico in površino je odvisna od površinske napetosti kapljevine γ in hidrofilnosti podlage. Kapilarna hipoteza bi lahko pojasnila gekonovo nezmožnost oprijema politetrafluoretilena (PTFE ali teflon), ki je močno nepolaren in hidrofoben, zato se molekule vode nanj zelo težko adsorbirajo. Poleg tega pa kapilarna hipoteza napoveduje močno zmanjšano adhezijo na hidrofobnih podlagah.



Slika 8:[1] Oprijem gekona tokeja za molekularno gladko površino hidrofobnega polprevodniškega galijevega arzenida.

Prvi eksperimentalni dokaz, da je osnovni mehanizem gekonove adhezije van der Waalsova vez, so objavili v že omenjenem članku ameriški raziskovalci pod vodstvom profesorja K. Autumn leta 2002. Merili so paralelno silo enega tokejevega prsta na močno hidrofobnem in polarizabilnem galijevem arzenidu (GaAs) ter močno hidrofilnem in polarizabilnem silicijevem dioksidu (SiO_2), prav tako pa so merili pravokotno silo izolirane dlačice na hidrofilnem silicijevem dioksidu in hidrofobnem siliciju. Van der Waalsove vezi so le malo odvisne od polarnosti snovi (torej od hidrofnosti ali hidrofilnosti), so pa močno odvisne od polarizabilnosti molekul snovi. Hidrofnost ali hidrofilnost je definirana s kotom močenja vode, polarizabilnost α pa je fizikalna količina, ki pove do kolikšne mere se sicer nepolarna molekula polarizira v zunanjem električnem polju. Polarizabilnost na enoto prostornine dielektrika je definirana kot električna susceptibilnost χ_e :

$$n\alpha = \chi_e = \varepsilon - 1 \quad (1)$$

V enačbi je ε dielektričnost snovi, n pa je število molekulskih dipolov na enoto prostornine.

Izmerjena paralelna napetost na en gekonov prst na GaAs je bila $0,213 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \pm 0,007$ in na SiO_2 $0,218 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \pm 0,008$, rezultat meritve sile dlačice na hidrofobnih podlagi ($41,3 \mu\text{N} \pm 0,18$) pa se je le za 2 odstotka razlikoval od rezultata na hidrofilni podlagi ($40,4 \mu\text{N} \pm 0,13$). Rezultati podpirajo hipotezo, da konice dlačic in podlago povezujejo van der Waalsove vezi, saj kažejo na močno adhezijo neodvisno od hidrofnosti podlage. Van der Waalsovo hipotezo podpira tudi hidrofnost dlačic iz β keratina, ki je sestavni del perja in kože plazilcev ter jim nudi vodoodpornost.

Van der Waalsove sile so torej dokazano osnovni mehanizem gekonove adhezije, saj so edine, ki lahko privlačijo dve hidrofbni površini, prav tako pa lahko pojasnijo tudi slab oprijem gekonov na teflonu, ki je zelo slabo polarizabilen. Še vedno pa vpliv vlažnosti ozračja

na adhezijo ni popolnoma pojasnjen. Možno je, da povzroči spremembe v keratinu, da postane bolj hidrofilen[9]. Vpliv vlage so raziskovali tudi v laboratoriju profesorja K. Autumna na Lewis&Clark College in ugotovili, da se keratin ob izpostavljenosti vlagi omehča, kar bi lahko pripomoglo k večji adhezivnosti[16].

5. VAN DER WAALSOVE VEZI

Van der Waalsove sile so v bistvu posledica elektrostatskega privlaka tako med polarnimi molekulami s stalnim dipolnim momentom, med nepolarnimi ter med polarnimi in nepolarnimi molekulami. To so molekulske vezi, ki jih imenujemo po nizozemskemu teoretičnemu fiziku Johannesu Dideriku van der Waalsu, ki je že leta 1879 intuitivno ugotovil, da med molekulami že v plinastem stanju obstajajo privlačne in odbojne sile. Molekulske vezi so kratkega dosega in so kar 20-krat šibkejše od ionskih vezi. Ločimo tri vrste molekulskih vezi, van der Waalsova vez pa je seštevek vseh treh prispevkov.

