# Stukturfarben in der Biologie

# Inspirationsquelle für neue technische Entwicklungen

# Ille C. Gebeshuber

# Die Physik der Farben

Farben können entweder Pigmentfarben sein (chemische Ursachen), oder durch Strukturen, deren Größe im Bereich der Lichtwellenlängen ist, entstehen (physikalische Ursachen). Diese Strukturen interagieren mit dem Licht, und die Farben enstehen aufgrund verschiedener physikalischer Phänomene, z.B. durch Interferenz oder Diffraktion. Schon Isaak Newton hat 1704 in seinem Werk *Optiks* irisierende Farben, also Farben, bei denen sich die beobachtete Farbe mit dem Betrachtungswinkel ändert, mit optischer Interferenz in Verbindung gebracht:

'The finely colour'd feathers of some birds, and particularly those of the peacocks' tail, do in the very same part of the feather appear of several colours in several positions of the eye, after the very same manner that thin plates were found to do.' (Isaac Newton, 1704, Optiks)

1920 betrachtete der Chemieingenieur Clyde W. Mason Vogelfedern mit dem optischen Mikroskop und berichtete von strukturellen Elementen, die für die Färbung verantwortlich sind. Heutzutage wissen wir von einer Vielzahl von farbverursachenden nano- und mikroskaligen Strukturen in Pflanzen und Tieren.

Die Wellenlänge des Primärpeaks des reflektierten Lichts ergibt sich zum Beispiel bei einem Mehrschichtsystem aus zwei verschiedenen Materialien zu  $\lambda = 2(n_1 d_1 + n_2 d_2)$ , wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Brechungsindizes und  $d_1$  und  $d_2$  die Schichtdicken bezeichnen (siehe Abb. 1). Je mehr Lagen das Mehrschichtsystem aufweist, desto größer ist der Reflexionskoeffizient. Ein Beispiel aus der Natur, in dem dieses Prinzip Verwendung findet, ist der Herkuleskäfer. Dieser Käfer ist nicht nur für seine enorme Stärke bekannt (er kann das 850-fache seines eigenen Gewichts tragen!), sondern auch für die Tatsache, dass seine Farbe gemäß der Umgebungsluftfeuchtigkeit reversibel zwischen grün und schwarz wechselt (der Käfer lebt im Regenwald, und ist bei gutem Wetter mit grüner Farbe gut geschützt, bei Regen, wenn die Luftfeuchtigkeit höher ist, ist er schwarz, und somit wieder gut geschützt). Im März 2008 erschien im New Journal of Physics ein Artikel, der diesen Farbwechesel erklärt: Mit Rasterelektronenmikroskopen und Spektrometern wurde

Univ.-Ass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Ille C. Gebeshuber, Institut für Allgemeine Physik, Technische Universität Wien und Österreichisches Kompetenzzentrum für Tribologie – AC<sup>2</sup>T research GbmH, Wiener Neustadt, eMail: gebeshuber@iap.tuwien.ac.at

gezeigt, dass bei höherer Luftfeuchtigkeit die Oberflächenschichten aufquellen, und derart die Interferenzphänomene nicht mehr auftreten (zu großer Schichtabstand) – der Käfer wird schwarz [1].



Neben Interferenzerscheinungen ist auch Streuung eine wichtige physikalische Ursache für das Entstehen von Farben (Abb. 2a, 2b). Kohärente Streuung an geordneten Strukturen erzeugt Farben, inkohärente Streuung kann, muss aber nicht, weiß verursachen (siehe Kapitel "Käfer weißer als weiß" und "Kohlweißling").



Abb. 2a: Inkohärente

44

Abb. 2b: Kohärente Streuung

In der unbelebten Natur findet man z.B. Farberzeugung durch kohärente Strukturen beim Edelopal, der aus einer regelmäßigen Anordnung von amorphen Siliziumdioxidkügelchen aufgebaut ist (Abb. 3).



Abb. 3 links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Opals. Länge des Skalierungsbalkens:  $2\mu m$ , also ca. ein fünfzigstel des Durchmessers eines menschlichen Haares. http://minerals.caltech.edu/mineral\_pictures/opal\_gem.gif

Abb. 3 rechts: Edelopal http://www.carat-online.at/edelsteine/opale/images/opal\_3.jpg

# Beispiele aus der Natur

#### Käfer – weißer als weiß



Abb. 4 links: Der tropische Käfer *Cyphochilus* aus Südostasien http://ima.dada.net/image/medium/1480533.jpg

Abb. 4 rechts: Zufällig angeordnete Proteinfasern mit 250 nm Durchmesser http://physicsworld.com/cws/article/news/26846

