

红条毛肤石鳖主要横向牙齿内纳米 磁性矿物质的扫描电镜研究^{*}

钱 霞¹⁾ 赵见高¹⁾ 刘传琳²⁾

¹⁾中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 100080)

²⁾烟台大学生物化学系, 264005)

(2001 年 9 月 13 日收到, 2001 年 10 月 10 日收到修改稿)

利用扫描电子显微镜 (SEM), 观察并分析了红条毛肤石鳖成熟的主要横向牙齿内天然存在的磁性纳米矿物质的形态、成分以及在牙齿内的大致分布, 并和以往磁性研究中牙齿以及牙齿内磁性纳米矿物质所表现出来的强单轴各向异性相联系进行了讨论.

关键词: 纳米磁性材料, 扫描电镜研究

PACC: 8740, 7550G

1. 引 言

早在 20 世纪 50 年代, Richard Feynman 提出纳米材料的思想, 90 年代以来, 纳米材料成为材料科学领域一个热门的研究课题, 它的出现很大程度上开拓了人们对于材料性能的理解. 人工制造的纳米材料, 如超晶格和粒子固体等, 具有与三维块状材料所不同的独特的特性以及潜在的大规模的技术应用性能, 并且这些性能直接与其尺寸效应、量子效应、表面效应等相联系^[1]. 从磁性材料的角度看, 典型的例子如夹着非磁性金属或氧化物的磁性多层膜系统中的铁磁耦合、反铁磁耦合以及相应的巨磁电阻效应^[2]. 近年来, 磁性量子存储器的提出又使得一维磁性纳米材料引起人们的广泛关注^[3, 4], 因为采用纳米线阵列可以大大的提高磁存储密度和信噪比. 人们试图从物理、化学、材料等角度出发获得取向性高, 生长均匀的一维纳米磁性氧化物列阵, 然而, 遗憾的是目前人工合成的纳米线尚存在很多缺陷, 比如长度、直径, 以及成分分布不均匀等. 可是通过生物矿化自然界实际上早就存在着取向性高尺度均匀的一维磁性氧化物列阵, 如图 1(a) 所示.

自从 20 世纪 60 年代在石鳖齿舌中首次发现铁生物矿化物^[5], 在石鳖、帽贝等软体动物中相继发现

了天然存在的磁性纳米矿物质. 铁的生物矿化是生物矿化中重要的一种^[6-8]. 铁生物矿化物种种类有很多^[9], 其中最重要且分布广泛的有铁脲(主要成分 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和磁铁矿 (Fe_3O_4)^[10]. 石鳖齿舌是研究铁生物矿化物形成的最好生物体之一^[11]. 迄今关于这方面的研究工作有很多, 如采用元素分析、衍射分析、显微镜分析、光谱分析、穆斯堡尔谱分析的手段^[12], 从物理的、化学的、生物化学的角度出发研究铁矿化物的生化形成过程、组成和结构的改变, 无机矿物和有机组织在牙齿内的分布等等, 但很少有人从磁学的角度来研究石鳖齿舌的磁性.

石鳖生活在海岸礁石上, 靠齿舌刮取附着在礁石上的藻类生物及其他有机物为生. 齿舌上排布着很多排横向的牙齿, 其中形状最明显且在刮取时作用最大的是第一侧齿, 也称为主要的横向牙齿, 铁的生物矿化物就主要分布在第一侧齿中. 石鳖本身有很多的物种, 随着各个物种的不同, 主要横向牙齿中所含有的矿化物的种类不同, 在牙齿上所处的位置也各不相同^[13].

本文主要采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察并讨论了红条毛肤石鳖齿舌主要横向牙齿内一维纳米磁性矿物质的形态、取向、成分以及在牙齿内的大致分布状况, 并结合我们以往的研究工作展开了讨论.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19874078)资助的课题.

2. 材料和方法

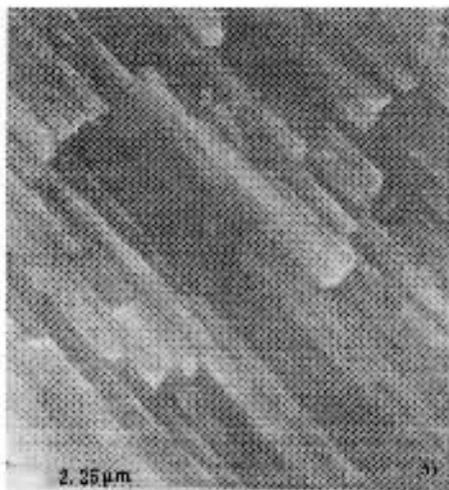
石鳖取自山东烟台月亮湾处海岸礁石. 将整条齿舌取出, 用去离子水清洗, 自然凉干. 后将齿舌进行腐蚀处理, 放在载体上, 表面镀上一层 AuPd 合金膜以防止 SEM 观察中的电荷积累, 然后用型号为 S-4200 的扫描电镜观察. 处理方法有以下两种: (1) 放在 1mol/L 的 NaOH 中 100℃ 下 2h. (2) 放在硝酸或盐酸中加热. 在每次处理前, 处理之后, 都用去离子水清洗, 最后在空气中干燥.

