

Исследование возможности имитирования оптических характеристик естественно-стареющих листьев

Ю.В. Мамелин, В.Ю. Бузько, А.С. Данилов, А.С. Мамелина.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Аннотация: Исследованы спектры диффузного отражения света от спроектированных зелёных пигментов на основе оксида хрома(III) и оксида цинка, допированного кобальтом, полученных на основе силикона с добавлением полученных пигментов на основе оксида хрома (III), некоторых коммерческих образцов PLA пластиков зелёного цвета, а также естественно стареющих зелёных листьев трав, деревьев и кустарников. Проведен их сравнительный анализ на предмет возможности имитирования спектра ДОС от естественно-стареющих листьев неорганическими пигментами или функциональными материалами, на основании которого сделан вывод о том, что коммерческие образцы зелёных пластиков категорически не подходят для имитации спектра ДОС от зеленых листьев. Однако возможно создание функциональных материалов, способных приближенно имитировать спектр ДОС от зеленых листьев.

Ключевые слова: спектроскопия, диффузное отражение, функциональные материалы, пирохимический золь-гель цитратный метод, гидrolитический методы, оксиды хрома (III), неорганические пигменты.

Введение

В связи со стремительным ростом технологий мультиспектрального детектирования и маскирования объектов в городской и естественной среде, эволюция которых подробно рассмотрена в работах Кинг. А. и Деннинг Р. [1,2], актуальной задачей современной науки является разработка функциональных композитных материалов [3-5] и красок, а также синтезирование различных пигментов [6,7], оптические характеристики диффузного отражения света которых имитируют оптические характеристики диффузного отражения света различных хвойных и лиственных листьев деревьев, кустарников и травы в широком спектральном диапазоне длин волн от 350 до 2000 nm.

Целью данной работы является исследование возможности имитировать спектр диффузного отражения света (ДОС) от естественно стареющих листьев деревьев и кустарников, произрастающих на территории

Краснодарского края в диапазоне от 350 до 900 *nm*, спроектированными или коммерческими образцами функциональных материалов. Для достижения этой цели необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) Исследовать оптические характеристики ДОС от зеленых трав и листьев деревьев и кустарников в диапазоне длин волн от 350 до 900 *nm*.
- 2) Исследовать оптические характеристики диффузного отражения света от спроектированных зеленых наноразмерных неорганических пигментов и силиконов на их основе, а также от зеленых композиционных материалов.
- 3) Исследовать возможность близкой имитации спектра ДОС от зеленых трав и листьев деревьев и кустарников Краснодарского края в диапазоне от 350 до 900 *nm*, используя коммерческие образцы зеленых композитных материалов, или спроектированные зеленых неорганических пигментов и силиконов на их основе.

Материалы и оборудование

Для проведения исследования на территории Кубанского государственного университета (КубГУ) были собраны следующие образцы зелёных листьев трав, деревьев и кустарников: дубок (*Chrysanthemum koreanum*), самшит колхидский (*Buxus colchica*), шиповник собачий (*Rosa canina*), трава пырей (*Elytrigia*), трава колосок душистый обыкновенный (*Anthoxanthum odoratum*), грецкий орех (*Juglans regia*), берёза (*Betula*), которые являются типичными видами деревьев и кустарников на территории Краснодарском края [8]. Образцы выбранных листьев деревьев и кустарников были взяты с нижних частей кроны, по шесть образцов одного вида, три из которых с теневой части кроны, а другие три - с освещённой части кроны.

Для сравнения спектра ДОС от зелёных листьев трав, деревьев и кустарников с искусственными зелеными композиционными материалами были синтезированы зелёные неорганические пигменты на основе оксида хрома (III) и оксида цинка допированного кобальтом [9-12]. На основе данных

пигментов с применением силиконов были изготовлены зелёные композитные материалы в виде листьев деревьев. Также приобретены зелёные полилактидные пластики двух оттенков производства компании REC, из которых при помощи оборудования для 3D печати (ultimaker 3) было напечатано по три образца листа каждого оттенка пластика. Напечатанные образцы пластиковых листьев имели однородную полуматовую поверхность, что соответствовало внешнему виду исследуемых зелёных листьев трав, деревьев и кустарников.

Измерения спектров ДОС от зелёных натуральных листьев, искусственных зеленых композиционных материалов и неорганических пигментов производились в лабораторных условиях с использованием оптического спектрофотометра Hitachi U3900 с двухканальной интегрирующей сферой, в спектральном диапазоне длин волн от 350 до 900 nm. Для чистоты эксперимента было получено по пять спектров диффузионного отражения с каждого исследуемого образца, после чего производилось усреднение массивов данных в рамках одного исследуемого вида.