5.1. ORIENTACIJSKE SILE

Orientacijske sile so sile med polarnimi molekulami s stalno velikostjo dipolnega momenta, saj eden od atomov v molekuli bolj privlači vezne elektronske pare. Smeri dipolnih momentov fluktuirajo okoli ravnovesnega stanja zaradi termične energije, zato je povprečen dipolni moment v snovi $\langle \vec{p} \rangle = 0$. Če pa se osredotočimo na dva sosednja dipola, lahko enega obravnavamo kot da bi bil v električnem polju drugega dipola $\vec{E}_2$. Upoštevamo Boltzmannovo porazdelitev smeri prvega dipolnega momenta $\vec{p}_1$ in lahko izračunamo

$$\langle \vec{p}_1 \rangle = \frac{\int p_1 \cos \vartheta e^{\frac{p_1 E_2 \cos \vartheta}{k_B T}} dV}{\int e^{\frac{p_1 E_2 \cos \vartheta}{k_B T}} dV} \approx \frac{p_1^2}{3k_B T} E_2 = \alpha_{orient} E_2$$

V enačbi je k_B Boltzmannova konstanta ($k_B = 1,38 * 10^{-23} \frac{J}{K}$), T pa je temperatura v snovi. Električno polje dipola v točki, ki je od dipola oddaljena za r in se nahaja pod kotom ϑ glede na smer dipola $\vec{p}$, lahko v dveh dimenzijah zapišemo kot

$$\vec{E} = \frac{p}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3} (3\cos\vartheta\sin\vartheta, 3\cos^2\vartheta - 1) \quad (2)$$

Energija električnega dipola $\vec{p}$ v električnem polju $\vec{E}$ je

$$W = -\frac{1}{2} \vec{p} \vec{E}, \quad (3)$$

zato lahko energijo dipola $\vec{p}_1$ v električnem polju dipola $\vec{p}_2$ zapišemo kot

$$W_{Keesom}(r, \vartheta) = -\frac{1}{2} \langle \vec{p}_1 \rangle E_2 = -\frac{1}{2} \frac{p_1^2 p_2^2 (3\cos^2\vartheta + 1)}{3k_B T (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6}$$

Energija orientacijske vezi se imenuje Keesomova energija. Upoštevati moramo vse kote ϑ :

$$W_{Keesom} = \int_0^\pi W_{Keesom}(r, \vartheta) d\vartheta = -\frac{2p_1^2 p_2^2}{3k_B T (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6}$$

Iz energije je razvidno, da je vez močnejša v primeru večjih dipolnih momentov in v primeru nižje temperature, saj termično gibanje molekul ovira proces orientacije.

5.2. INDUKCIJSKE SILE

Do privlačne sile lahko pride tudi med polarno in nepolarno molekulo. Polarna molekula lahko inducira električni dipol na nepolarni molekuli, saj električno polje polarne molekule $\vec{E}_2$ vpliva na molekulo tako, da se težišči pozitivnega in negativnega naboja nekoliko razmakneta in inducira se električni dipol $\vec{p}_1$

$$\vec{p}_1 = \alpha \vec{E}_2$$

Tudi med polarnimi molekulami pride do induciranja dodatnega električnega dipola. Večji stalni dipolni moment inducira večji dipolni moment na nepolarni molekuli, prav tako pa je inducirani dipol večji, če ima polarna molekula več elektronov. Kako velik dipol se inducira pa je odvisno tudi od polarizabilnosti nepolarne molekule α , definirane v enačbi (1). Električno polje stalnega dipola lahko zapišem po enačbi (2), zato za $\vec{p}_1$ sledi

$$\vec{p}_1 = \alpha \frac{p_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3} (3\cos\vartheta\sin\vartheta, 3\cos^2\vartheta - 1)$$

Po enačbi (3) za energijo indukcijske vezi sledi

$$W_{Debye}(r, \vartheta) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha p_2^2 (3\cos^2\vartheta + 1)}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6}$$

$$W_{Debye} = \int_0^\pi W_{Debye}(r, \vartheta) d\vartheta = -\frac{2\alpha p_2^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6}$$

Dobili smo energijo indukcijske vezi, ki jo imenujemo Debyjeva energija.

