

翡翠贻贝珍珠层的光子彩虹色表征及理论模拟

李青梅 黄增琼 张刚生

(广西大学材料科学与工程学院, 广西南宁 530004)

摘要 利用光纤光谱仪、扫描电镜及理论模拟软件对翡翠贻贝珍珠层的彩虹色及微结构进行系统的研究。结果表明,珍珠层具有由文石板片与有机质交替排列形成的典型的一维光子晶体结构;其中文石板片的厚度从生长区的 392 nm 逐渐增大到壳中区的 537 nm,导致反射光谱中同级别光子带隙出现明显的红移现象;珍珠层彩虹色的主波长从 480 nm(蓝色)增大到 527 nm(绿色)。反射光谱测定及理论模拟表明,该珍珠层的 2~4 级光子带隙位于紫外区、蓝色和红色范围,从而导致珍珠层具有复杂的彩虹色。

关键词 光谱学;一维光子晶体;反射光谱;彩虹色

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0730001

Characterization and Theoretical Simulation of Photonic Iridescence of Nacre in *Perna Viridis*

Li Qingmei Huang Zengqiong Zhang Gangsheng

(College of Material Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China)

Abstract The iridescence and microstructure of nacre in *Perna viridis* are investigated by fiber spectrometer, scanning electron microscope (SEM) and theoretical simulated software. The following results are obtained: nacre has a typical one-dimensional photonic crystal structure that consists of aragonite sheet and organic matrix; thickness of aragonite sheets gradually increases from 392 nm in growing region to 537 nm in mature region of nacre, which leads to an obvious red shift of photonic band gaps with the same order; dominant wavelength of different regions of nacre increases from 480 nm (blue) to 527 nm (green). The results of measured reflection spectra and theoretical simulation indicate that the 2~4 order photonic band gaps of nacre are in ultraviolet, blue and red band, which cause the complicated iridescence of nacre.

Key words spectroscopy; one-dimensional photonic crystal; reflection spectra; iridescence

OCIS codes 300.6550; 330.1730; 160.5298

1 引 言

贝壳珍珠层(Nacre or mother of pearl)是由文石板片和有机质交替排列而成的天然复合材料。其独特的微结构和鲜艳的彩虹色吸引了不同领域科学家的目光^[1~3]。其中腹足纲鲍鱼壳珍珠层因具有鲜艳的彩虹色而受到广泛关注^[4~6],李勃等^[7]首次确认鲍鱼壳珍珠层一维光子晶体(带隙)结构,即由两种介电常数的材料(文石和蛋白质)交替排列而形成的周期性结构。光子晶体最大的特点是具有光子带隙,如果光子带隙位于可见光范围,则对应于光子带

隙的可见光被禁止传播,从而使材料呈现出相应的反射色^[8]。翡翠贻贝珍珠层具有和鲍鱼壳珍珠层类似的结构,然而至今尚未有学者对翡翠贻贝珍珠层彩虹色进行研究^[9~11]。为此,本文以翡翠贻贝为研究对象,对其珍珠层从生长区(growing region)到壳中区(central region)进行系统地反射光谱测定及微结构观察,利用理论模拟软件代替经验公式对反射谱进行模拟,确定其具有一维光子晶体的结构特征,存在的光子带隙是产生彩虹色的主要原因。利用色度坐标定量地表示珍珠层的彩虹色,更加直观,同时

收稿日期: 2011-12-30; **收到修改稿日期**: 2012-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(40772033)资助课题。

作者简介: 李青梅(1986—),女,硕士研究生,主要从事材料化工方面的研究。E-mail: lqm134@126.com

导师简介: 张刚生(1966—),男,博士,教授,主要从事矿物学方面的研究。E-mail: zhanggs@gxu.edu.cn(通信联系人)