Der südostasiatische Käfer *Cyphochilus* hat Schuppen mit einer Dicke von etwa fünf Mikrometern. Diese Schuppen beinhalten ein poröses Netzwerk von zufällig angeordneten Proteinfasern mit einem Durchmesser von jeweils ca. 250 nm, die alle Lichtwellenlängen stark streuen – damit ist die physikalische Grundvoraussetzung für die intensiv weiße Farbe des Käfers gegeben [2]. Die Schuppen dieses Käfers, die sein strahlendes Weiß verursachen, sind ca. zwei Größenordnungen dünner als vom Menschen erzeugte Materialen mit vergleichbarer Weißheit. Mögliche technische Anwendungen einer derartigen Struktur bestehen bei ultradünnen Reflektoren, neuen Lichtquellen, lichtemittierenden Dioden, Schreibpapier, Zahnersatz und weißer Anstrichfarbe.

#### Kohlweißling

In der Natur haben sich im Laufe der Evolution verschiedenste Strukturen herausgebildet, die weiß verursachen. Die weiße Farbe im Kohlweißlingflügel kommt durch kleine Strukturen zustande, die mit verlängerten Perlen besetzt sind (Abb. 5 rechts, Abb. 6). An diesen verlängten Perlen wird das einfallende Licht in alle möglichen Richtungen gestreut, und erscheint somit weiß. Der untere Teil von Abb. 6 zeigt, wie im kleinen Fleck am Kohlweißlingflügel das Schwarz entsteht: die grundlegende Struktur ist dieselbe, allerdings fehlen die verlängerten Perlen und somit wird das Licht nicht reflektiert und gestreut, sondern absorbiert – der kleine Fleck erscheint schwarz.



Abb. 5 links: Ein Kohlweißling

Abb. 5 rechts: Mikrostrukturen vom Kohlweißlingflügel. Auf parallel angeordneten Stegen mit feinen Querverbindungen sind unzählige kleine, verlängerte Perlen fixiert, die das Licht in alle Richtungen streuen und den Flügel weiß erscheinen lassen (s. auch Abb. 6).

Der Skalierungsbalken rechts unten hat eine Länge von fünf Mikrometer. 20 dieser Balken nebeneinander ergeben die Breite eines Haares, 200 dieser Balken nebeneinander ergeben einen Millimeter. [3]



Abb. 6 links: Die Strukturen am Kohlweißlingflügel, die für weiß (links oben) und schwarz (links unten) verantwortlich sind. Bei den Strukturen im schwarzen Fleck der Kohlweißlingslingsflügel fehlen die verlängerten Perlen, daher wird das meiste Licht absorbiert. [3]

Abb. 6 rechts: Eine vergrößerte Darstellung von Abb. 5 rechts. [3]

#### Pfauenfedern

In Pfauenfedern (Abb. 7) kommt das Prinzip des Fabry-Perot Interferometers zum Tragen. Licht wird an der Vorder- und Rückseite der Pfauenfederstrukturen reflektiert, wodurch wie in einem Fabry-Perot Interferometer – Farbe in einem bestimmten Wellenlängenbereich verstärkt wird [4]. Die Strukturen sind aus Melanin aufgebaut, in Form photonischer Kristalle. Der Abstand der einzelnen Melaninzylinder bestimmt die Hauptfarbe in der jeweiligen Region der Pfauenfeder: im blauen Bereich beträgt der Abstand 140 nm, im grünen 150 nm (Abb. 7) und im gelben Bereich 165 nm. Die Melaninstrukturen sind in größere stachelförmige Strukturen eingebettet. Diese Stacheln sind aus Keratin aufgebaut, dem Hauptbestandteil von Haut, Haaren, Fingernägeln, Hufen und Hörnern, allerdings beinhalten die Keratinstacheln bei der Pfauenfeder Melaninzylinder, in der grünen Region jeweils ca. zehn Reihen, in der gelben Region jeweils ca. sechs Reihen.



Abb. 7 links: Melaninzylinder mit 150 nm Abstand aus dem grünen Bereich einer Pfauenfeder.