5.3. DISPERZIJSKE SILE

Privlačne sile obstajajo tudi med nepolarnimi molekulami in atomi žlahtnih plinov. V nepolarni molekuli je porazdelitev naboja v časovnem povprečju enakomerna, zato molekula nima stalnega dipolnega momenta. Elektroni pa se stalno gibljejo okoli jedra v elektronski ovojnici, porazdelitev negativnega naboja se tako stalno in naključno spreminja, zato ima lahko v kratkem časovnem intervalu tudi nepolarna molekula ali pa atom dipolni moment. Tak kratkotrajni dipol inducira dipole na že opisan način v bližnjih sosednjih molekulah. Molekule lahko obravnavamo kot harmonske oscilatorje s frekvenco ω , ki je frekvenca nihanja težišča negativnega naboja. Pri interakciji dveh enakih harmoničnih oscilatorjev dobimo njuno skupno energijo

$$E = h\nu - h\nu \frac{e^4}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6}$$

V enačbi je e presežek naboja in r razdalja med molekulama. V drugem členu opazimo značilno r^{-6} odvisnost. Če upoštevamo, da gre za inducirana dipola, odvisna od polarizacije molekul α in Londonov faktor $\frac{3}{4}$, ki ga je izpeljal fizik Fritz London z uporabo kvantno-

mehanske teorije motenj drugega reda in povprečenjem preko vseh možnih orientacij dipolov, lahko zapišemo enačbo za Londonovo disperzijsko energijo

$$W_{London} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \nu}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6}$$

Za dve različni molekuli upoštevamo efektivno frekvenco

$$W_{London} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2 h}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

Ta vrsta sil ni prisotna le pri interakciji nepolarnih molekul, temveč je prisotna pri interakciji kakršnihkoli molekul, atomov ali ionov, ne glede na agregatno stanje, torej povsod, kjer je snov. V večini primerov interakcij molekul prispeva Londonova energija odločilen delež k celotni energiji molekulskih vezi, ki je seštevek vseh treh vrst molekulskih privlačnih sil.

6. VAN DER WAALSOVE VEZI MED MAKROSKOPSKIMI TELESKI

K energiji molekulskih vezi med dvema molekulama prispevajo deleži vseh obstoječih molekulskih sil med njima

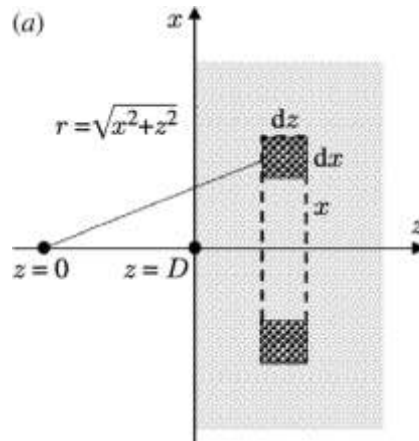
$$W_{vdW} = W_{Keesom} + W_{Debye} + W_{London} = -\frac{A}{r^6} \quad (4)$$

Celotna energija med molekulama pada s šesto potenco razdalje med njima.

Druga izpeljava privlačne energije med makroskopskimi telesi sloni na dejstvu, da spremenljiv dipol, ki ga v primeru nepolarne molekule predstavlja spreminjajoče težišče negativnega naboja, inducira elektromagnetno valovanje. Pri izpeljavi van der Waalsovih sil je privzeta kvazistatična aproksimacija, pri kateri električni dipol hipno inducira dipol na sosednji molekuli, kar velja za dipole na razdalji, ki je krajša od valovne dolžine nihanja časovno spremenljivega dipola. V primeru daljše razdalje med dipoloma pa moramo upoštevati, da ima svetloba končno hitrost, da torej induciranje dipola ni hipno. Izpeljava zanemari tudi dejstvo, da je sosednjih molekul lahko več in da časovno spreminjajoč dipol $\vec{p}_1$ inducira dipol $\vec{p}_2$ in tudi dipole na ostalih molekulah, ki prav tako inducirajo elektromagnetno valovanje in še dodatno vplivajo na dipol $\vec{p}_2$. Vsi ti spreminjajoči dipoli v makroskopskih telesih inducirajo elektromagnetna valovanja z različnimi valovnimi dolžinami. Leta 1948 je nizozemski fizik Hendrik Brugt Gerhard Casimir prvi izpeljal izraz za silo med dvema vzporednima idealno prevodnima ploščama, ki nastane zato, ker se med ploščama lahko nahajajo le elektromagnetni valovi z določenimi frekvencami. Več elektromagnetnih valov se nahaja zunaj prostora med ploščama kot znotraj, zato se med ploščama ustvari privlačna sila, imenovana Casimirjeva sila. Van der Waalsove sile so tako le približek Casimirjeve sile, ki zanemari valovne efekte in vplive okoliških molekul. V tem seminarju bom silo med gekonom in steno izpeljal v približku van der Waalsovih vezi.

