

Волоконные световоды на основе природных биоминералов – спикул морских губок

Ю.Н.Кульчин, О.А.Букин, С.С.Вознесенский, А.Н.Галкина, С.В.Гнеденков, А.Л.Дроздов, В.Г.Курявый, Т.Л.Мальцева, И.Г.Нагорный, С.Л.Синебрюхов, А.И.Чердниченко

*Проведено комплексное исследование спикул стеклянных губок *Hyalonema sieboldi* и *Pheronema* sp. Показано, что скелетные спикулы представляют собой пучок композитных волокон, сцементированных между собой двуокисью кремния, что придает спикуле особую механическую прочность. Наличие у спикул слоистой кремнийорганической структуры нанометрового масштаба в поперечном сечении приводит к возникновению периодической пространственной модуляции диэлектрической проницаемости материала спикулы, что позволяет рассматривать их как одномерные фотонные кристаллы. При возбуждении базальных спикул импульсами второй гармоники Nd:YAG-лазера наблюдались значительный рост интенсивности флуоресценции в длинноволновой области с максимумом на длине волны 770 нм, насыщение и аномально большие времена флуоресценции.*

Ключевые слова: волоконные световоды, спикулы кремнийорганических морских губок, новые материалы квантовой электроники.

1. Введение

Биологические системы в процессе эволюции нашли уникальные способы решения проблем выживания – от средств устрашения хищников и обеспечения механической жесткости до сложных процессов фотосинтеза. Скелеты ряда морских организмов построены на основе разнообразных минералов – кальцита, арагонита, апатита и кремнезема [1]. Особое внимание привлекают к себе такие морские организмы, как диатомовые, радиолярии и губки, скелеты которых сформированы на основе кремнезема [2]. Это обусловлено тем, что кремний и его оксиды являются одними из основных материалов, используемых в микро- и оптоэлектронике для решения широкого круга задач. Оптическая связь, основанная на использовании кварцевых волоконных световодов, сегодня прочно вошла в нашу повседневную жизнь. Однако «идея» использования кварцевых волокон была реализована Природой задолго до появления на Земле человека. Стеклянные губки класса Hexactinellida (Porifera) представляют собой группу древнейших многоклеточных животных, обитающих преимущественно в глубоководных зонах всех океанов. Скелет таких губок состоит из особых нитевидных кремнийсодержащих структур – крем-

неземных шестилучевых спикул. Геометрические размеры спикул, в зависимости от их вида и возраста, могут изменяться в достаточно широких пределах: диаметр – от 0.01 до 30 мм, длина – от единиц миллиметров до более 5 м [3].

С практической точки зрения наиболее привлекательным объектом исследования являются морские губки, скелет которых образован протяженными спикулами длиной не менее единиц сантиметров, состоящими из депонированного вокруг белковой основы аморфного гидратированного кварца. Понимание механизмов роста таких элементов, а также процессов распространения в них излучения позволит, по-видимому, не только заложить основы новой, низкотемпературной технологии изготовления волоконных световодов, но и создания новых функциональных элементов оптоэлектроники. К такого рода губкам можно отнести стеклянные губки Euplectelidae, *Hyalonema sieboldi* (рис.1) и *Pheronema* sp. (рис.2),

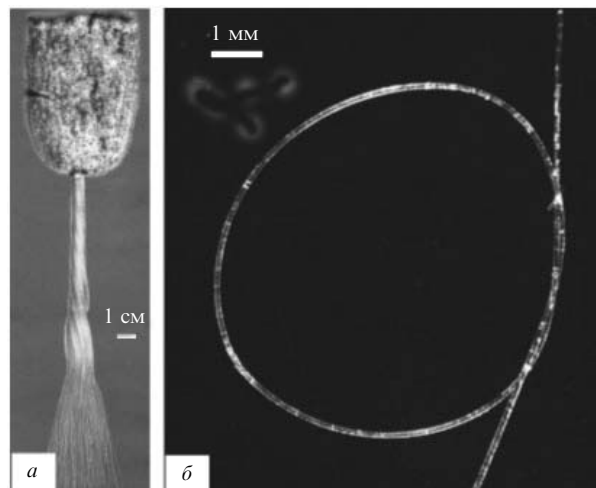
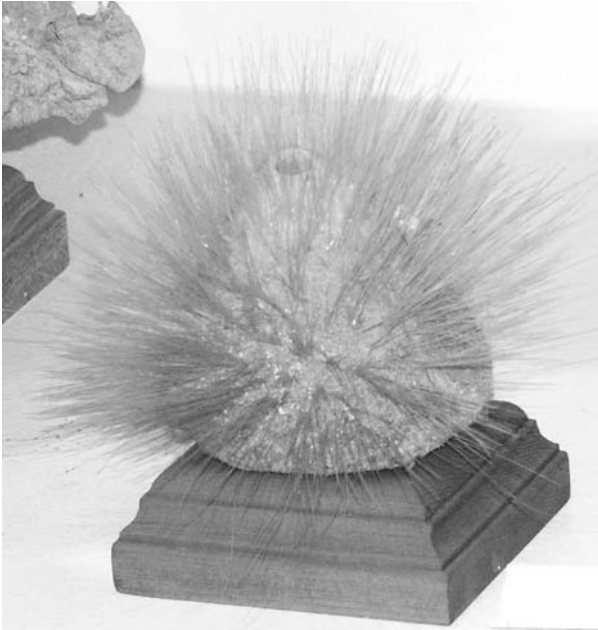


