

文章编号: 0254 - 5357(2013)02 - 0263 - 06

不同颜色的淡水养殖珍珠呈色机理研究

严俊¹, 胡仙超², 王巨安¹, 严雪俊¹, 胡丹静¹, 刘培钧¹, 方诗彬¹

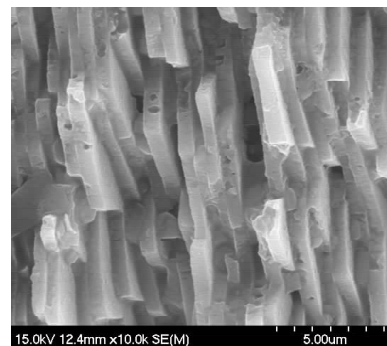
(1. 浙江省质量检测科学研究院黄金珠宝检测中心, 浙江 杭州 310013;

2. 浙江工业大学分析测试中心, 浙江 杭州 310014)

摘要: 珍珠的呈色机理一直存在有机物致色学说与微量金属离子致色学说, 鉴于有机物致色机理与物体本身结构无关及珍珠中微量金属元素的测定, 这些理论用于解释珍珠时呈色存在明显的局限, 直至目前珍珠的呈色机理尚无定论。本文采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线荧光光谱 (XRF)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 等技术, 对白、紫、粉红三种颜色的淡水养殖珍珠的呈色机理进行较为系统的研究。结果表明: 不同颜色珍珠的红外光谱无明显差异; 粉色珍珠中 Ti、Fe、Mg 与 Cu 的含量较白色与紫色珍珠高, 白色珍珠中 Mn 的含量较粉色珍珠高; 粉色与白色珍珠中 Ti、Fe、Cu 的含量差异较大, 但紫色与白色珍珠中 Ti、Fe、Cu 的含量几乎接近; 不同颜色珍珠的研磨粉体的颜色基本一致, 反射主波长为 (582 ± 1) nm, 说明珍珠内有机质与致色金属元素不应是珍珠呈色差异的主要原因。在同一直径不同颜色的珍珠中, 其近外表面区域内珍珠层文石板片的厚度大小不一, 其中粉色珍珠中文石板片的厚度相对较薄; 珍珠表面的“叠瓦状”结构疏密也并不一致, 粉色珍珠表面的文石片层更为紧密。研究认为, 珍珠中内部文石板片厚度及其外表面形貌的差异应是珍珠呈现不同颜色的直接原因。

关键词: 淡水养殖珍珠; 呈色机理; 化学组成; 微结构; 光子晶体

中图分类号: P574 **文献标识码:** A



收稿日期: 2012 - 08 - 07; 接受日期: 2012 - 10 - 20

珍珠是一类天然的有机宝石, 由大约 95% 的天然生物成因矿物碳酸钙及 5% 的蛋白质与多糖类有机高分子物质组成, 其中珍珠中碳酸钙的晶型因珍珠的质地、生长环境的不同而表现为文石、方解石、球文石或两种混合晶型^[1-2]。长期以来, 珍珠中珍珠层因其具有优异的物理力学性能 (如断裂伸长率、断裂韧性等), 光鲜与多彩的颜色, 倍受材料及生物医药工作者密切的关注^[3]。相关珍珠的研究较多热衷于其微结构、珍珠呈色机理与珍珠内部有机物的种类及其药理性研究^[4-5]。鉴于原子力显微镜 (AFM)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 及高分辨透射电镜 (HR-TEM) 在材料结构研究领域中的应用, 人们对珍珠微观结构的认识已达到较高的程度。相比于珍珠的微结构研究而言, 珍珠的呈色机理及