6.1. PRIVLAČNA SILA MED MOLEKULO IN STENO

Pri izračunu sile med molekulo in steno moramo upoštevati interakcije molekule z vsemi molekulami stene. Molekule stene razdelimo v diferencialno tanke obročje. Na razdalji $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ imamo $dN = \rho dV$ molekul stene, kjer je ρ gostota molekul v steni in $dV = 2\pi x dx dz$ (Slika 9).



Slika 9: [14] Skica k izračunu sile med molekulo in steno

Energijo van der Waalsove vezi med dvema molekulama (4) integriramo po vseh molekulah stene

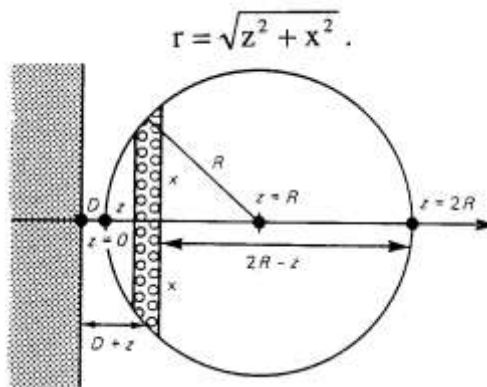
$$W(D) = \int -\frac{A}{r^6} dN = -2\pi\rho A \int_0^\infty \frac{x dx}{(\sqrt{x^2 + z^2})^6} \int_D^\infty dz = -\frac{\pi A \rho}{6D^3} \quad (5)$$

Silo med molekulo in steno dobimo z enačbo

$$F(D) = -\frac{\partial W(D)}{\partial D} = -\frac{\pi A \rho}{2D^4}$$

6.2. PRIVLAČNA SILA MED KONICO GEKONOVE DLAČICE (SPATULA) IN STENO

Spatulae lahko obravnavamo kot cevke, zaključene s polkroglo [1]. Molekule, ki največji del prispevajo k privlačni sili, se nahajajo v konici cevke, zato lahko silo med spatulo in steno izračunamo kot silo med kroglo z radijem R in steno na oddaljenosti D, kjer je $D \ll R$.



Slika 9: [13] Skica k izračunu sile med kroglo in steno.

V tem primeru je molekul, ki so od stene oddaljene za $D + z$ ravno enako $dN = \rho_K \pi x^2 dz$, kjer je $x^2 = R^2 - (R - z)^2$. Enačbo (5) v točki $D + z$ moramo integrirati po vseh molekulah krogle

$$\begin{aligned} W(D) &= \int W(D + z) dN = -\frac{\pi^2 A \rho \rho_K}{6} \int_0^{2R} \frac{(2R - z) z dz}{(D + z)^3} \xrightarrow{D \ll R} -\frac{\pi^2 A \rho \rho_K}{6} \int_0^\infty \frac{(2R - z) z dz}{(D + z)^3} \\ &= -\frac{\pi^2 A \rho \rho_K R}{6D} \end{aligned}$$

Privlačno silo izračunamo z enačbo

$$F(D) = -\frac{\partial W(D)}{\partial D} = -\frac{\pi^2 A \rho \rho_K R}{6D^2}$$