将未经处理的齿舌放在盛有酒精的研钵中研磨, 用表面磁场强度大约为 100kA/m 的磁铁把磁性铁矿物和其他的有机及无机杂物分开得到纯净的磁性铁矿物. 将所得的纯净的磁性铁矿物放在酒精分散液中经过超声分散处理后滴在硅片上, 干燥后把硅片放在载体上, 用同样型号的扫描电镜观察.

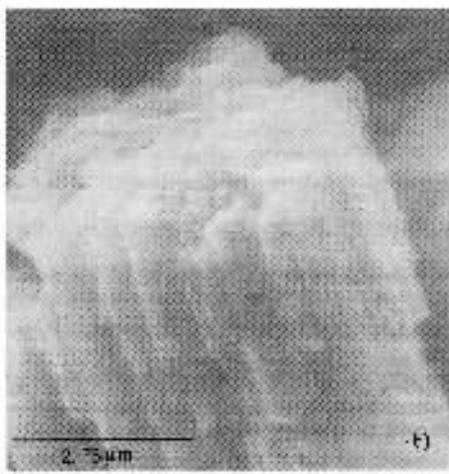
3. 结果和分析

牙齿内磁性矿物质的扫描观察结果如图 1 所示. 图 1(a)(b) 为发现的两种形态略有不同的磁性物质. 这些磁性物质均成长条片状, 并且沿着厚度方向以片状相互叠合成束. 这些长条片状的磁性物质宽度均匀, 约为 100nm, 长度约为几个微米. 纳米磁性矿物质的放大图像均如图 1(c). 图中可以看出, 磁性矿物质的表面以及片与片之间都分布有很多直径约为 50nm 的小颗粒. 能谱分析以及我们以往的高分辨透射电镜、X 射线衍射对牙齿内纳米磁性矿物质所做的研究均表明, 它的成分主要是 Fe_3O_4 , 牙齿内磁性物质内部有着晶体结构良好的尺寸为几十纳米的 Fe_3O_4 小晶粒, 而边缘处的 Fe_3O_4 纳米小晶粒的晶格结构与内部的小晶粒的晶格结构完全相同^[12]. 这些都说明大的片状纳米磁性矿物质正是由这些小的纳米尺寸的小颗粒融合生长而成的.

图 2 至图 5 分别为经过腐蚀处理的牙齿内某一部分结构的扫描电镜观察图像. 图 2 为牙齿内的某一小部分结构的放大图像, 从中可以看出片状纳米磁性矿物质在牙齿这部分结构里的排布方式. 长度方向平行排列的片状纳米磁性矿物质互相结合起来 (图 1(b)), 整个部分主要就是由这些结合起来的片状纳米磁性物质组成的, 其长度方向与整个部分的长度伸展方向一致. 结构的外围表面同样布满了小



(a) 石鳖主要横向牙齿内的片条状纳米磁性矿物质, 较细而长



(b) 石鳖主要横向牙齿内的片条状纳米磁性矿物质, 较短而粗



(c) 石鳖主要横向牙齿内片条状纳米磁性矿物质的放大图像

图 1 牙齿内磁性矿物质的扫描图像

颗粒 极其粗糙不平,它与片条状磁性物质上分布的以及片与片之间密布的纳米尺寸的小颗粒为同一种物质。

图 3 是牙齿尖端基部断裂的照片及断裂处形貌放大图像。将牙齿断裂处截面的形貌及图 1(b)中聚合在一起的片状磁性物质的顶端截面相类比,可以发现两者的极其类似,从而推断出,磁性物质在牙齿的这个部位中的排布方式与图 2 中的情况类似。

图 4 为腐蚀去掉一些无机矿物质后的牙齿的外表面有机纤维纹路图。可以看到,从基部到顶端,有机纤维的纹路顺着整个牙齿的长度伸展延伸方向。由于磁性物质是在有机纤维的网络中逐渐沉积生长的,所以磁性物质的生长方向与有机网络的纹路方向是一致的^[2]。同样可以推断出纳米磁性物质在牙齿的外表面具有与图 2、图 3 中纳米磁性物质同样的排布方式。