内部蛋白质对碳酸钙矿化机制的调控机理研究相对落后。特别是, 截至目前有关不同颜色的淡水养殖珍珠的呈色机理仍尚无定论。

自然界中物体的呈色主要有三类不同情形, 表现为: 色素致色 (如五颜六色的花朵、有机染料等), 结构致色 (如贝壳的虹彩、孔雀羽毛上的棕色眼斑等)^[6-10] 以及两者的共同作用致使物体呈色。就珍珠的呈色机理而言, 一直存在有机物致色学说^[11-12] 与微量金属离子致色学说^[13-14], 有机物致色与金属离子致色学说应与物体结构形态无直接关联, 但珍珠颗粒与其相应粉体的颜色发生了明显改变。同时, 由于 X 射线荧光光谱 (XRF) 等分析仪器对珍珠中微量金属元素的检测, 不同颜色的珍珠中各种致色金属元素的含量并不存在较大的差异, 所以已有

收稿日期: 2012 - 08 - 07; 接受日期: 2012 - 10 - 20

基金项目: 浙江省质量技术监督局系统重大研究专项 (20110103); 浙江省教育厅项目 (Y201225711)

作者简介: 严俊, 博士, 从事矿物功能材料研究。E-mail: yanj_zjut@163.com。

的理论在解释珍珠呈色机理上仍然存在一定的局限性。

本文以同一大小、不同颜色的淡水养殖珍珠为研究对象,对珍珠内的有机物及微量元素 Ti、Zn、Mg、Fe、Cu 等金属致色离子含量、珍珠的珍珠层与其表面形貌的亚微结构进行对比分析,并进一步从光子带隙^[15-20]的角度理论模拟了珍珠的呈色机制,以期解释珍珠呈色应由珍珠的表面及内部微观结构的效应共同主导。该研究为生物矿化材料的结构致色及类珍珠质材料的仿生合成提供理论支持,为珍珠的呈色机理提供参考依据。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验用白、紫、粉色珍珠均采自浙江诸暨山下湖镇淡水育珠蚌三角帆蚌体内,且珍珠光泽较佳。珍珠粉体采用电磁式制样粉碎机(杭州中拓仪器有限公司),粉碎时间 1 min。珍珠内截面采用电磁式制样粉碎获得,选取较平整的自然断面样品,进行超声清洗,自然风干,样品切勿进行抛光打磨处理。

1.2 测量仪器

鉴于有机色素对珍珠呈色的影响,试验中采用傅里叶红外光谱仪(Bruker Tensor 27 型,德国 Bruker 公司)就不同颜色的珍珠中有机物的异同进行检测。将样品粉末和磨细的 KBr 粉末按质量比 1:100 在玛瑙研钵中混合均匀,在手动压片机上制成透明薄片进行测试。红外光谱分析条件为:扫描范围 400~4000 cm^{-1} ,扫描次数 128 次,分辨率 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$,透射模式。

因珍珠中微量金属致色离子会对珍珠的呈色产生影响,采用荧光光谱仪(ARL ADVANT' X IntelliPower TM 4200,美国 Thermo 公司)对样品化学组成进行测定,分析条件为:工作电压 60 kV,工作电流 100 mA,光谱仪环境为真空。同时为了对比不同颜色的珍珠颗粒相应粉体颜色的差异,采用珠宝鉴定仪(Ideaoptics Opal-3000 Pro,上海复享仪器设备有限公司)进行粉体的色度学测量,测量时采用反射模式,光源为紫外可见光源。

为进一步说明珍珠的呈色与其微观结构存在的联系,珍珠外表面与内截面的微结构形貌的观察采用场发射扫描电镜(Hitachi FE-SEM S-4700,日本 Hitachi 公司)。其中为排除不同直径珍珠内珍珠层厚度的差异,本工作中 SEM 测试的样品均选用直径基本一致的珍珠。

2 结果与讨论

2.1 珍珠粉体的红外光谱分析

图 1 分别为白、紫、粉三种颜色的淡水养殖珍珠的红外光谱。可以清楚地看出,不同颜色的珍珠其红外光谱在其指纹区,碳酸钙的伸缩振动与弯曲振动特征峰未出现显著的频率位移。此外,在红外谱图的长波数区域,该区域多为有机物的特征吸收峰位;同样,在上述长波数区域内也未发现红外谱图存在明显的异同,不同颜色珍珠的特征吸收峰位几乎一致。可以表明,不同颜色的珍珠内部所含有机物基本相同,珍珠的颜色差异并不能说明其所含的有机成分不同,本文的结论与杨明月等^[13]及李雪英等^[14]工作中就有关珍珠的颜色与其中有机成分无明显的联系这一结论相吻合。

