中国科学: 技术科学 2012 年 第 42 卷 第 1 期: 32 ~ 37
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

基于 PCA 的 Morpho 蝶翅分级结构变色现象研究

江轩, 史铁林, 左海波, 杨雪峰, 邬文俊, 廖广兰*

华中科技大学数字制造装备与技术国家重点实验室, 武汉 430074
* E-mail: guanglan.liao@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2011-01-29; 接受日期: 2011-04-11
国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2009CB724204)和国家自然科学基金(批准号: 90923019, 50975106)资助项目

摘要 Morpho 蝴蝶呈现显著闪耀的蓝色光泽, 这与蝶翅表面的分级微纳结构密切相关. 将甲醇、乙醇、异丙醇 3 种折射率不同的液体滴加到鳞片表面, 鳞片结构反射率下降, 主波峰右移, 蝶翅变为黄绿色; 液体完全挥发后, 又还原为蓝色. 同时, 对典型蝶翅微纳结构进行建模, 仿真分析出液体滴加过程中反射率的变化规律. 进一步运用主成分分析方法对甲醇、乙醇、异丙醇滴加过程中反射率的实验和仿真数据进行主元提取和降维处理, 在三主元坐标系中得到反射率的变化曲线, 从而可以监测滴加液体时蝶翅结构的典型变色过程, 并且通过映射点密集分布区域能够直观辨识出不同液体. 上述结论为仿 Morpho 蝶翅微纳结构的环境介质检测和数据分析提供了指导, 对其制造和应用具有重要的借鉴意义.

关键词
Morpho 蝴蝶
分级结构
变色现象
主成分分析

Morpho 蝴蝶呈现显著闪耀的蓝色光泽, 是自然界中生物结构色的典型代表. 当光源入射角度或者周围环境介质发生变化时, 蝶翅的颜色和亮度会相应改变. 这种现象与蝶翅表面分级微纳结构的基本光学作用有关[1~3]. Morpho 蝶翅变色现象研究可追溯到 1895 年 Walter[4]对 Morpho menelaus 的观察实验, 他记录到空气中 Morpho menelaus 呈现耀眼的蓝绿色, 在乙醚(折射率 n=1.36)蒸气氛围下呈现出纯绿色, 在三氯甲烷(n=1.45)气体氛围下变成淡黄绿色, 且亮度减少, 而阳光直射下浸入苯(n=1.52)或者 CS_2 液体中, 则呈现出黄绿色. Birró 等人[5]分析了蝴蝶翅膀在不同气氛中颜色变化和反射强度的测量结果, 指出蝴蝶鳞片中拥有结构性颜色的光子微粒可能构成一种便宜简便的生产高选择性、高敏感性气体传感器的材料. 2007 年 GE 科学家 Potyrailo 等人[6]在 Nature Photonis 上撰文指出, Morpho 蝴蝶鳞翅分级的微纳结构产生明亮的彩虹色, 这些结构与不同气体作用得到显著不同的反射光谱, 且具有高选择性. 2010 年 GE 全球研发中心(http://www.genewscenter. com)宣布, 将与美国多家科研院所合作开发高灵敏度、高选择性的仿生光敏传感器, 灵感即来自蝴蝶翅膀纳米结构所具备的敏锐的感光性和化学感知特性. 国内任露泉、韩志武等人[7, 8]系统开展了多种蝴蝶翅面结构变色的机理及实验研究. 金魁等人[9]应用时域有限差分方法结合外延表面技术对 Morpho 蝴蝶翅膀结构的电磁散射特性进行了研究. 何小祥等人[10]深入研究了 Morpho 蝴蝶翅膀微结构中光子晶体各结构参数对光散射角偏特性的影响. 此外严格耦合波理论也引入到仿 Morpho 蝴蝶鳞翅微纳结构的光学特性研究中[11], 仿真结果阐明了环境折射率的微小变化会引起反射谱曲线的明显变化, 导致颜色变化.