图 5 为整个牙齿的基部断开后的截面图像。在图中,整个断面明显的分为两个部分,一个是外壳,另一个是中心部位。中心部位呈包围状,磁性物质包绕着基部的某一个中心;而外壳的横截面上明显的没有包绕现象。结合图 4 可以看出,这个外壳应该对应着图 4 中所讲的外表面部分,也就是说,这个部位的纳米磁性物质具有与牙齿外表面同样的排布方式。

综合图 2 至图 5 的情况可以大致得出纳米磁性物质在牙齿内的分布,如图 6 所示。在牙齿的尖端及外表面,长度方向平行排列的片状纳米磁性物质沿厚度方向互相结合起来聚集成束(图 1(b)),整个部分主要就是由这些聚集成束的片状纳米磁性物质组成的,其长度方向与整个部分的长度伸展方向一致。而在牙齿基部的中心部位,片状纳米磁性物质则围绕着某一个中心,没有固定的长度方向。

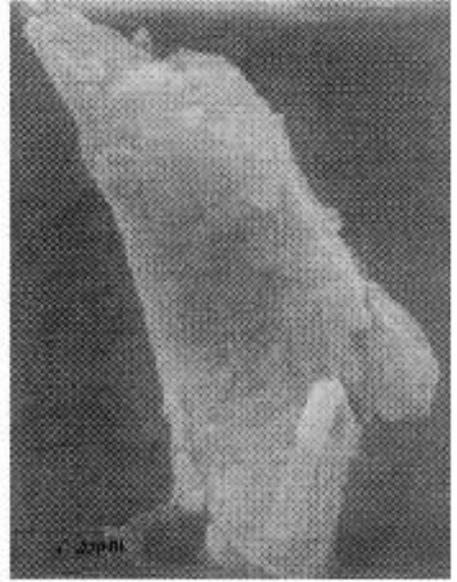


图 2 牙齿内某一小部分结构图像



图 3 牙齿尖端基部断裂处形貌图及其放大图像(小黑方框处代表断裂处在牙齿的位置)

另外,由于牙齿不是单一的由纳米磁性矿物质组成,还包含有很多的有机纤维及其他的矿物质像钙的矿物质等,所以构成牙齿的纳米磁性矿物质束与束之间可能还夹杂着其他的成分。图 7 是扫描电镜观察到的具有片层状结构、且在每一片层上密布着纳米尺寸小颗粒的钙的矿物质。能谱分析表明这些纳米尺寸的小颗粒也均为钙的矿物质。在钙矿化

物上面同时还发现附着有铁矿物。

在我们以往的实验中^[14-16],发现了红条毛肤石鳖齿舌、主要横向牙齿以及牙齿内纳米磁性物质均表现出很强的磁单轴各向异性。对于主要横向牙齿,其长度和宽度方向为易磁化方向;对于牙齿内磁性纳米矿物质,其长度方向和厚度方向为易磁化方向。而齿舌及主要的横向牙齿的磁性最终来源于牙齿内

纳米磁性物质的磁性,因而三者表现出来的磁单轴各向异性之间应有必然的联系,即齿舌的磁各向异性来源于牙齿的磁各向异性以及牙齿在齿舌上的分布,牙齿的磁各向异性来源于牙齿内磁性物质的磁各向异性及其在牙齿内的排布.从上面结果可以看出,整个牙齿内所有纳米磁性矿物质的整体上的长

度方向与牙齿的长度方向一致,如果长条片状磁性物质的长度方向为易磁化方向,牙齿的长轴方向也应该为易磁化方向,而这刚好就是磁转矩测量的结果.反过来,根据磁转矩测量的结果,也能证明扫描电镜观察结果及我们推断.

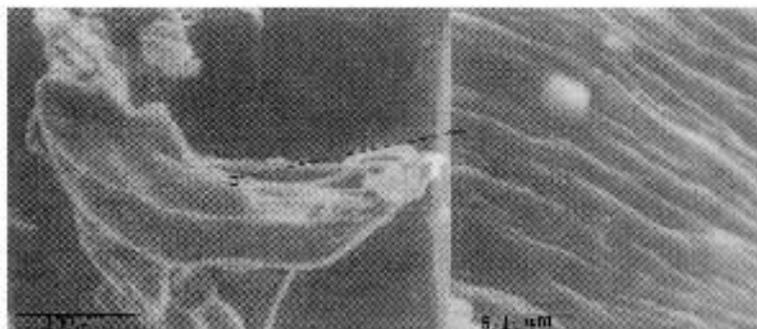


图 4 整个牙齿外表面在经过腐蚀处理后的纹路图(小黑色方框处代表放大图像在牙齿表面的位置)