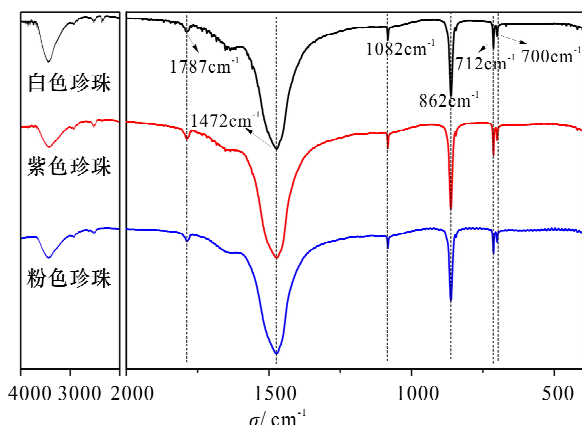


图 1 不同颜色淡水养殖珍珠粉体红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of freshwater cultured pearl with different color

图 2(a)是典型的三角帆蚌培育的三种不同颜色的养殖珍珠,分别为白色、紫色与粉色,图 2(b)、(c)、(d)分别为白色、紫色与粉色珍珠的电磁式制样粉碎后的粉体。值得注意的是,当珍珠颗粒在未进行机械力粉碎破坏处理前,三种颜色的珍珠能够极方便地被辨析,但是在同一研磨粉碎条件下制得的相应粉体的颜色基本无明显差异,粉体的光学照片分别如图 2(b)、(c)、(d)所示,且相应粉体的色度学测量结果见表 1。据有机物色素致色原理,在不破坏或者不减少某物质中的有机色素的前提下,生物体的颜色不因结构或者形态的改变而改变。即物体在形态改变前后,其两者的颜色应该一致。在本实验中,粉体是在极为简单的研磨条件下制得,因而不会对珍珠中的有机物存在较大的影响,但是,本

工作中色度学检测结果表明:不同颜色的颗粒状珍珠相应的研磨粉体颜色并无差异,且三者中粉体反射主波长基本一致,主波长为 (582 ± 1) nm,处在黄色波段,珍珠颗粒与其相应的珍珠粉颜色并不一致。上述结论再次证明有机物色素致色并不是珍珠呈色差异的主要因素。

2.2 珍珠粉体的 X 射线荧光光谱分析

有关珍珠中的金属离子致色问题,前人的研究多将珍珠的呈色差异归因于其内部含有的 Ti、Zn、Mg、Co、V、Fe、Cu 等金属离子的种类或含量相联系^[13-14]。但木士春等^[21]认为养殖珍珠的微量元素特征与其生长环境密切相关,即表明在同一生长环境条件下,珍珠中微量金属元素的含量应无明显的差异。

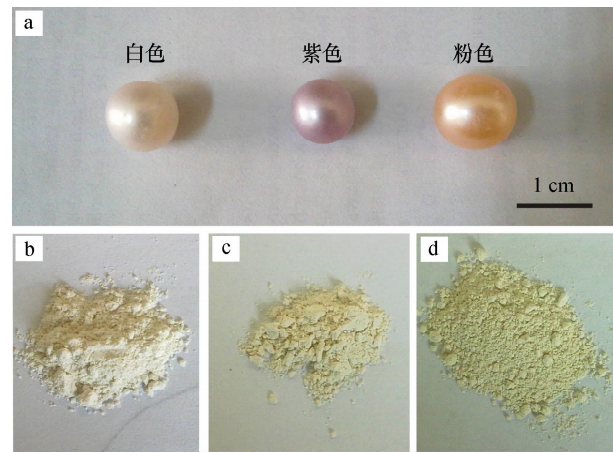


图2 不同颜色淡水珍珠及其粉体的光学照片
Fig. 2 Optic photos of freshwater cultured pearl and pearl powder with different color