也弥补了肉眼观察的缺陷,为珍珠颜色的定量分类提供理论依据。

2 实验方法

从广西南宁市海鲜市场选取年龄为1~2年的翡翠贻贝,将其软组织去除,并用蒸馏水洗净自然风干。选取具有代表性的贝壳样品,利用AvaSpec-2048型光纤光谱仪测定珍珠层不同区域的反射光谱,测定的波长范围为350~900 nm,入射光垂直入射,探头到反射面距离为2 mm,先测定光通过标准反射体即标准白板(WS-2)的反射数据,记为reference,再测定光打到样品上的反射数据,记为sample,为扣除环境光的影响,将探头用黑套封闭同时关闭光源后测一次数据,记为background,因此样品的反射率等于 $(\text{sample}-\text{background})/(\text{reference}-\text{background})$ 的比值。

然后利用S-3400N型扫描电镜(SEM)进行微结构研究(断面位置如图1中1、2和3区域);利用理论模拟软件OpenFilters^[12]进行理论模拟(OpenFilters是基于特征矩阵理论的软件,主要设置参数为文石、有机质折射率及两者的厚度和排列层数等)。物体表面颜色的表征一般采用国际照明委员会(CIE)规定的CIE1931标准色度系统来计算物体的三刺激值 (X, Y, Z) ,以公式 $x = X/(X+Y+Z)$ 和 $y = Y/(X+Y+Z)$ 为理论基础用软件计算出色度坐标 x 和 y ^[13]。实验使用标准光源A,其色度

坐标为 $(0.4476, 0.4075)$ 。因贝壳样品属于非自发光物体,因此利用标准光源和样品的色度坐标作图得到主波长。

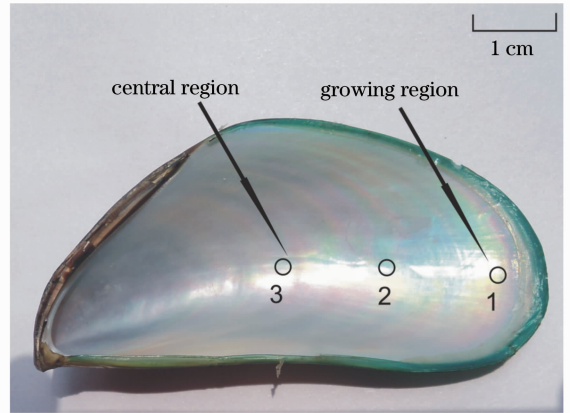


图1 翡翠贻贝的光子彩虹色

Fig. 1 Iridescence color of *Perna viridis*

3 结果与讨论

3.1 SEM 观察

图2(a)~(c)分别为翡翠贻贝珍珠层从生长区到壳中区的自然断面靠近其内层面的SEM照片。由图可观察到珍珠层具有明显的层状结构,由文石板片和有机质[图2(a)中白色箭头表示层间有机质所处位置]交替排列^[11]。在同一区域文石板片的厚度基本一致,而在不同区域,从生长区到壳中区厚度逐渐增大,分别为 (392 ± 34) nm、 (467 ± 38) nm和 (537 ± 22) nm,有机质厚度均为30 nm^[14]。