Abb. 7 rechts: Pfauenfeder. [4]

### Schlangensterne

Wie viele andere Organismen kontrolliert der Schlangenstern das Wachstum von Biomineralien. Die Oberfläche des Schlangensterns Ophiocoma wendtii besteht aus kristallinem Kalziumkarbonat (CaCO<sub>2</sub>), das die gesamte Oberfläche dieses Organismus zu einem perfekten Mikrolinsenfeld macht (Abb. 8). Die optischen Eigenschaften dieser Mikrolinsenfelder hätten sogar bei Carl Zeiss Eifersucht hervorgerufen. Der Durchmesser jeder einzelnen dieser Kalziumkarbonatmikrolinsen beträgt 20 bis  $40\,\mu\text{m}$ . Jede einzelne Linse ist in eine etwas andere Richtung orientiert, dadurch erhält der Stern ein Bild der gesamten Umgebung. In Bezug auf Komplexität kann es dieses optische System mit dem Komplexauge einer Fliege aufnehmen. Kalziumkarbonat ist ein optisch doppelt brechendes Material (Doppelspat). Die einzige Kristallachse, in der keine Doppelbrechung auftritt, ist die c-Achse. Die Mikrolinsen des Schlangensterns wachsen genau entlang der c-Achse! [5] Weiters sind die Schlangensternmikrolinsen für die sphärische Aberration korrigiert: die Form der Linsen ist nicht genau sphärisch (Abb. 8). Die Schlangensterne produzieren darüber hinaus Pigmente, die als "Sonnenbrille" wirken. Während des Tages beschatten die Pigmente die Lichtrezeptoren, während der Nacht werden sie entfernt. Weiters sind die Mikrolinsen des Schlangenstern auch für die chromatische Aberration korrigiert: die Kalzitkristalle sind mit Magnesiumatomen dotiert.

#### Schmetterlingsflügel

Bei der Erzeugung der Strukturfarben von Schmetterlingsund Mottenflügeln (Abb. 9) tritt eine Vielzahl von physikalischen Mechanismen auf: Mehrlageninterferenz, Beugung, Bragg-Streuung, Tyndall-Streuung und Rayleigh-Streuung [7].



Abb. 8 links: Mikrolinsenfeld auf der Oberfläche des Schlangensterns *Ophiocoma wendtii.* [6] Abb. 8 rechts: Korrektur der sphärischen Aberration: die Oberfläche der einzelnen Mikrolinsen ist nicht sphärisch. Länge des Skalierungsbalkens 10 µm. [6]





Abb. 9 links: Strukturfarben bei Schmetterlingen und Motten. Abb. 9 rechts: Mikro- und Nanostrukturen, die für die Farben verantwortlich sind. Länge der Skalierungsbalken: 500 nm (A.D.I.F.G), 200 nm (B.C.E.J.L), 2 mm (H), and 1 mm (K). [8]

# Technische Anwendungen: Biomimetische optische Materialien

Die farberzeugenden Strukturen biologischer Materialien und Organismen dienen in vielen Fällen als Inspirationsquelle bei Design und Entwicklung neuer optischer Materialien. So gibt es derzeit von Mottenaugen inspirierte technologisch erzeugte Antireflexionsoberflächen (Abb. 10) und irisierende Farben, inspiriert von Schmetterlingen (Abb. 11) oder von den chiralen dünnen Filmen des Rosenkäfers (Abb. 12).

Die Firma Reflexite aus den USA entwickelte 2006 eine genoppte Oberfläche, die in der dritten Entwicklungsgeneration im Wellenlängenbereich von 400 bis 700 Nanometer einen Reflexionskoeffizienten von unter einem Prozent erreicht [9]. Die Inspiration dazu war eine Arbeit von Vukusic und Sambles, die 2003 in Nature erschienen war [10].



Abb. 10 links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Mottenauges, Länge des Skalierungsbalkens 1 μm [10].

Abb. 10 rechts: Reflexite<sup>™</sup>, ein Material, das im Bereich von 400 bis 700 nm einen Reflexionskoeffizienten von unter einem Prozent erreicht [9], Länge des Skalierungsbalkens 2 μm.



Abb. 11 links: Farbgebende Strukturen im Morpho-Schmetterling, Länge des Skalierungsbalkens 100 nm [11].

Abb. 11 rechts: Technisch hergestellte Struktur mit vergleichbaren optischen Eigenschaften [12]. Eine japanische Gruppe hat die irisierenden Farben eines blauen Schmetterlinges nachgeahmt, indem sie die Strukturen durch FIB-CVD (i.e. focused ion beam – chemical vapor deposition) Methoden nachgebildet hatten. Allerdings kann der Schmetterling mehrere Quadratzentimeter dieser Struktur herstellen, die technische Anwendung bringt es derzeit nur auf einige wenige Quadratmikrometer. Bei beiden Strukturen tritt das Maximum der reflektierten Wellenlänge bei 440 nm unter einem Beobachtungswinkel von 30° auf.

Der neuseeländische Manukakäfer *Pyronota festiva* hat auf seiner Oberfläche dünne chirale Flüssigkristallfilme, die für seine rot-grün irisierende Farbe verantwortlich sind. Biomimetische Replikas wurden aus Titandioxod hergestellt, in einer Größe von ca. 2 cm<sup>2</sup>. Die Farbe dieser Replikas hängt von der Filmdicke ab, und variiert mit dem Betrachtungswinkel. Weiters stimmen die zirkularen Polarisiationseigenschaften von Käfer und Replikat überein [13].