Рис.1. Стеклянная губка *Hyalonema sieboldi* (а) и ее базальная спикула (б).

Ю.Н.Кульчин, С.С.Вознесенский, А.Н.Галкина, Т.Л.Мальцева, И.Г.Нагорный. Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; e-mail: kulchin@iacp.dvo.ru
 О.А.Букин. Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Балтийская, 43; e-mail: o_bukin@mail.ru
 С.В.Гнеденков, В.Г.Курявый, С.Л.Синебрюхов, А.И.Чердниченко. Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: svg21@hotmail.com
 А.Л.Дроздов. Институт биологии моря ДВО РАН, Россия, 690032 Владивосток, ул. Пальцевого, 17; e-mail: anatoliyld@mail.ru

Поступила в редакцию 14 марта 2007 г., после доработки – 16 августа 2007 г.

Рис.2. Стеклоянная губка рода *Pheronema aspergillum*.

обитающие на глубинах от 30 до 5000 метров в холодных водах морей Тихого океана. Выполненные на сегодня исследования базальных спикул стеклянных губок рода *Euplectella aspergillum* [2, 3] показали уникальность их оптических характеристик. Предметом настоящей работы явилось изучение структурных и оптических характеристик спикул губок *Hyalonema sieboldi* (далее I) и *Pheronema sp.* (II) с целью понимания принципов создания природных структур с необычными оптическими свойствами и возможности разработки искусственных технологий производства новых, перспективных для использования в системах оптоэлектроники материалов.

2. Особенности строения спикул стеклянных морских губок

Исследовались спикулы морских губок вида I и II длиной 1–5 см и диаметром 40–150 мкм. Как было установлено, спикулы, в зависимости от их назначения и расположения в губке, имеют различия в строении, однако сами принципы организации спикул сохраняются.

Принципиально в губках различают базальные (якорные) и скелетные спикулы. Базальные спикулы представляют собой тонкие нити, состоящие из центральной органической нити и слоев кремнезема вокруг нее. Основное назначение этих спикул, по-видимому, заключается в обеспечении механической связи с окружающей средой и реакции на изменения условий жизни. В отличие от базальных, скелетообразующие спикулы – это более сложная механическая структура, предназначенная для обеспечения формы губки и жесткости ее каркаса. Во всех случаях спикулы представляют собой сложное композитное образование, состоящее из кремнезема и белкового компонента. О композитности структуры спикул стеклянных морских губок говорят и результаты их рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис.3 приведен характерный фотоэлектронный спектр спикул губок, полученный при использовании сверхвысоковакуумной установки SPECS для исследования поверхности (SPECS, Германия) с источником рентгеновского