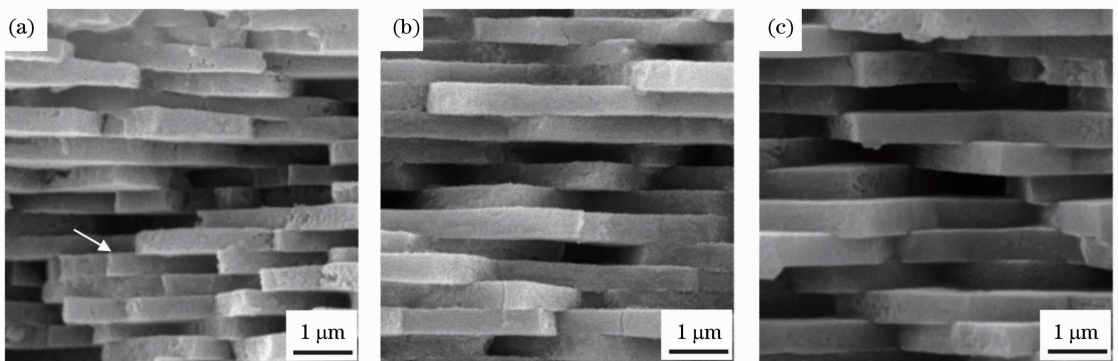


图2 珍珠层断面靠近内层面的SEM照片。(a)~(c)分别对应于图1中的1~3区域

Fig. 2 SEM images of natural cross section of nacre near the inner layer. (a)~(c) corresponding to areas 1~3 in Fig. 1

3.2 反射光谱

图3(a)~(c)中的1~3曲线为翡翠贻贝珍珠层的实测反射光谱,可见垂直入射时,从生长区到壳中区的光谱均呈现出三个反射峰,峰强随波长减小而逐渐降低,相同级别的反射峰波长分别为702~788 nm、473~532 nm和360~400 nm,呈现出明显

的红移现象。

3.3 色度坐标

利用色度学软件以图3中实测的反射光谱为基础,计算珍珠层彩虹色的色度坐标 (x, y) ,并在色度图(1931 CIE)^[13]中标出,其中各反射谱对应的坐标分别为1(0.410, 0.380)、2(0.427, 0.400)和3(0.396,

0.469)(见图4),并根据作图得出相应的主波长,分别为480、488、527 nm,对应的主色调为蓝色、青色和绿色。

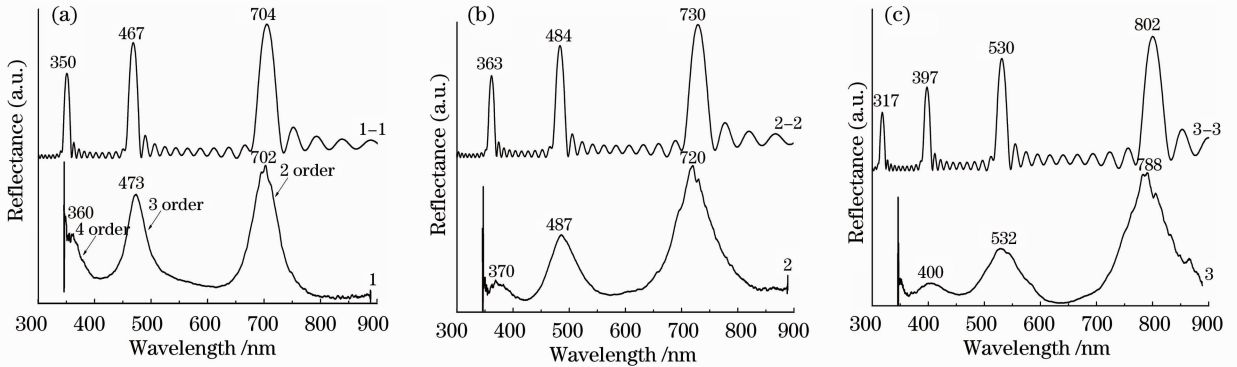


图3 珍珠层的实测和理论模拟反射光谱。(a)~(c)中1~3为实测光谱,1-1~1-3为理论模拟光谱
Fig. 3 Optical reflection spectra of different areas in nacre. (a)~(c) 1~3 are the measured reflection spectra and 1-1~3-3 are the simulated ones