Результаты измерений и обсуждения

Полученные массивы данных спектров ДОС от естественно-стареющих зеленых листовых листьев деревьев и кустарников в диапазоне длин волн от 350 до 900 nm, представлены на рис. 1. На нем видно, что свежие зеленые листья листовых деревьев имеют относительно низкую отражательную способность в видимом спектре 10% до 30%. Повышение отражательной способности в этом диапазоне прослеживается от 520 до 600 nm, что обуславливается низкой поглощающей способностью хлорофиллов в этом спектральном диапазоне длин волн [13-15]. Высокий уровень ДОС в окрестности 700 nm определяется физиологической особенностью структуры листьев, а также отсутствием пиков поглощения органическими пигментами,

содержащимися в листьях. Значение коэффициента отражательной способности у естественно-стареющих зеленых листьев деревьев в области длин волн более 750 nm превышает значение 70% [16-17].

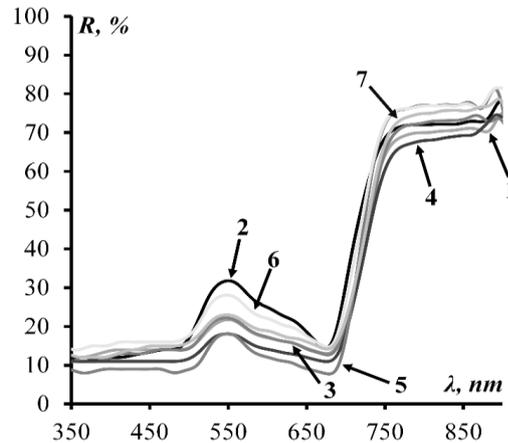


Рис. 1. – Оптические спектры ДОР от естественно стареющих зелёных листьев трав, деревьев и кустарников где: 1– дубок (*Chrysanthemum koreanum*), 2 – самшит колхидский (*Buxus colchica*), 3 – шиповник собачий (*Rosa canina*), 4 – трава пырей (*Elytrigia*), 5 – трава колосок душистый обыкновенный (*Anthoxanthum odoratum*), 6 – грецкий орех (*Juglans regia*), 7 – берёза (*Betula*).

На рис. 2. представлены спектры ДОР от коммерческих образцов функциональных материалов, а также изготовленных зеленых искусственных композиционных материалов и пигментов в диапазоне длин волн от 350 до 900 nm. Спектр ДОР для хром-оксидного пигмента, приготовленного пирохимическим методом путем термического разложения порошка дихромата аммония, имеет плавное возрастание коэффициента отражательной способности, начиная с 650 nm, чего не наблюдается у аналогичного образца, полученного гидролитическим методом из сульфата хрома (III) в водно-аммиачном растворе [9,10]. Данное различие спектров может быть обусловлено изменением положения центра спектральных

электронных переходов, а также изменением соотношения веса полос в суммарном спектральном профиле. В видимой области спектры ДОС от зеленых образцов хром-оксидных пигментов примерно схожи, имеют два пика отражения в окрестности 540 и 400 нм. Характер изменения спектра ДОС от исследуемых образцов хром-оксидных пигментов в области от 500 до 700 нм близко имитирует характер изменения спектра ДОС от исследуемых образцов листьев, но имеет некоторые смещения относительно положения пиков.

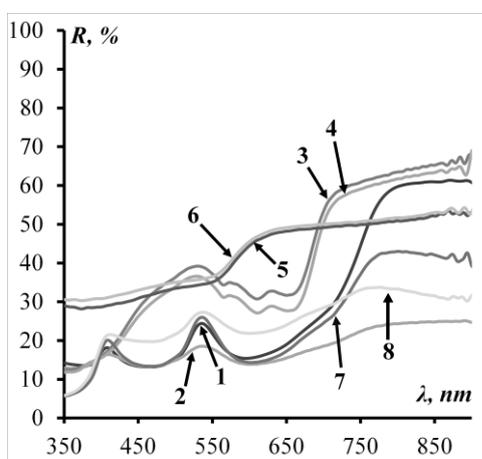


Рис. 2. – Оптические спектры диффузного отражения света от зеленых неорганических пигментов, где: 1 – Cr_2O_3 (гидролитический); 2 – Cr_2O_3 (пирохимический); 3 – $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$; 4 – $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$; 5 – ПЛА светло-зелёный; 6 – ПЛА темно-зелёный; 7 – композит Cr_2O_3 (гидролитический)-силикон; 8 – композит Cr_2O_3 (пирохимический)-силикон