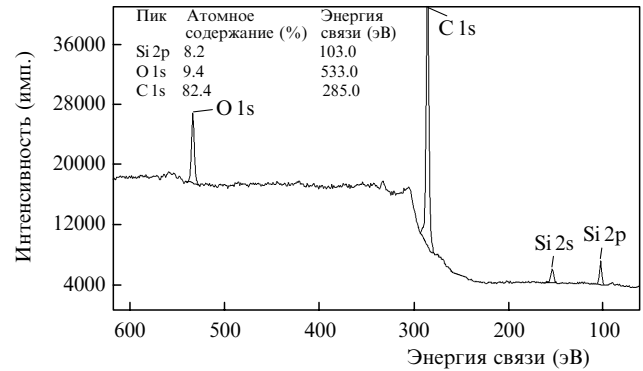
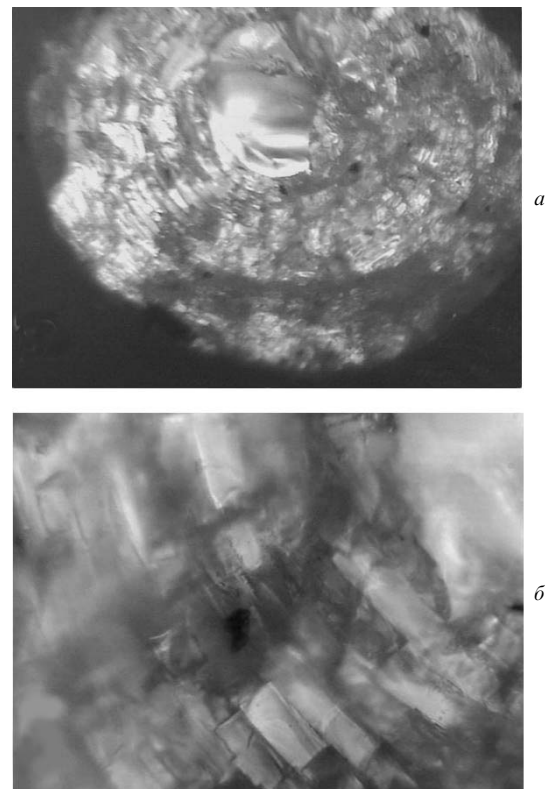


Рис.3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр материала спикул морских губок вида II.

монохроматического излучения $K_{\alpha}Mg$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров позволяет выявить наличие в материале спикулы значительного количества органических соединений и двуокиси кремния.

Более детальные микроскопические исследования базальных спикул показали, что в состав всех спикул входит центральное ядро – аксиальная нить диаметром 1–2 мкм, основной задачей которой является контроль за полимеризацией кремнезема [4]. Аксиальная нить размещается в центральном канале спикулы, что отчетливо видно на фотографиях рис.4,а и рис.5, полученных при оптическом увеличении изображений торцов спикул губок I и II.

Механизм регулирования процесса полимеризации и концентрации кремнезема в спикуле еще недостаточно изучен, хотя, по-видимому, он основан на работе белка

Рис.4. Фотографии сколотого неполированного торца спикулы I (увеличение 297 \times) (а) и фрагмент ее кольцевой структуры (увеличение 1157 \times) (б).

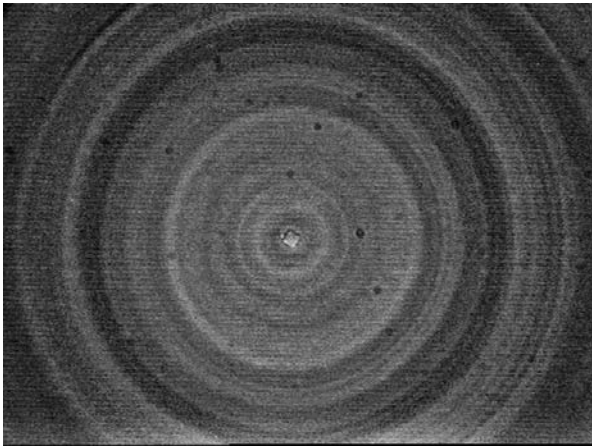


Рис.5. Фотография центрального цилиндра спикулы II с каналом для белковой нити, подсвеченного на просвет (увеличение 1157 \times).

силикатеина. Силикатеин – уникальный фермент, входящий в состав более сложного белка – спонгина, который катализирует гидролиз и производит поликонденсацию кремнийферроалголята, являющегося матрицей при формировании высокоупорядоченной структуры спикулы [5, 6]. Как показано в [7], спикулы формируются вокруг аксиальной белковой нити из наночастиц двуокиси кремния размером 10–20 нм, которые далее объединяются в микрочастицы, образуя плотный слой двуокиси кремния, что подтверждается и нашими исследованиями. Как только процесс силификации заканчивается, особые клетки – спонгоциты – выделяют фибриллы белка спонгина вокруг образованной нити и происходит наращивание следующего слоя двуокиси кремния. Таким образом, в процессе роста спикулы процессы силификации и выделения спонгина чередуются. На фотографиях поперечного среза спикулы (рис.4,б) хорошо видны микрочастицы из двуокиси кремния, структурированные в виде отдельных блоков. Эти блоки складываются в аксиально-симметричные периодические слои размером 40–300 нм (в зависимости от возраста губок), каждый из которых с внешних сторон окружен протениновым матриксом толщиной до нескольких нанометров, что также хорошо видно на фотографиях торцов спикул (рис.4,б и рис.5).