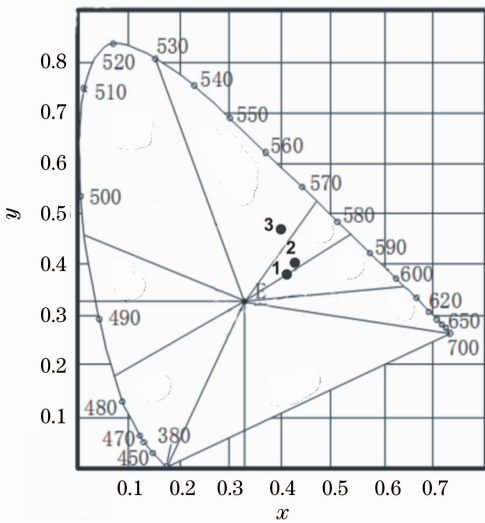


图4 珍珠层彩虹色的色度图。点1~3对应于图3中的光谱曲线1~3

Fig. 4 Chromaticity diagram of different areas in nacre (1~3 corresponding to the spectra in Fig. 3)

3.4 讨论

由于翡翠贻贝珍珠层是由文石板片和有机质定向交替排列形成的,周期长度从生长区到壳中区分别约为422、497、567 nm,有机质均为30 nm,这与张伟钢等^[14]研究大珠母贝中文石板片厚度在生长区比成熟区大不同,从而导致了两种贝壳在生长区和成熟区分别呈现出不同颜色。根据反射光谱的结果,各区域反射光谱均存在三级反射峰,分别位于702~788 nm、473~532 nm和360~400 nm,这与光学照片中观察到的结果相符合,即珍珠层反射明亮的红色、蓝绿色和紫色。另外,色度计算结果显示,图1中三个区域的主色调分别为蓝色(480 nm)、青色(488 nm)及绿色(527 nm)。本文对珍珠层彩虹色的定量描述

方法,可用于珍珠色彩的测定和计算,与肉眼观察相比,能更准确地进行珍珠质量的定量分类。

翡翠贻贝珍珠层具有一维光子晶体的结构特征,可利用基于特征矩阵理论的软件 OpenFilters 对珍珠层反射光谱进行理论模拟,其中软件计算参数中,文石板片厚度从生长区到壳中区[图2(a)~(c)]分别为393、468、538 nm,有机质厚度均为30 nm;文石和有机质的折射率指数分别为1.6和1.3;文石和有机质交替排列的总层数为20层。结果如图3(a)~(c)中1-1~1-3曲线所示。可见,从生长区到成熟区,理论模拟结果与实测的反射光谱相吻合,实测的带隙宽度要比理论模拟宽,这可能与实测光谱中文石板片不严格为平均值有关^[7]。同时,文石板片厚度的增大,是实测反射谱和理论模拟结果同级别光子带隙出现红移的主要原因。这与张伟钢等^[14]对大珠母贝珍珠层结构色的研究结果一致。与经验公式进行模拟计算相比,利用软件进行模拟时,使用20层有机质层和文石板片交替排列的模型,模拟结果更加接近实测反射谱。

综上所述,翡翠贻贝珍珠层具有一维光子晶体的结构特征,反射光谱的理论模拟结果和实测结果一致充分说明珍珠层存在光子带隙^[8],使珍珠层呈现相应频率的反射色^[15,16],即该珍珠层存在位于红色、蓝色和紫色三个频率的2~4级光子带隙,此结果与李勃等^[7]认为鲍鱼壳珍珠层只存在一个频率的光子带隙明显不同。

4 结论

1) 利用软件进行理论模拟的结果和实测反射

光谱结果一致,确认翡翠贻贝珍珠层可以起到一维光子带隙结构的作用,其光子带隙位于 702~788 nm、473~532 nm 和 360~400 nm,为合成一维光子晶体提供了一类理想的生物模板。从生长端到壳中区文石板片厚度增大,导致同级别的光子带隙出现红移现象。

2) 根据色度学原理,计算得出珍珠层从生长区到成熟区不同区域彩虹色的主波长为 480、488、527 nm,相应的主色调为蓝色、青色和绿色。利用色度坐标定量地表示珍珠层的彩虹色,将此方法用于珍珠的质量鉴定,可得到更准确的数据依据。