Abb. 12 links: Farbgebende Strukturen im Rosenkäfer, Länge des Skalierungsbalkens 100 nm [13]. Abb. 12 rechts: Technisch hergestellte Struktur mit vergleichbaren optischen Eigenschaften, Länge des Skalierungsbalkens 400 nm [13].

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Die belebte Natur bietet eine Unmenge an Beispielen von Strukturen, die Farben erzeugen. Wir haben gerade erst begonnen, auf derartige Art und Weise technologisch Farben zu erzeugen. Heutzutage verfügbare Prozesse, Strukturierungsmethoden und Technologien, wie zum Beispiel die der Selbstorganisation, Rastersondenmikroskopie, hochauflösende Rasterelekronenmikroskopie und FIB Methoden ermöglichen uns immer besser, Strukturfarben herzustellen.

Die Natur zeigt uns vorbildlich, wie Struktur mit Funktion verknüpft werden kann, wie man integriert anstelle von additiver Konstruktion, wie man optimiert, anstelle einzelne Komponenten zu maximierem, wie Multifunktionalität anstelle von Monofunktionalität Anwendung finden kann, kombiniert mit Energieeffizienz und einer Entwicklung durch Trial-and-Error-Verfahren [14]. Biomimetik hat eine große Zukunft, und bioinspirierte Farben sind ein kleiner, aber wichtiger Teil dieses neuen Zugangs.

#### Danksagung

Ein Teil dieser Arbeit wurde vom Österreichischen Kompetenzzentrum für Tribologie AC<sup>2</sup>T in Wiener Neustadt finanziert.

#### Referenzen

- Rassart M., Colomer J.-F., Tabarrant T. und Vigneron J. P. (2008): Diffractive hygrochromic effect in the cuticle of the hercules beetle Dynastes hercules. *New J. Phys.* 10, 033014
- [2] Vukusic P., Hallam B. und Noyes J. (2007): Brilliant whiteness in ultrathin beetle scales. *Science* 315 (5810), 348.
- [3] Stavenga D.G., Stowe S., Siebke K., Zeil J. und Arikawa K. (2004): Butterfly wing colours: scale beads make white pierid wings brighter. *Proc. Roy. Soc. Lond.* B 271 (1548), 1577–1584.
- [4] Zi J., Yu X., Li Y., Hu X., Xu C., Wang X., Liu X. und Fu R. (2003): Coloration strategies in peacock feathers. *PNAS* 100 (22), 12576–12578.
- [5] Aizenberg J., Tkachenko A., Weiner S., Addadi L. und Hendler G. (2001): Calcitic microlenses as part of the photoreceptor system in brittlestars, *Nature* 412, 819–822.
- [6] Vukusic P. und Sambles J. R. (2003): Photonic structures in biology. *Nature* 424, 852–855
- [7] Prum R.O., Torres R., Kovach C., Williamson S. and Goodman S. M. (1999): Coherent light scattering by nanostructured collagen arrays in the caruncles of the malagasy asities (Eurylaimidae: aves), *J. Exp. Biol.* 202 (24), 3507–3522.
- [8] Prum R. O., Quinn T. und Torres R. H. (2006): Anatomically diverse butterfly scales all produce structural colours by coherent scattering. J. Exp. Biol. 209, 748–765
- [9] Boden S. A. und Bagnall D. M. (2006): Biomimetic subwavelength surfaces for near-zero reflection sunrise to sunset, *Proc. 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, 1358–1361.
- [10] Vukusic P. und Sambles J.R. (2003): Photonic structures in biology. *Nature* 424, 852–855.
- [11] Parker A. R. und Townley H. E. (2007): Biomimetics of photonic nanostructures. *Nature Nanotechn.* 2 (6), 347–353.
- [12] Watanabe K., Hoshino T., Kanda K., Haruyama Y. und Matsui S. (2005): Brilliant blue observation from a morpho-butterfly-scale quasi-structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, L48–L50.
- [13] De Silva L., Hodgkinson I., Murray P., Wu Q., Arnold M., Leader J. und Mcnaughton A. (2005): Natural and nanoengineered chiral reflectors: structural color of manuka beetles and titania coatings. *Electromagnetics* 25, 391–408.
- [14] Gebeshuber I. C. und Drack M. (2008): An attempt to reveal synergies between biology and engineering mechanics. IMechE Part C: J. Mech. Eng. Sci., 222, 1281-1287