Детальное исследование методом динамической ультрамикротвердометрии на поперечных шлифах с исполь-

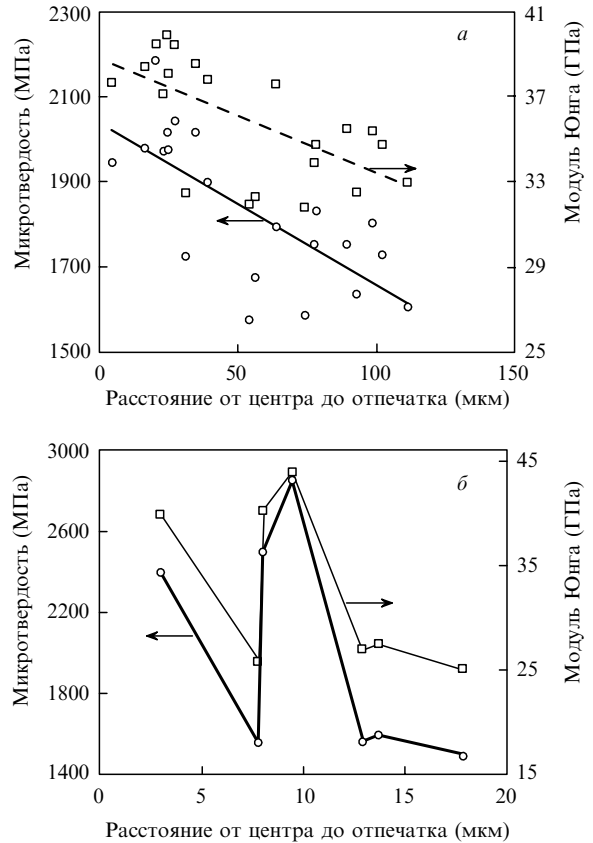


Рис.6. Поперечные распределения микротвердости и модуля Юнга материала образцов базальной спикулы I (а) и скелетной спикулы II (б).

зованием пирамиды Берковича (угол при вершине 115 $^\circ$) таких важных эксплуатационных характеристик материала, как микротвердость и модуль Юнга, показали (рис.6), что для базальных спикул морских губок их значения близки к соответствующим значениям для плавленого кварца [8]. В то же время распределение микротвердости и модуля Юнга неоднородно по поперечному сечению спикулы и имеет тенденцию к спадаанию от центра к периферии. Как следует из анализа рис.4 и 5, это объясняется структурой спикулы, в которой слои из двуокиси кремния чередуются со слоями белковых соединений, а также утоньшением слоев двуокиси кремния с приближением к периферии (рис.5). В то же время слоистость

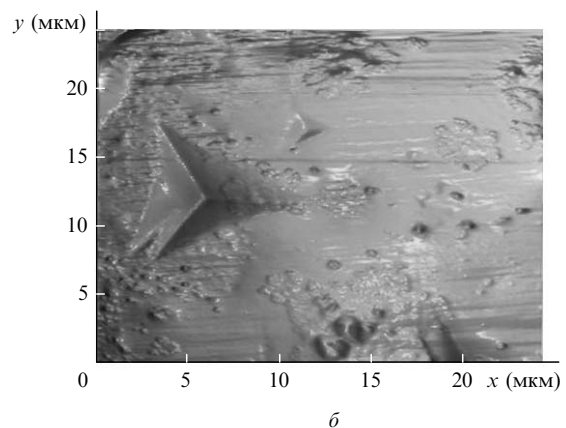
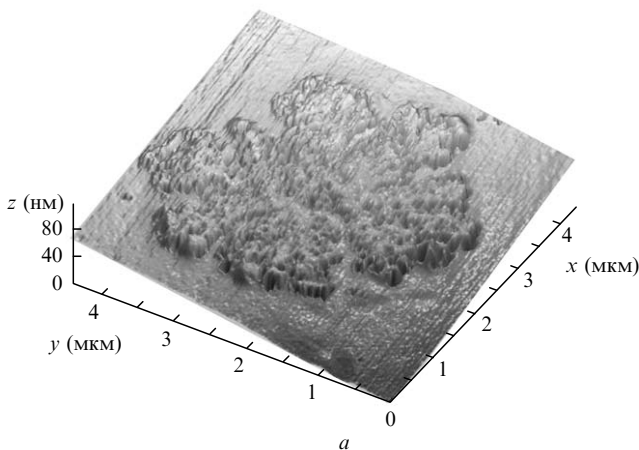


Рис.7. Изображения белковой нити (а) и фрагмента полированного торца (б) скелетной спикулы вида II, полученные с использованием атомного силового микроскопа.