参 考 文 献

- Ding Shilei, Zhang Gangsheng. FTIR spectroscopic study on natural aragonitic ceramics-bivalve shells of *Hyriopsis Cumingii* [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(12): 2200~2202
丁世磊, 张刚生. 天然文石质陶瓷—三角帆蚌贝壳的 FTIR 光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(12): 2200~2202
- Ren Fengzhang, Wan Xindi, Ma Zhanhong *et al.*. Study on microstructure and thermodynamics of nacre in mussel shell[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **114**(1): 367~370
- Xie Lei, Wang Xiaoxiang, Li Jian. The SEM and TEM study on the laminated structure of individual aragonitic nacre tablet in freshwater bivalve *H. cumingii* Lea shell [J]. *J. Structural Biology*, 2010, **169**(1): 89~94
- Y. Liu, K. N. Hurwit, J. E. Shigley. Iridescence of a shell of the abalone *Haliotis refescens* caused by diffraction [J]. *J. Gemm.*, 2002, **28**(1): 1~5
- T. L. Tan, D. Wong, P. Lee. Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis glabra* [J]. *Opt. Express*, 2004, **12**: 4847~4854
- M. R. Snow, A. Pring. The mineralogical microstructure of shell: PART 2. the iridescence colors of abalone shells [J]. *American Mineralogist*, 2005, **90**(11-12): 1705~1711
- Li Bo, Zhou Ji, Li Longtu *et al.*. One-dimensional photonic crystal structure in abalone shell [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, **50**(13): 1422~1424
李 勃, 周 济, 李龙土等. 鲍鱼壳中的一维光子带隙结构[J]. *科学通报*, 2005, **50**(13): 1422~1424
- Deng Kaifa, Shi Dufang, Jiang Meiping *et al.*. Progress in the study of photonic crystal [J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2004, **21**(5): 555~564
邓开发, 是度芳, 蒋美萍等. 光子晶体研究进展[J]. *量子电子学报*, 2004, **21**(5): 555~564
- D. J. Brink, N. G. Van der Berg, A. J. Botha. Iridescent colors on seashells; an optical and structural investigation of *Helcion pruinosus* [J]. *J. Appl. Opt.*, 2002, **41**(4): 717~722
- D. J. Brink, N. G. Van der Berg. An investigation of green iridescence on the mollusc *Patella granatina* [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**(2): 338~343
- Jia Taixuan, Liu Zili, Zhang Gangsheng. XRD and FTIR spectra characteristics of nacreous layer in *Perna Viridis* [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(1): 131~133
贾太轩, 刘自力, 张刚生. 翡翠贻贝珍珠层的 XRD 和 FTIR 光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(1): 131~133
- L. Stephane, M. Ludvik. Open filters; open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): C219~C230
- Jing Qicheng, Jiao Shulan, Yu Bolin. Chrominance [M]. Beijing: Science Press, 1979. 68~124
荆其诚, 焦书兰, 喻柏林. 色度学 [M]. 北京: 科学出版社, 1979. 68~124
- Zhang Weigang, Wang Gang, Yan Jun *et al.*. Unique optical reflection spectra of bivalve nacre and its origin [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(5): 1186~1188
张伟钢, 汪 港, 严 俊等. 珍珠层独特的反射光谱特征及其成因[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(5): 1186~1188
- Zhang Gangsheng, Feng Qingling. Structural color and microstructure of ligament in bivalve shells of *Cyclina sinensis* [J]. *J. Mineralogy and Petrology*, 2006, **26**(3): 1~5
张刚生, 冯庆玲. 青蛤贝壳韧带中的结构色及微结构[J]. *矿物岩石*, 2006, **26**(3): 1~5
- Zhang Gangsheng. Photonic crystal structure of ligament in bivalve shells of *Pinctada maxima* [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(2): 240~242
张刚生. 大珠母贝韧带中的光子晶体型结构[J]. *科学通报*, 2007, **52**(2): 240~242

栏目编辑: 韩 峰