Спектры ДОС от неорганических пигментов на основе оксида цинка, допированного кобальтом, которые получены пирохимическим золь-гель цитратным методом, с разным уровнем допирования кобальта обладают схожим характером изменения спектра на всем исследуемом диапазоне длин волн. Однако спектр ДОС от образца $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$ меньше примерно на 2-6 % относительно спектр ДОС от $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ [11,12]. Стоит отметить, что спектр ДОС от неорганических пигментов на основе оксида цинка

допированного кобальтом имеют еле заметные минимумы в окрестностях 655 нм, 560 нм и 620 нм, что близко соответствует пикам поглощения хлорофиллов *b* и *a* в этой области спектра [1,2,18]. Данные минимумы коэффициентов отражения имеют заведомо завышенные значения коэффициентов отражательной способности, что не характерно для естественно стареющих листьев, однако не имеют характерного для хлорофилла максимума поглощения в окрестности 680 нм, хотя значения коэффициентов отражательной способности в ближнем инфракрасном диапазоне находятся в диапазоне значений, характерных для естественно-стареющих зеленых листьев.

Образцы коммерчески приобретённых зелёных полилактидных пластиков имеют постоянно возрастающий характер изменения спектра ДОС во всем исследуемом диапазоне. Значение коэффициента отражательной способности имеет возрастающий характер от 30% до 50%, что никак не согласуется со спектрами ДОС от естественно-стареющих исследуемых листьев. Также стоит отметить, что спектры ДОС от функциональных композитов на основе силиконов с добавлением синтезированных пигментов оксида хрома (III) имеют характер изменения, и пики, характерные для спектров ДОС хром-оксидных порошкообразных пигментов.

Заключение

В ходе проведения исследовательской работы впервые были накоплены данные оптических характеристик ДОС от зеленых листьев трав, деревьев и кустарников, произрастающих на территории Краснодарского края, полилактидных зеленых пластиков производства компании REC, синтезированных зелёных неорганических пигментов на основе оксида хрома (III) и изготовленных на их основе зеленых функциональных материалов с применением силиконов, а также зеленых неорганических пигментов на

основе оксида цинка, допированного кобальтом. Накопленные данные спектров ДОС были подвергнуты количественному, а также сравнительному анализу с целью выявления возможности приобретения коммерческих, или изготовления функциональных материалов, способных имитировать с достаточной точностью спектральные характеристики ДОС естественно-стареющих листьев трав, деревьев и кустарников.

На основании проведённого исследования можно сделать вывод, что зелёные полилактидные пластики коммерческого производства категорически не могут быть использованы для имитации мультиспектрального отражения света от зеленых листьев трав, деревьев и кустарников, произрастающих на территории Краснодарского края. Так как их спектры ДОС систематически на протяжении всего исследуемого спектра отличаются от спектров ДОС исследуемых образцов листьев, тем самым могут быть компрометированы различными методами мультиспектрального анализа местности.

Синтезированные неорганические зелёные пигменты на основе оксида хрома (III) и оксида цинка допированного кобальтом, а также образцы функциональных материалов на основе силикона с добавлением полученных пигментов на основе оксида хрома (III) с достаточной точностью имитируют характер изменения спектра ДОС от исследуемых образцов листьев, однако имеют ряд явных отличий, а именно - пик отражения в сине-фиолетовой области спектра и отсутствие пика поглощения в окрестности 680 нм соответственно для пигментов на основе оксида хрома (III) и оксида цинка, допированного кобальтом.

Литература

1. King, A. The digital revolution: Camouflage in the twenty-first century // Millennium: Journal of International Studies. 2014. V. 42, iss. 2. pp. 397–424.

2. Denning, R.J. Camouflage fabrics // Engineering of High-Performance Textiles. 2018. pp. 349–371.
 3. Chin, W. Development of The Composite RAS (Radar Absorbing Structure) for the X-Band Frequency Range // Composite Structures. 2007. V. 77, iss. 4. pp. 457–465.
 4. Kim, S.-Y. Design of Radar Absorbing Structures Utilizing Carbon-Based Polymer Composites // Polymers and Polymer Composites. 2018. V. 26, iss. 1. pp. 105–110.
 5. Kong, L.B. et. al Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications // International Materials Reviews. 2013. V. 58, iss. 4. pp. 203–259.
 6. Bacon F.W. et. al Quantitative camouflage paint selection for the CH- 47F helicopter // Color Research and Application. 2009. V. 34, iss. 6. pp. 406–416.
 7. Goudarzi, U., Mokhtari, J., Nouri, M. Camouflage of cotton fabrics in visible and NIR region using three selected vat dyes // Color research and application. 2014. V. 39, iss. 2. pp. 200–207.
 8. Бондаренко, С.В. Анализ лесной флоры и фауны северо-западного Кавказа // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13, № 1. С. 42–49.
 9. Wei, G. et. al Mineralizer effects on the synthesis of amorphous chromium hydroxide and chromium oxide green pigment using hydrothermal reduction method // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. pp. 487–495.
 10. Sangeetha, S. et. al Functional pigments from chromium(III) oxide nanoparticles // Dyes and Pigments. 2012. V. 94, iss. 3. pp. 548–552.
 11. Ali, S.et. al Investigation on structural, optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by gel-combustion route // Materials Science and Engineering. 2012. V. 177, iss. 5. pp. 428–435.
-