表1 不同颜色珍珠粉体的颜色测量结果

Table 1 The testing results of different color for pearl powder

样品名称	(RGB)			(Lab)			反射主波长 λ/nm
	R	G	B	L	a	b	
白色珍珠	87	84	82	108.5	-7.9	-3.5	581
紫色珍珠	88	84	81	113.8	-7.7	-2.8	582
粉色珍珠	89	84	81	113.0	-7.5	-2.8	583

表2 不同颜色的淡水养殖珍珠化学组成

Table 2 Chemical composition of freshwater cultured pearl with different color

样品名称	$w_B/\%$										
	CaO	Na ₂ O	MnO ₂	TiO ₂	MgO	SrO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO
白色	55.3300	0.5560	0.1790	0.1100	0.0766	0.0602	0.0566	0.0338	0.0230	0.0099	0.0051
紫色	55.3500	0.5740	0.0897	0.1400	0.0732	0.0657	0.0605	0.0342	0.0195	0.0201	0.0059
粉色	54.7800	0.6340	0.0710	0.4870	0.1100	0.0555	0.0770	0.0963	0.0411	0.0274	0.0092

本文作者在实地采样过程中特别注意到,同一生长环境条件下同一个三角帆蚌体内并非只有一种颜色的珍珠产出,而是伴生有其他颜色(如白色、粉色等)的珍珠。据此,本文认为,由于生长环境相同,微量的致色金属离子不应该是珍珠呈现不同颜色的主要原因。为进一步验证上述推论,就不同颜色的珍珠粉体进行了化学组成与微量元素分析,结果见表2。

从表2测定结果可以看出,粉色珍珠中 TiO₂、Fe₂O₃、MgO 与 CuO 的含量较白色与紫色珍珠大,白色珍珠中 Mn 的含量比深色系粉色珍珠相对较高,而不同颜色珍珠中其他微量金属元素在本工作中未发现有明显差异。鉴于表2的 XRF 分析数据,若粉色与白色珍珠颜色的差异归因于珍珠内部 Ti、Fe、Cu 元素的含量不同,则 Ti、Fe、Cu 元素含量差异相差甚微的紫色与白色珍珠而言,理论上两者颜色不应该有较大的差异,但理论与肉眼观察到的结果并不吻合。可见,上述测试结论与分析表明金属离子致色学说存在存在一定局限性。

由上可见,在考虑有机质与金属离子解释珍珠致色机理时都存在极为明显的局限性,且实验中,较容易地发现珍珠颗粒结构在被破坏之后,颗粒与相应粉体的颜色发生极明显的改变,这一特征表明,珍珠的呈色与其结构必然存在联系。因此,极有必要就不同颜色的珍珠表面及内部显微结构进行较深入的对比研究。

2.3 珍珠微结构的扫描电镜分析

图3是同一直径的白色、紫色与粉色珍珠外表面及珍珠沿其径向近外表面区域,珍珠层的文石板片断面的 SEM 照片。可以较清晰地看出珍珠表面的文石板片呈“梯田式”延伸,文石板片之间如“叠瓦状”规则堆积,具有典型的光栅结构特征,如图3(a)、(c)、(e)所示。这些珍珠表面结构特征与张妮等^[22]利用 SEM 与原子力显微镜手段对珍珠表面的观察结果一致。但是经 CorelDraw 软件测量比较,白色、紫色与粉色珍珠中珍珠层的文石板片厚度分