строения спикул обеспечивает их повышенную механическую прочность и гибкость, позволяющую практически завязывать спикулы узлом без нарушения их целостности (см. рис.1,б).

Микроскопическое исследование скелетных спикул показало, что они отличаются от базальных спикул отсутствием выраженной центральной аксиальной нити. Исследование поперечных шлифов спикул с использованием атомного силового микроскопа позволило выделить характерные области минерализации, соответствующие выходу на поверхность нитей белка спонгина (рис.7,а), которые хаотично распределены по сечению спикулы (рис.7,б). Это говорит о том, что покрытые аморфным кремнеземом белковые нити в процессе роста образуют цилиндрической формы пучок из композитных волокон, сцементированных между собой двуокисью кремния, что придает спикуле особую механическую жесткость, необходимую для поддержания каркаса губки. Измеренные зависимости механических характеристик материала скелетных спикул (рис.6,б) показывают хаотичность и значительный разброс значений микротвердости и модуля Юнга по сечению скелетных спикул, что также указывает на правильность сделанного предположения.

3. Оптические характеристики кремнийорганических спикул стеклянных морских губок

Распределение показателя преломления материала спикул по поперечному сечению измерялось интерферометром Майкельсона по описанной в [4] методике. Ввиду малости размеров поперечных слоев спикул удалось выполнить только интегральное измерение распределения показателя преломления в поперечном сечении. Результаты измерений показали, что для длины волны излучения 633 нм показатель преломления материала в области осевой нити базальных спикул обоих видов губок размером 2–3 мкм составляет 1.45–1.48, что очень близко к значению показателя преломления аморфного кварца (1.458) и хорошо согласуется с данными [4]. Область диаметром 15–20 мкм вокруг аксиальной нити (она хорошо видна на рис.4,а и рис.5) имеет более низкий показатель преломления (~ 1.4); это объясняется как высоким содержанием органических веществ, так и низкой степенью уплотнения кварца. Далее, в области 20–35 мкм, наблюдается постепенное увеличение показателя преломления (от 1.4 до 1.45) в соответствии с постепенным изменением состава и увеличением диаметра блоков двуокиси кремния в слоистой области. При дальнейшем удалении от центра спикулы показатель преломления по мере приближения к внешнему диаметру имеет тенденцию к уменьшению, изменяясь от 1.4 до 1.35–1.39. Различия показателей преломления во всех этих областях также связаны с толщиной слоев органики между слоями из двуокиси кремния, что коррелирует с тенденцией изменения распределения микротвердости по сечению спикул (см. рис.6).

Исследование пропускания базальных спикул в спектральном диапазоне 400–1600 нм (в качестве источника света использовалась галогеновая лампа) показали, что спикулы хорошо пропускают свет в диапазоне длин волн 500–1300 нм. Значительное поглощение наблюдается в диапазонах длин волн 400–450 нм и 590–650 нм (потери

в спикулах диаметром 140 мкм на длине волны 633 нм составили ~ 0.1 дБ/м), а также в областях на 800, 1000 и 1150 нм, где спикулы практически не пропускают свет. Экспериментальные исследования пропускания белого света сквозь базальные спикулы губок I и II продемонстрировали концентрацию излучения вблизи осевой области размером ~ 20 мкм и наличие сильного цветового градиента (от белого к красному) по длине спикулы. Полученные результаты можно объяснить присутствием в спикулах стеклянных губок периодической слоистой кремнийорганической структуры масштаба сотен нанометров, которая приводит к возникновению периодической пространственной модуляции диэлектрической проницаемости материала спикулы с периодом, сравнимым с длиной волны светового излучения. В связи с этим спикулы стеклянных губок можно рассматривать как природные одномерные фотонные кристаллы.