本文实验与仿真分析相结合, 研究了滴加甲醇、

英文版发表信息: Jiang X, Shi T L, Zuo H B, et al. Investigation on color variation of Morpho butterfly wings hierarchical structure based on PCA. Sci China Tech Sci, 2012, 55: 16–21, doi: 10.1007/s11431-011-4528-4

乙醇、异丙醇 3 种不同折射率液体时 Morpho 蝶翅分级结构反射率变化情况，并运用主成分分析方法(principal components analysis, PCA)进行数据处理，分析了 Morpho 蝶翅分级结构的变色现象.

1　实验及仿真

1.1　实验平台及测量方法

图 1 为搭建的反射式探头光学测量系统. HL-2000 钨卤白光光源发出的光经过光纤进入 QR400-7-UV/VIS 反射探头(光斑直径约 2 mm, 距样品或漫反射标准参考板 3 mm), 均匀分布到探头外围的照明光纤中, 然后垂直照射到测量样品表面(或漫反射标准参考板). 反射光线由探头中心的检测光纤接收, 并传输至高分辨率光谱仪(Ocean Optics HR 2000+, 波长范围 200~1100 nm, 最小分辨率 0.035 nm FWHM). 光谱仪通过 USB2.0 接口接入计算机, 再由光谱处理软件(SpectraSuite)进行光谱数据读取分析.

为了得到反射率曲线, 首先在测量平台上放入漫反射标准参考板, 读取参考光谱 R_λ; 然后将漫反射标准参考板换成等高度的测量样品, 进行变色实验, 读取反射光谱 S_λ; 关闭光源(或者利用挡板截断光路), 读取背景光谱 D_λ. 根据公式

$$T_\lambda = \frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \times 100\%. \tag{1}$$

即可计算出样品的反射率 T_λ.

1.2　Morpho 蝴蝶鳞翅结构

实验中选取巴西大蓝闪蝶(Morpho didus), 如图 2(a)所示, 整体呈现出闪耀的蓝色光泽. 其翅膀表面具有双层鳞片结构(如图 2(b)), 单鳞片近似长方形, 表层鳞片透明, 而亮蓝色的底层鳞片是结构色的主要成因[12]. 图 2(c)为底层鳞片截面的 TEM 照片, 可以看到截面呈现出由周期排列的脊构成类似光栅的分级结构; 每个脊包含若干非等宽不对称分布的层状结构.

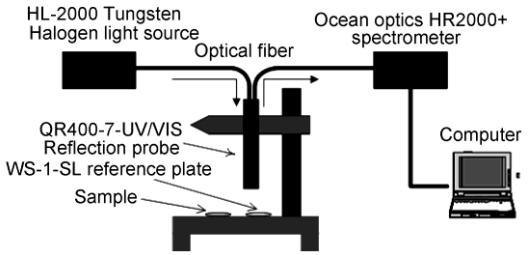

图 1　反射式探头光学测量系统示意图

1.3　变色实验研究

由于 Morpho 蝶翅表面微纳结构具有疏水性[13], 实验过程中选择易挥发、表面力小的无水甲醇、乙醇、异丙醇, 这些液体能够充分浸润蝶翅分级结构. 从同一块亮蓝色翅膀剪取三片洁净的 5 mm×5 mm 小块鳞片作为样品, 使用微量注射器滴加液体到其表面, 滴加量约 0.05 mL. 图 3 为滴加甲醇时鳞片颜色变化结果: 液体扩展到鳞片表面瞬间, 蓝色鳞片变成黄绿色, 亮度下降; 随着液体挥发, 鳞片的绿色逐渐变淡, 亮度持续增加; 液体挥发完全后, 鳞片还原成原来的亮蓝色. 滴加 3 种液体时鳞片的显著变色过程都在 30~50 s 内完成, 持续时间依照滴加量大小和液体挥发性强弱会有所不同.