别约为403.30 nm、351.23 nm与253.33 nm,分别如图3(b)、(d)、(f)所示,可见不同颜色的珍珠其文石板片的厚度存在极为明显的差异,其中粉色珍珠近外表面珍珠层的文石板片厚度较薄。与此同时,从三种颜色珍珠的外表面 SEM 图中还可以发现粉色珍珠表面的“叠瓦状”结构较为紧密,该表面结构特征应由内部较薄的文石板片结构的特征决定。上述珍珠表面结构特征在一定程度上暗示了文石晶体的结晶生长的某一特征,即文石的结晶生长应该同时在垂直与平行于珍珠层表面两个方向上,且当在垂直珍珠层表面上生长较慢时(文石板片厚度薄),其切线方向上的速度则会加快,因此会导致珍珠表面的“叠瓦状”结构更为紧密。

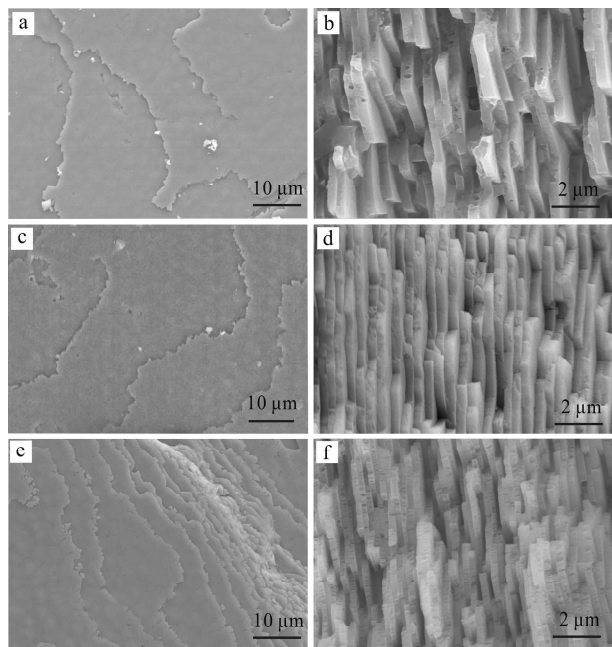


图3 不同淡水珍珠表面及内部自然断面 SEM 形貌
Fig.3 SEM images of outer surface and natural cross section of inner region nacre in different samples
a, b—白色珍珠; c, d—紫色珍珠; e, f—粉色珍珠。

鉴于一维光子晶体结构特征^[23],发现在珍珠内部结构中珍珠层与有机质同样呈“准一维光子带隙”结构排列。据修正后的光子晶体的反射峰位计算公式(Snell 定律)^[24-25]:

$$N\lambda = 2d \sqrt{n_e^2 - \sin^2\theta}$$

式中, N 为整数, $N = 2, 3, 4$; λ 为光的波长; d 为单一珍珠层与有机质层的平均厚度; $d = L_1 + L_2$,其中 L_1 、 L_2 分别为文石板片与有机质层的厚度, L_2 的计算公式见文献^[24]; n_e 为有效折射率,由文石与有机

质相对折射率共同决定; θ 为光线在样品表面上的入射角度。综上,白色、紫色与粉色珍珠的理论反射峰位见表3,表中令光线垂直入射,即 $\theta = 90^\circ$ 。

从表3可以得到,不可以单一地只考虑珍珠内部的光子带隙结构对珍珠呈色的影响。原因在于:对于白色珍珠而言,模拟的反射峰在可见光波段应为红色($N = 2$)与紫色($N = 3$),同样紫色珍珠的反射峰位为黄色与紫色,上述理论模拟与肉眼观察的珍珠颜色明显不符。由此可见,就珍珠的结构对颜色的影响中,珍珠的表面结构不仅仅决定其光泽的好坏^[22],而且对珍珠的呈色也同样有不可或缺的影响,且该结论与Tan等^[26]就贝壳内珍珠层表面的虹彩是由表面的凹槽结构对光的衍射及内部文石板片对光的干涉共同作用的结果一致。

表3 不同颜色珍珠模拟反射峰位

Table 3 Simulated reflection peak wavelength of pearls with different color

样品名称	厚度/nm		n_e	反射峰位/nm		
	文石板片 L_1	有机质层 L_2		$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$
白色珍珠	403.30	38.60	1.58	696.43	464.28	348.21
紫色珍珠	351.23	33.62		606.52	404.35	303.26
粉色珍珠	253.33	24.25		437.47	291.64	218.74