При возбуждении базальных спикул импульсами второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм) с длительностью импульсов 12 нс, частотой следования 10 Гц и импульсной энергией до 30 мДж наблюдался значительный рост интенсивности флуоресценции в длинноволновой области. На рис.8 приведены экспериментальные зависимости нормированных спектров флуоресценции излучения из базальных спикул губок II диаметром 140 мкм и длиной 5 см, полученные при различных интенсивностях излучения накачки. Видно, что спектры флуоресценции сдвинуты в длинноволновую область с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} = 770$ нм, положение которого не зависит от интенсивности лазерного излучения на входе в спикулу. При этом характер зависимости отличается от соответствующей зависимости спектра флуоресценции, измеренного для обычного многомодового кварцевого волоконного световода [9]. Столь разное поведение экспериментальных зависимостей спектров флуоресценции для кремнийорганических и кварцевых световодов связано, по-видимому, с содержанием в спикулах морских губок крупных органических включений белка спонгина. Как следует из измерений зависимости интенсивности спектров флуоресценции ($\lambda_{\max} = 770$ нм), при увеличении мощности возбуждающего излучения в 10 раз наблюдается насыщение и сужение линии флуоресценции. Согласно [10], это также свидетельствует о нелинейности процесса преобразования световой энергии в спикулах, связанной с наличием в них высокой концентрации неоднородно распределенных органических включений.

Органические включения спикул стеклянных губок существенно изменяют время жизни флуоресценции. Экс-

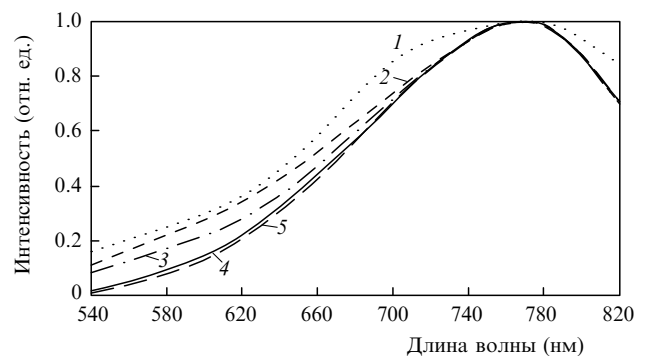


Рис.8. Спектры флуоресценции базальной спикулы вида I при интенсивностях возбуждающего излучения ($\lambda = 532$ нм) 3 (1), 10 (2), 15 (3), 22.5 (4) и 30 МВт/см² (5).

периментально установлено, что длительность флуоресценции излучения из базальных спикул, полученная при разных мощностях импульсов лазерного излучения, составляет десятки микросекунд, что значительно больше времени флуоресценции растворенного в морской воде органического вещества или кварцевых волоконных световодов ($10^{-7} - 10^{-9}$ с).

4. Заключение

Таким образом, выполненные исследования показали, что осуществляемая в природе комбинация белка спонгина и двуокиси кремния, выделяемой из морской воды белком силикатеином, позволяет при низких температурах получить перспективный для оптоэлектроники композитный наноматериал, в котором эластичность и прочность белка сочетается с упругостью и прочностью кремнезема. При этом оптические волокна, созданные по принципу организации биоминеральных спикул морских губок, по-видимому, будут иметь ряд преимуществ по сравнению с известными кварцевыми волоконными световодами вследствие лучших механических характеристик. Кроме того, их изучение может в перспективе по-

зволить нам найти простые решения сложных технологических процессов и создать низкотемпературную технологию изготовления волоконных световодов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 06-02-96902-р_офи, 06-02-96001-р_восток_a).

1. Дроздов А.Л. *Биология для физиков и химиков* (Владивосток: изд-е ДГУ, 2005, с. 414).
2. Müller W.E.G, Wendt K., Geppert C., et al. *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, 1149 (2006).
3. Aizenberg J., Weaver J.C., Thanawala M.S., et al. *Science*, **309**, 275 (2003).
4. Uriz M.J., Turon X., Becerro M.A., Agell G. *Microscopy Res. Technique*, **62**, 279 (2003).
5. Sundar V.C., Yablon A.D., Graul J.L., et al. *Nature*, **424**, 899 (2003).
6. Эрлих Г., Ересковский А.В., Дроздов А.Л. и др. *Биология моря*, **32**, 18 (2006).
7. Aizenberg J., Sundar V. C., Yablon A. D., et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 3358 (2004).
8. Самсонов Г.В. и др. *Физико-химические свойства окислов* (М.: Металлургия, 1978, с. 472).
9. Агравал Г. *Нелинейная волоконная оптика* (М.: Мир, 1996, с. 323).
10. Маслов Д.В., Остроумов Е.Е., Фадеев В.В. *Квантовая электроника*, **36**, 163 (2006).