图 4 为 3 种液体滴加实验中 4 个典型时刻的反射率曲线对比. 以甲醇实验曲线为例, 滴加前空气中反射率(曲线 1)峰值最大可达 0.65, 主波峰处在青蓝波段(420~500 nm), 鳞片呈现闪耀的青蓝色. 滴加瞬间液体流动扩展到鳞片表面, 反射率峰值迅速下降, 主波峰右移. 其后主波峰略微上升, 经历一段稳定时期(曲线 2), 曲线波动很小, 此刻甲醇刚好完全浸没鳞片结构, 主波峰值最大不超过 0.2, 并处在黄绿波段

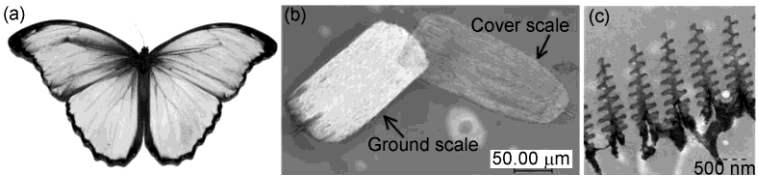

图 2　大蓝闪蝶

(a) 翅膀外表照片; (b) 翅膀双层鳞片放大照片; (c) 底层鳞片截面的局部 TEM 照片

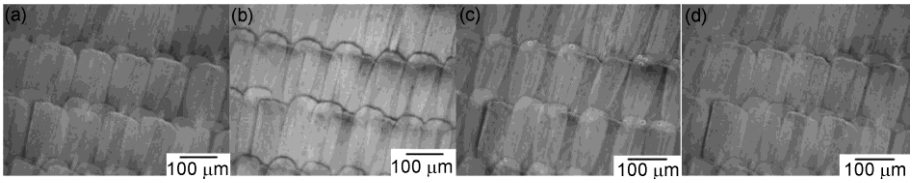

图 3　滴加甲醇过程中大蓝闪蝶鳞翅局部颜色变化照片

(a) 滴加前呈现亮蓝色; (b) 浸没时呈现黄绿色; (c) 逐渐挥发时绿色变淡; (d) 挥发完全时还原为亮蓝色, 但亮度有所减弱

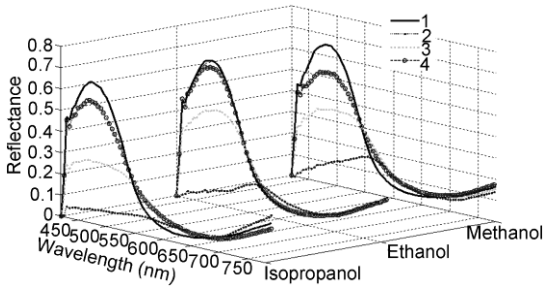

图 4　三种液体滴加前后反射率实验曲线对比

(1~4 组曲线分别对应图 3 中 1~4 各状态的典型时刻)

(500~600 nm), 鳞片呈现黄绿色. 甲醇逐渐挥发, 反射率峰值逐渐变大, 主波峰左移(曲线 3). 完全挥发后, 反射率峰值稳定在 0.5 左右, 鳞片恢复亮蓝色(曲线 4). 由于甲醇具有较强的腐蚀性, 试验中甲醇不可避免会对鳞片结构造成不可逆的破坏, 因此恢复后蝶翅分级结构在空气中的反射率曲线主峰值比滴加前的主峰值减小(参见图 4 中曲线 1, 4), 鳞片亮度也有所减弱(参见图 3(a), (d)).

同样, 滴加乙醇和异丙醇时, 反射率曲线主波峰也会下降右移, 稳定一段时间后再上升左移, 滴加前后反射率峰值都有所减少. 由图 4 进一步看出, 3 种液体稳定时期(曲线 2)主波峰值和主波峰对应波长有一定差别, 这和蝶翅分级微纳结构与不同液体作用产生的光学效应有关, 可以提取这些差异信息来区分 3 种液体. 恢复后的反射率曲线也有差异, 这与液体腐蚀性强弱等因素有关. 乙醇滴加前后反射率主峰值减小很少, 表明乙醇对鳞片结构影响较弱, 而甲醇滴加前后反射率变化最大, 可能与甲醇腐蚀作用最强、鳞片结构变化最显著有关.