Vpeljemo Hamakerjevo konstanto $H = \pi^2 A \rho \rho_K$ [13] ter dobimo silo med *spatulo* in steno

$$F(D) = -\frac{HR}{6D^2} \quad (5)$$

Hamakerjevo konstanto za β -keratin lahko ocenimo z $H = 10^{-19} J$ [4], R ocenimo s polovico najširšega dela *spatule* $R = 100 nm$ [4], razdalja med *spatulo* in steno je $D = 0,2 nm$. Iz enačbe (5) dobimo silo med eno *spatulo* in steno

$$F_{spatula} = 0,04 \mu N$$

6.3. PRIVLAČNA SILA MED GEKONOM IN STENO

V najugodnejših razmerah, ko pridejo na razdaljo D s steno vse gekonove *spatulae*, ki jih je na vsaki od 6,5 milijonov dlačic v povprečju okoli 500 [4], dobimo po enačbi (5) silo

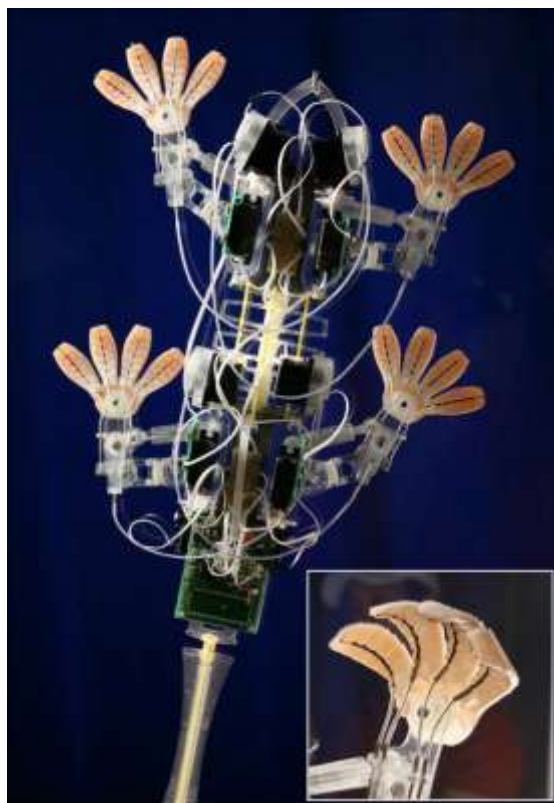
$$F = 6,5 * 10^6 * 500 * F_{spatula} = 130 N$$

Tudi v primeru 300g težkega gekona je izračunana sila približno 43-krat večja od njegove teže. En gekonov prst bi prenesel obremenitev 6,5N, torej dvakratno težo gekona.

7. SINTETIČNA SUHA LEPILA

Ideja o lepilu, ki sloni na fiziki nanostruktur, je nova in do nje se najbrž ne bi dokopali, če je nebi razvila že evolucija. Razvoj suhih lepil, ki temeljijo na van der Waalsovih vezeh je deležen velike pozornosti, raziskovalci objavljajo nove načine proizvodnje gekonovim *spatulam* podobnih struktur s še močnejšo adhezivnostjo. Autumn et al. (2002) [1] so prvi oblikovali sintetične *spatulae* s pomočjo mikroskopa na atomsko silo (AFM). Na ravno povoskano površino so z AFM konico izdelali pore velikosti naravnih gekonovih *spatul* ($0,2 \mu m$) in jo prekrili s polimerom (silikonsko gumo PDMS ali poliestrsko smolo), posušili in odstranili z voska. Poskusi so pokazali močnejši oprijem od gekonovih *spatul*, v povprečju približno $200 nN$ [1]. Ogljikove nanocevke so obetajoče za suha lepila, saj meritve kažejo kar 35-krat večjo adhezivnost [11]. Nanocevke zrastejo v dolžino od $50 \mu m$ do $100 \mu m$ in imajo premer 10 - $20 nm$. Izdelujejo jih na silicijevi podlagi pri približno $760^\circ C$, na katero vodijo vroč plin, ki vsebuje ogljikove atome. Tako dobijo ploščice z milijardami nanocevk, ki jih imenujejo tudi *gecko-tape*. Poskusi so pokazali, da lahko *gecko-tape* s površino primerljivo površini gekonovih stopal nosi tudi do $1,3 kg$ [15].