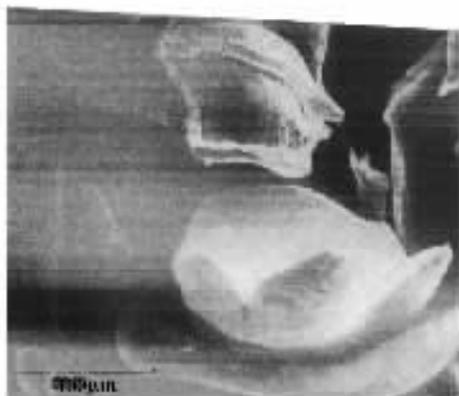


图 5 牙齿的基部断裂破碎处放大图像



图 7 石龋主要横向牙齿内发现的钙的矿化物,上面附着有铁矿化物

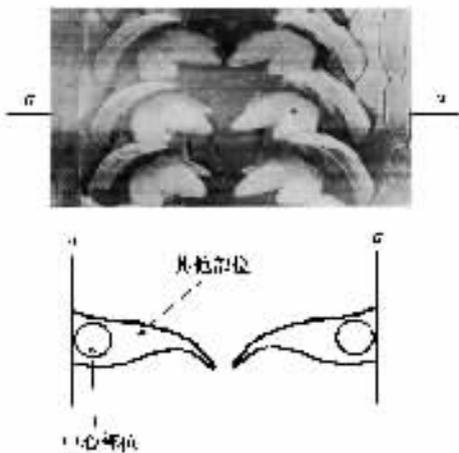


图 6 牙齿中纳米磁性矿物质具有不同排布方式的位置示意图

4. 结 论

宽度约为 100nm 的长条片状磁性物质在红条毛肤石龋主要横向牙齿内沿长度方向平行排列、在厚度方向上互相结合起来聚合成束.在它们周围以及片与片之间充满了纳米尺寸的小颗粒,片状物质就是由这些纳米尺寸的小颗粒生长而成的.片状纳米磁性物质在牙齿内的分布情况大致有两种.在牙齿

的基部的中心部位,磁性物质围绕着某一个中心呈包围状;在牙齿的其他部位,片条状磁性物质在厚度方向上相互结合,长度方向与沿着整个牙齿的长度伸展方向一致.扫描电镜观察到的结果与磁转矩测

量结果相符合.这种生物矿化形成的取向性很高,尺度和成分均匀性很好的一维磁性阵列,也许可为人工生长一维磁性阵列提供一种很好的借鉴.

- [1] Bai J M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 553 [in Chinese] 白建民等 2000 *物理学报* **49** 533]
- [2] Baibich M N *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [3] Whitney T M *et al* 1993 *Science* **261** 1316
- [4] Liu Q F *et al* *Acta Phys. Sin.* **50** 10 [in Chinese] 刘青芳等 2001 *物理学报* **50** 10]
- [5] Lowenstam H A 1962 *Geol. Soc. Am. Bull.* **73** 435
- [6] Westbrook P and de Jong E W (eds) 1983 *Biom mineralization and biological metal accumulation* , 413
- [7] Hsu Chin-Yuan and Li C W 1994 *Science* **265** 95
- [8] Webb John *et al* 1990 *Iron biominerals* 193
- [9] Kirschvink Joseph L *et al* 1981 *Biosystems* **13** 181
- [10] Nesson M H , Lowenstam H A 1989 *Biom mineralization* 333
- [11] Macey D J , Brooker L R *et al* 1996 *Acta Zoological* **77** 287
- [12] Towe K M 1989 *Biom mineralization* 167
- [13] Evans L A *et al* 1989 *Marine Biology* **109** 281
- [14] Zhao J G *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 973 [in Chinese] 赵见高等 1999 *物理学报* **48** 973]
- [15] Zhao J G , Qian X *et al* 2000 *Chin. Phys. Lett.* **17** 542
- [16] Qian X *et al* *Bioelectromagnetics* , submitted

Study of nano-magnetic materials in the major lateral radula teeth of chiton acanthochiton rubrolineatus LISCHKE by scanning electron microscope *

Qian Xia¹⁾ Zhao Jian-Gao¹⁾ Liu Chuan-Lin²⁾

¹⁾ *State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

²⁾ *Department of Biochemistry, Yantai University, Yantai 264005, China*

(Received 13 September 2001 ; revised manuscript received 10 October 2001)

Abstract

By using scanning electron microscope (SEM) , we observe and analyze configuration , composition and approximately distribution in the teeth of inartificial nano-magnetic materials in the mature major lateral radula teeth of chiton acanthochiton rubrolineatus LISCHKE. Then we discuss them combining strong uni-axis anisotropy of the major lateral radula teeth and nano-magnetic material in it which we got in our bypass study of magnetism.

Keywords : nano-magnetic material , study by scanning electron microscope (SEM)

PACC : 8740 , 7550G

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 19874078).