12. Zhang, B. et. al Thermo-chromic and infrared emissivity characteristics of cobalt doped zinc oxide for smart stealth in visible-infrared region // Optical Materials. 2018. V. 86. pp. 464 – 470.

13. Yacobi, Y.Z. Review: From Tswett to identified flying objects: A concise history of chlorophyll a use for quantification of phytoplankton // Israel Journal of Plant Sciences. 2012. V. 60, iss. 1. pp. 243–251.

14. Petrovic, S.M. et al The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC-chromatography, visible and mass spectroscopy studies // Savremene tehnologije. 2012. V. 1, iss. 1. pp. 16–24.

15. Liew, O.W., Chong, P. et al Signature Optical Cues: Emerging Technologies for Monitoring Plant Health // Sensors. 2008. V. 8, iss. 10. pp. 3205–3239.

16. Белов, М.Л., Фесенко, Ю.С. и др. Лазерный мониторинг состояния растительного покрова по данным измерений коэффициентов отражения // Радиооптика. 2014. Т. 1, № 1. С. 1–17.

17. Velichkova, K., Krezhova, D. Sensitivity of remotely-sensed spectral reflectance to biophysical variables of plants // RAD Conference Proceedings. 2017. V. 2. pp. 276–282.

18. Merzlyak, M. N., Chivkunova, O. B., Solovchenko, A. E., and Naqvi, K. R. Light absorption by anthocyanins in juvenile, stressed, and senescing leaves // Journal of Experimental Botany. 2008. V. 59, iss. 14. pp. 3903–3911.

References

1. King A. Millennium: Journal of International Studies. 2014. vol. 42. № 2. pp. 397–424.

2. Denning R.J. Engineering of High-Performance Textiles. 2018. pp. 349–371.

3. Chin W., Lee D. Composite Structures. 2007. vol. 77. № 4. pp. 457–465.

4. Kim S.-Y., Kim S.-S. Polymers and Polymer Composites, 2018. vol. 26. № 1. pp. 105–110.

5. Kong L.B. et. al. International Materials Reviews. 2013. vol. 58. № 4. pp. 203–259.
6. Bacon F.W. et. al Color Research and Application. 2009. vol. 34. № 6. pp. 406–416.
7. Goudarzi U., Mokhtari J., Nouri M. COLOR research and application. 2014. vol. 39. № 2. pp. 200–207.
8. Bondarenko S.V. Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk. 2011. vol. 13. № 1. pp. 42–49.
9. Wei G. et. al. Dyes and Pigments. 2015. vol. 113. pp. 487–495.
10. Sangeetha S. et. al. Dyes and Pigments. 2012. vol. 94. № 3. pp. 548–552.
11. Ali S. et. al. Materials Science and Engineering. 2012. vol. 177. № 5. pp. 428–435.
12. Zhang B. et. al. Optical Materials. 2018. vol. 86. pp. 464–470.
13. Yacobi Y.Z. Israel Journal of Plant Sciences. 2012. vol. 60, № 1. pp. 243–251.
14. Petrovic S.M., Zvezdanovic J.B., Anđelkovic T.D., Markovic D.Z. Savremene tehnologije. 2012. vol. 60. № 1. pp. 243–251.
15. Liew O.W., Chong P., Bingqing L., Asundi A. Sensors. 2008. vol. 8. № 10. pp. 3205–3235.
16. Belov M.L. Radiooptika. 2014. vol. 1. no. 1. pp. 1–17.
17. Velichkova K., Krezhova D. RAD Conference Proceedings. 2014. vol. 2. pp. 276–282.
18. Merzlyak, M. N., Chivkunova, O. B., Solovchenko, A. E., and Naqvi, K. R. Journal of Experimental Botany. 2008. vol. 59, iss. 14. pp. 3903–3911.