Uporaba suhih lepil je možna na številnih področjih, predvsem v medicini ali tehniki, kjer bi lahko nadomestila vijake, druga lepila ali omogočila stabilno odlaganje stvari na primer na avtomobilsko armaturno ploščo. Suha lepila bi se lahko izkazala kot uporabna tudi v športu, recimo pri pripomočkih za plezanje. Plezajočega robota so izdelali že na univerzi v Stanfordu z imenom Stickybot in se podlage oprime z dlačicami iz plastičnega polimera, ki so kar 1500-krat [15] debelejšje od gekonovih, vendar je površina Stickybotovih stopal toliko večja, da van der Waalsove sile zadostujejo za oprijem.



Slika 10: [17] Stickybot.

Umetne imitacije gekonovih stopal vseeno še zdaleč nimajo vseh lastnosti gekonove adhezije kot so nelepljivost v osnovnem stanju, samočistilnost v primeru onesnaženja z drobci, neodvisnost adhezivnosti od materiala podlage, majhen napor pri odcepitvi od podlage ter majhen napor, ki ga potrebuje za oprijem v razmerju z silo, ki jo še prenese prilepljen na podlago.

8. ZAKLJUČEK

Raziskave na področju adhezije z van der Waalsovimi vezmi še zdaleč niso končane, čemur so priča dolgi sezname člankov, objavljenih na to temo. Narava nas vedno znova preseneča s svojo iznajdljivostjo, le te pa ni vedno lahko posnemati z umetnimi materiali. Preučevanje gekonovega mehanizma oprijema zahteva širok spekter znanja in povezovanje različnih znanstvenih panog od biologije in biomehanike vse do kvantne mehanike. Še vedno pa ostaja nekaj odprtih vprašanj. Ni namreč znano, kakšni so mehanizmi oprijema pri nekaterih drugih vrstah gekonov, kakšna je molekularna struktura dlačic in kako bi lahko kar najboljše posnemali razvejanost dlačic v *spatulae*. Najbrž plezanje po stropu za človeka še ni tako blizu, vendarle pa se s pomočjo gekonov vseeno približujemo odkritju nečesa človeku povsem novega.

9. LITERATURA

- [1] Autumn, K., Sitti, M., Peattie, A., Hansen, W., Sponberg, S., Liang, Y. A., Kenny, T., Fearing, R., Israelachvili, J. and Full, R. J. (2002). *Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99, 12252-12256.
- [2] Autumn, K. (2006). *How gecko toes stick*. American Scientist 94, 124-132.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gecko>
- [4] Autumn, K. and A. Peattie. (2002). Mechanisms of Adhesion in Geckos. *Integrative and Comparative Biology* 42:1081-1090.
- [5] Podgornik R., 50 years of the Lifshitz theory of van der Waals forces
- [6] <http://geckolab.lclark.edu/dept/geckostory.html>
- [7] Autumn, K., Liang, Y. A., Hsieh, S. T., Zesch, W., Chan, W.-P., Kenny, W. T., Fearing, R. and Full, R. J. (2000). *Adhesive force of a single gecko foot-hair*. Nature 405, 681-685.
- [8] Irschick, D. J., C. C. Austin, K. Petren, R. Fisher, J. B. Losos, and O. Ellers. (1996). *A comparative analysis of clinging ability among pad-bearing lizards*. Biol. J. Linn. Soc. 59:21–35.
- [9] Autumn, K. (2006). *Properties, principles, and parameters of the gecko adhesive system*. In Biological Adhesives, eds. A. Smith and J. Callow), pp. 225-255. Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- [10] Alejandro W. Rodriguez, Federico Capasso, Steven G. Johnson (2011). *The Casimir effect in microstructured geometries*. Nature Photonics Volume: 5, Pages: 211–221
- [11] Autumn, K. & Gravish, N. (2008). *Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology*. Philosophical Transactions R Soc London, Ser A: Math, Phys, & Eng 366, 1575-1590.
- [12] http://geckolab.lclark.edu/PNAS/PNAS_images/
- [13] http://courses.washington.edu/overney/ChemE554_Course_Mat/course_material/surface_forces.pdf
- [14] Yao, H., Guduru, P.R., Gao, H., (2008). *Maximum strength for intermolecular adhesion of nanospheres at an optimal size*, J. Roy. Soc. Interface 5, 1363-1370.
- [15] <http://science.discovery.com/videos/weird-connections/>
- [16] <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/10/101015091452.htm>
- [17] <http://web.mit.edu/sangbae/www/Stickybot.html>