1.4　蝶翅微纳结构建模及反射率仿真

由图 2(c)可以发现, 单个鳞片具有周期性排列的分级脊状结构, 每个脊状截面为 6~8 层角质层与空气交替组成. 结合 Morpho 蝶翅脊状结构参数[14]和仿真模型分析[11], 对底层鳞片微纳结构进行二维建模(如图 5), 相邻脊之间的周期宽度为 700 nm, 基底厚 600 nm, 每个脊状结构由 8 层角质层与空气交替组成, 角质层厚度为 80 nm, 空气层厚度为 120 nm, 角质层宽度从下到上按照等差数列递减, 最大宽度 270 nm, 最小宽度 120 nm. 构成鳞片结构的角质层复折射率为$(1.56\pm0.01)+i(0.06\pm0.01)$[15], 实验中滴加的 3 种液体折射率为甲醇 1.329、乙醇 1.36、异丙醇 1.3776. 采用严格耦合波理论, 将鳞片模型视为多层光栅结构, 以 TM(transverse magnetic)偏振模式的入射光垂直照射到结构表面, 进行仿真分析(transverse electric, TE 偏振模式结果类似). 角质层折射率取 1.56(不考虑虚部), 空气折射率取 1. 按液体高度均匀降低, 模拟滴加试验中鳞片反射率随液体挥发的变化过程.

图 6 为 3 种液体滴加前后典型时刻的反射率仿真曲线对比. 其中三维模型插图示意滴加过程中典型时刻的液体与鳞片微纳结构的关系: 1 表示起始状态, 即填充介质是空气; 2 表示液体完全浸没鳞片结构; 3 表示液体挥发过程中部分浸没鳞片结构; 4 表示液体挥发完全后状态. 以甲醇仿真曲线为例, 与图 4 甲醇实验曲线相比, 滴加过程中曲线的变化趋势基本相

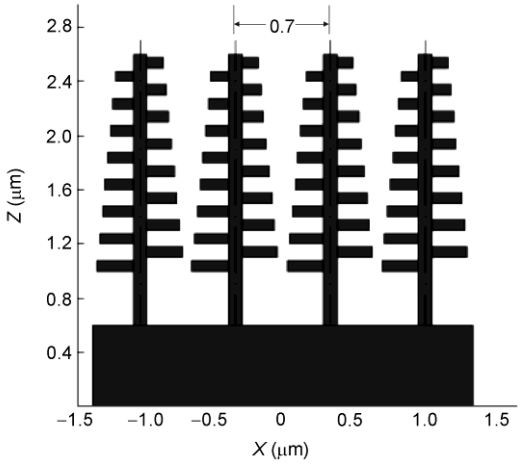

图 5　大蓝闪蝶蝶翅微纳结构二维模型示意图

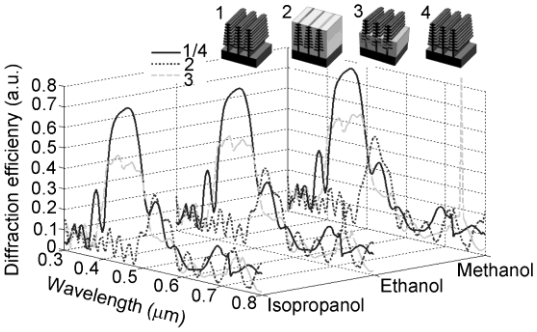

图 6　三种液体滴加前后的反射率仿真曲线对比

1~4 组曲线分别对应三维模型插图的 1~4 各典型时刻. 插图表示典型时刻液体(青色)与鳞片微纳结构(灰色)的关系: 1/4-液体未填充; 2-液体完全浸没; 3-液体部分浸没

同. 初始状态未滴加液体时, 反射率主峰在青蓝波段(曲线 1); 滴加后反射率主波峰移向黄绿波段, 而且当甲醇刚好完全浸没脊状结构, 或液面稍高/稍低于结构顶端时, 同样存在反射率波动不大的稳定状态(曲线 2). 随后液面高度持续下降, 液体从上到下逐渐从角质层间隙挥发, 反射率主波峰左移, 峰值上升, 进入恢复期(曲线 3: 取 3 种液体液面高度相同时的数据进行对比). 仿真时不考虑液体对鳞片结构的破坏作用, 最终恢复后曲线(曲线 4)与滴加前曲线完全重合.