3 结语

通过分析不同颜色淡水养殖珍珠内有机质、化学组成及微量元素含量与种类的异同,并就珍珠表面及近珍珠外表面附近珍珠层文石板片的微观形貌特征的对比研究,可以发现,有机质与微量的金属元素不应是珍珠呈色差异的直接原因,初步推测珍珠表面的“叠瓦状”光栅结构与内部的“准一维光子带隙”结构是珍珠呈现不同颜色的直接因素。

同一直径大小、不同颜色的珍珠中,珍珠表面的“叠瓦状”结构的疏密程度与其近珍珠表面的文石板片厚度存在一定的对应性,即表面的“叠瓦状”结构越致密,近珍珠外表面附近的珍珠层文石板片的厚度越薄,这些特征可以为珍珠的生物矿化过程(即珍珠的生长特点)提供较为重要的参考信息。

此外,由于珍珠的矿化机制受贝壳组织中外套膜分泌的有机质的调控,即珍珠的微观结构、无机物碳酸钙的晶型等受到外套膜分泌的有机质影响,而贝壳的生长环境(如水体温度、水体 pH 值等)又将影响贝壳外套膜分泌有机物及无机矿物离子的能力。因此,若是珍珠的内外微观结构决定珍珠的呈色,人为地对贝壳的生长环境进行调控,进而间接地

对珍珠的矿化形成过程进行干预,以期实现多色系珍珠的养殖,该课题又将是淡水养殖珍珠研究领域又一热点。

4 参考文献

- [1] Ma H Y, Li R K, Yang L X, Zhang B L, Shen M D, Mu S C, Wei Q G. A modified integrated model of the internal structure of Chinese cultured pearls [J]. *Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition*, 2011, 26(3): 510–513.
- [2] 张妮,郭继春,张学云,李加贵.淡水珍珠中文石球粒的发现与成珠机制探讨[J]. *矿物学报*, 2005, 25(3): 307–311.
- [3] 张恩,彭明生,梁超伦,邹永廖,邢铭.珍珠显微结构及纳米矿物的电镜分析[J]. *矿物学报*, 2008, 28(2): 112–116.
- [4] 黄青萍,盘红梅.珍珠的药理作用及临床应用[J]. *时珍国医国药*, 2000, 11(6): 564–565.
- [5] Hoskins C L, Alexander V. Determination of carotenoid concentrations in marine phytoplankt on by resonance Raman spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1977, 49(6): 695–697.
- [6] Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R. Color mixing in wing scales of a butterfly [J]. *Nature*, 2000, 404: 457.
- [7] Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R. Photonic structure in biology [J]. *Nature*, 2003, 424: 852–855.
- [8] 李勃,李琦,周济,李龙土.庄周之梦蝶的光子带隙结构[J]. *科学通报*, 2004, 49(22): 2367–2368.
- [9] Zi J, Yu X, Li Y, Xu C, Wang X. Coloration strategies in peacock feather [J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(22): 12576–12578.
- [10] Paker A R, Welch V L, Driver D, Matini N. Structure color-opal analogue discovered in a weevil [J]. *Nature*, 2003, 426: 786–787.
- [11] 李耿,林瓴,沙拿利,赵海云.淡水养殖珍珠的光泽颜色与有机质的关系初探[J]. *桂林工学院学报*, 2007, 27(4): 569–571.
- [12] 张刚生,谢先德,王英.三角帆蚌贝壳珍珠层中类胡萝卜素激光拉曼光谱研究[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 389–392.
- [13] 杨明月,郭守国,史凌云,王伟忠.淡水养殖珍珠的化学成分与呈色机理研究[J]. *宝石与宝石学杂志*, 2004, 6(2): 10–13.
- [14] 李雪英,王海增,孙省利,张际标.不同颜色珍珠的傅里叶变换红外光谱和石墨炉原子吸收光谱分析[J]. *宝石与宝石学杂志*, 2007, 9(1): 15–18.
- [15] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2059–2062.
- [16] John S. Strong localization of photonics in certain disordered dielectric super lattices [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2486–2489.
- [17] Ho K M, Chan C T, Soukoulis C M. Existence of a photonic gap in periodic dielectric crystals by multibeam laser interference into a photopolymerizable resin [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65(25): 3152–3155.
- [18] Li Z Y, Wang J. Creation of partial band gaps in anisotropic photonic-band-gap structure [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(7): 3721–3729.
- [19] Yablonovitch E. Photonic band gap structures [J]. *Journal of Optical Society of American B*, 1993, 10(2): 283–294.
- [20] Fink Y, Winn J N, Fan S, Chen C. A dielectric omnidirectional reflector [J]. *Science*, 1998, 282(5394): 1679–1682.
- [21] 木士春,马红艳.养殖珍珠微量元素特征及其对珍珠生长环境的指示意义[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 551–553.
- [22] 张妮,郭继春,张学云,李加贵.珍珠表面形貌的 AFM 和 SEM 研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2004, 24(4): 370–374.
- [23] 李勃,周济,李龙土,李琦,韩朔,郝智彪.鲍鱼壳中的一维光子带隙结构[J]. *科学通报*, 2005, 50(13): 1422–1424.
- [24] 严俊,张刚生.褶皱冠蚌贝壳结构特征及其彩虹色呈色机制[J]. *安庆师范学院学报:自然科学版*, 2011, 17(3): 83–85.
- [25] 张伟钢,严俊,汪港,李浩璇,张刚生.一种天然湿敏性二维可调光子带隙材料及其光学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(1): 57–60.
- [26] Tan T L, Wong D, Lee P. Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis Glabra* [J]. *Optics Express*, 2004, 12(20): 4847–4854.

Investigation on the Coloring Mechanism of Freshwater Cultured Pearls with Different Color

YAN Jun¹, HU Xian-chao², WANG Ju-an¹, YAN Xue-jun¹, HU Dan-jing¹, LIU Pei-jun¹, FANG Shi-bin¹

(1. Zhejiang Gold & Gem Quality Test Center, Zhejiang Test Academy of Quality, Hangzhou 310013, China;

2. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The coloring mechanism of pearls was debated on organic pigment or trace metal ions. In view of the theory of the coloring mechanism from organic pigment, which had no relationship with the structure of the object combined with the results of the trace metal elements determined by X-ray Fluorescence Spectrometry or the other instruments, the above two theories can not explain the coloring of pearls. The coloring mechanism of freshwater cultured pearls was investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray Fluorescence Spectrometry and Field Emission-Scanning Electronic Microscope. The results indicate that, in terms of pearls with different color, the characteristic peaks were almost the same in the middle infrared spectra of freshwater cultured pearls, which is due to the chemical bonds of organics in pearls. The contents of Ti, Fe, Mg and Cu elements in pink pearls were higher than those in white and purple pearls. Additionally, the content of Mn in white pearl was higher than that in pink ones. The contents of Ti, Fe and Cu elements were different between white and pink pearls, but they were the same between white and purple pearls. The color of ground powders of white, violet and pink pearls was almost the same yellow and the domain reflection wavelength was (582 ± 1) nm. The above results showed that the coloring mechanism is from organic pigment or those trace metal elements directly. Although the diameters of pearls were the same, it was firstly discovered that the thickness of aragonite sheets were obviously different in the nacreous layer near the surface region of pearls for different colored pearls. The aragonite sheets hosted in pink pearls were the thinnest. Furthermore, the imbricate structure and morphology were also different on the surface of pearls, and that on the surface of pink pearls was the most inseparable when comparing with white and purple pearls. Hereby, the coloring mechanism of freshwater cultured pearl was attributed to the differences in the thickness of aragonite sheets and surface morphology.

Key words: freshwater cultured pearl; coloring mechanism; chemical composition; microstructure; photonic crystal