对仿真与实验结果进行比较, 可见两者具有较好的一致性. 3 种液体滴加时稳定状态的仿真曲线与实验曲线相比, 主波峰值都符合甲醇高于乙醇, 乙醇高于异丙醇的规律; 主波峰处对应波长也有差异, 说明液体折射率不同会造成鳞片反射率差异. 对应状态的实验曲线普遍比仿真曲线偏低, 如滴加前空气中仿真曲线主峰值达到 0.75, 而实验曲线主峰值约 0.65; 稳定状态仿真曲线主峰值在 0.4 上下, 而实验曲线主峰值不超过 0.2. 这是由于实验中鳞片样品反射光向四周发散, 探头接收区域有限, 只能得到大部分反射光, 而不可能获取所有反射光, 因而较之仿真时默认完全接收反射光的强度会有所降低. 此外鳞片结构并不是完全的规则结构[16], 如脊状结构角质层与基底平面有一定倾角, 脊间距离不等, 也会影响反射光的强度. 这些因素都会造成仿真曲线比对应实验曲线偏高.

2　PCA 分析及结果讨论

为了研究蝶翅分级结构反射率与环境介质(如空气、甲醇、乙醇、异丙醇)折射率的变化关系, 引入PCA方法对实验和仿真得到的反射率数据进行分析. PCA是一种考察多个数值变量间相关性的多元统计方法, 通过导出少数主成分实现数据降维, 尽可能多的保留原始变量的信息, 而且便于直观看到数据的结构. 具体则是通过样本数据的标准化、求相关系数矩阵的特征值、选取主元、求样本在主元上得分等步骤实现[17]. 根据累积贡献率选取主元时, 通常选取若干主元以使累积贡献率在70%～80%为宜, 这样丢失信息不多, 且后续计算也不至于很复杂. 该方法已广泛用于图像处理、生物分析等领域[18~20].

液体滴加实验中, 光谱仪每隔0.5 s取一次光谱数据, 3种液体滴加前后总共取到150组数据, 每组数据包含2048个波长采样点对应的光谱, 利用公式(1)计算出各采样波长处的反射率. 实验过程中主要关注可见光波段的颜色变化, 所以只筛选波长在420~780 nm之间的数据进行分析. 处理后实验数据的相关系数矩阵$\boldsymbol{R}_1$特征值及累积贡献率如表1.

由于前3个特征值的累积贡献率已经达到97.96%, 即可选取这3个特征值为主元(主成分), 计算出样本在三主元上的得分值, 得到三维映射图7.

从PCA结果图中可直观观察到整个滴加过程的变化情况: 总体来说, PCA图中3种液体对应数据点的变化趋势相近, 说明滴加过程有相似的反射率变化规律. 滴加前初始状态即空气中3种液体反射率相近, 之后每种液体都有一块数据点密集分布区域(用

表 1　相关系数矩阵 $\boldsymbol{R}_1$ 的特征值及累积贡献率

Eigenvalues	Contributions	Cumulative contributions
94.5701	0.5254	0.5254
56.1867	0.3121	0.8375
25.5763	0.1421	0.9796

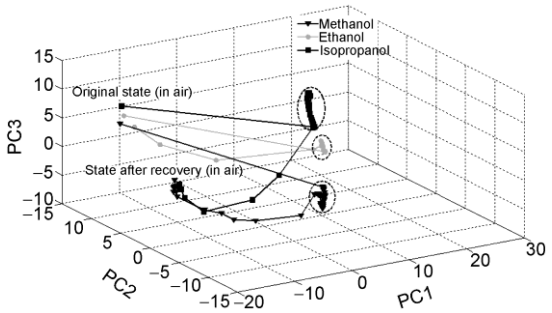

图 7　实验数据提取三主元后得到的反射率曲线 PCA 图

圆圈标出), 对应各自的稳定状态, 可用来区分液体种类. 随着3种液体挥发, 对应的数据点逐步从密集分布区域回到恢复后状态区域. 乙醇起始状态和恢复后状态对应点很靠近, 这与原始数据图4中曲线1和4非常接近相吻合. 该PCA结果能简洁地反映出蝶翅结构变色过程中反射率的变化规律, 通过对应点的位置及分布可以监测到典型的变色过程, 并且通过点密集分布区域容易辨识出不同的液体.

仿真过程中, 液面高度从图5所示的Z轴方向3.6 μm(基底上表面以上3 μm)开始降低, 直到基底上表面挥发完毕. 假定挥发过程匀速, 每降低0.1 μm取一次仿真数据, 一种液体包括滴加前和恢复后空气中的数据一共有31组, 3种液体共93组. 仿真过程每5 nm采样计算一次, 波长范围为300~800 nm. 对仿真数据进行前处理后, 再采用PCA方法计算, 得到相关系数矩阵$\boldsymbol{R}_2$的特征值及累积贡献率如表2.

前3个特征值的累积贡献率已经达到74.3%, 可选取这3个特征值为主元, 计算出仿真样本在三主元上的得分值, 得到三维映射图8.

表 2　相关系数矩阵 R_2 的特征值及累积贡献率

Eigenvalues	Contributions	Cumulative contributions
27.8388	0.5800	0.5800
4.2145	0.0878	0.6678
3.6080	0.0752	0.743

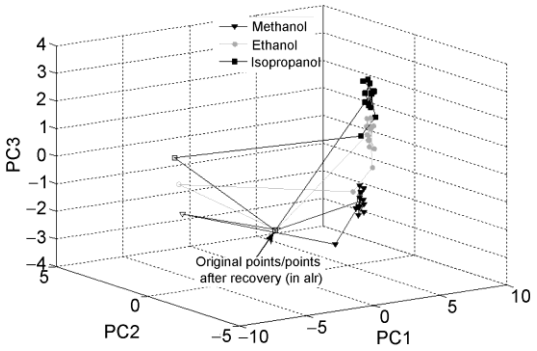

图 8　仿真数据提取三主元后得到的反射率曲线 PCA 图

与实验数据的PCA结果类似, 图8中仿真数据点的变化趋势也很明显, 同样, 也可以通过映射点的密集区域(稳定状态)的不同分布来辨识出不同液体. 3种液体滴加前和恢复后的状态都是按无液体填充的情形进行仿真, 故这些状态的反射率曲线相同, 在PCA图中对应同一个点(起始点、恢复点重合). 同种液体从起始点经过密集区域, 再回到恢复点, 亦可直观反映出蝶翅结构随液面高度降低的反射率变化规律. 另外, 实验和仿真数据对比, 也印证了蝶翅分级微纳结构建模的正确性和结合PCA分析方法的可行性, 表明仿Morpho蝶翅分级结构可用于监测环境介质影响的变化过程, 进而有效识别出不同的环境介质.

3　结论

本文实验与仿真分析相结合, 研究了滴加甲醇、乙醇、异丙醇 3 种不同折射率液体时 Morpho 蝶翅分级结构的反射率变化情况, 结论如下.

(i)当甲醇等液体滴加到大蓝闪蝶鳞翅结构表面时, 鳞片反射率下降, 波峰右移, 稳定时处在黄绿波段; 随着液体挥发, 反射率波峰逐渐左移, 且峰值上升, 挥发完全后, 波峰重新回到青蓝波段. 因此, 滴加不同液体过程中鳞片反射率的变化趋势相同, 但波峰位置及大小根据介质折射率及对鳞片结构的腐蚀性差异而有所不同. 对蝶翅微纳结构建模的仿真结果亦印证了这一结论.

(ii)运用主成分分析方法对 3 种液体滴加过程中鳞片反射率的实验数据和仿真数据进行了主元提取和降维处理, 得到反射率曲线的 PCA 映射图, 可用于监测蝶翅环境介质的变化过程; 根据图中稳定状态对应的数据密集分布区域, 进而可辨识出不同折射率的液体介质.

上述结论为仿Morpho蝶翅微纳结构的环境介质检测和数据分析提供了指导, 对其制造和应用具有重要的借鉴意义.

参考文献

1　Kinoshita S, Yoshioka S, Yasuhiro F, et al. Photophysics of structural color in the Morpho butterflies. Forma, 2002, 17: 103–121
2　Kinoshita S, Yoshioka S, Miyazaki J. Physics of structural colors. Rep Prog Phys, 2008, 71: 076401(8–19)
3　Mark G, Vertesy Z, Kertesz K, et al. Order-disorder effects in structure and color relation of photonic-crystal-type nanostructures in butterfly wing scales. Phys Rev E, 2009, 80: 051903(1–11)

4 Walter B. Die Oberflachen Oder Schillerfarben. Braunschweig, 1895
5 Biro L P, Kertesz K, Vertesy Z, et al. Photonic nanoarchitectures occurring in butterfly scales as selective gas/vapor sensors. Proc SPIE, 2008, 7057: 705706(1–8)
6 Potyrailo R A, Ghiradella H, Vertiatchikh A, et al. Morpho butterfly wing scales demonstrate highly selective vapour response. Nature Photon, 2007, 1: 123–128
7 任露泉, 邱兆美, 韩志武, 等. 绿带翠凤蝶翅面结构光变色机理的试验研究. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2007, 37: 952–957
8 韩志武, 邬立岩, 邱兆美, 等. 紫斑环蝶鳞片的微结构及其结构色. 科学通报, 2008, 53: 2692–2696
9 金魁, 何小祥, 陈如山. 蓝蝴蝶翅膀结构电磁散射特性分析. 南京理工大学学报, 2007, 31: 118–120
10 何小祥, 李浩. 特殊光子晶体电磁散射角偏特性及其应用研究. 光学学报, 2008, 29: 256–261
11 廖广兰, 左海波, 曹艳波, 等. 仿 Morpho 蝴蝶鳞翅微纳结构的光学特性研究. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 14–20
12 Ding Y, Xu S, Wang Z L. Structural colors from Morpho peleides butterfly wing scales. J Appl Phys, 2009, 106: 074702(1–6)
13 Cong Q, Chen G H, Fang Y, et al. Super-hydrophobic characteristic of butterfly wing surface. J Bionic Eng, 2004, 1: 249–255
14 Rebecca E. Investigating the Use of Replica Morpho Butterfly Scales for Colour Displays. Technical Report, Electronics and Computer Science, University of Southamption, 2007
15 Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R, et al. Quantified interference and diffraction in single Morpho butterfly scales. Proc Biol Sci, 1999, 266: 1403–1411
16 Kinoshita S, Yoshioka S, Kawagoe K. Mechanisms of structural colour in the Morpho butterfly: Cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale. Proc R Soc Lond B, 2002, 269: 1417–1421
17 George H D. Principal Components Analysis. California: Sage Publication Inc, 1989. 42–52
18 Yang J, David Z, Frangi A F, et al. Two-dimensional PCA: A new approach to appearance-based face representation and recognition. Trans Pattern Anal Mach Intell, 2004, 26: 131–137
19 Yang L W, Eyal E, Bahar I, et al. Principal component analysis of native ensembles of biomolecular structures (PCA_NEST): Insights into functional dynamics. Bioinf, 2009, 25: 606–614
20 虞鸿, 吴中如, 包腾飞, 等. 基于主成分的大坝观测数据多效应量统计分析研究. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 830–839