

Влияние многократного рассеяния света на наночастицах диоксида титана, имплантированных в приповерхностный слой кожи, на пропускание излучения в разных диапазонах длин волн

А.П.Попов, А.В.Приезжев, Ю.Ладеман, Р.Мюллюля

Методом Монте-Карло проведено моделирование распространения излучения различных диапазонов оптического спектра в приповерхностном слое кожи, частично заполненном наночастицами диоксида титана с объемной долей 0.67% – 2.25%. Это соответствует максимально допустимым концентрациям частиц, наиболее эффективно ослабляющих излучение в режиме независимого рассеяния. Выполнено моделирование пропускания излучения с длинами волн 307, 400 и 500 нм слоем кожи толщиной 20 мкм и рассмотрено влияние наночастиц на изменение вклада фотонов с различными кратностями рассеяния в пропускание. Показано, что введение наночастиц приводит к усилению распределения фотонов, прошедших через рассматриваемый слой кожи, по кратностям рассеяния и к сдвигу максимума этого распределения в сторону большего числа актов рассеяния для длин волн 400 и 500 нм, причем эффект для $\lambda = 400$ нм выражен наиболее ярко. Увеличение кратности рассеяния фотонов вызывает удлинение их траекторий в среде и является причиной увеличения диффузно отраженного излучения и, вследствие этого, уменьшения пропускания.

Ключевые слова: распространение оптического излучения, наночастицы, диоксид титана, метод Монте-Карло, модель кожи.

1. Введение

Проблема защиты человека от вредного воздействия УФ излучения, являющегося причиной таких заболеваний, как, например, рак кожи, является в настоящее время особенно актуальной. Это обусловлено утоньшением озонового слоя в атмосфере Земли. Кожа человека представляет собой защитный барьер и состоит, как принято считать, из нескольких слоев [1]: рогового слоя, эпидермиса, папиллярной дермы, верхнего сплетения кровеносных сосудов, ретикулярной дермы, нижнего сплетения кровеносных сосудов и подкожного жира. Эти слои различаются по своим оптическим характеристикам: коэффициентам рассеяния и поглощения, показателю преломления, среднему косинусу угла рассеяния [2]. Слой, расположенный у поверхности кожи, называется роговым и состоит из омертвевших клеток. Он предохраняет ниже-

лежащие слои от химического, физического, в том числе оптического, и других видов воздействия. В оптическом диапазоне функцией рогового слоя является предотвращение проникновения УФ излучения в эпидермис и дерму, которые расположены глубже. Для искусственного повышения эффективности этой функции были разработаны кремы, содержащие химические (поглощающие) и физические (поглощающие и рассеивающие) вещества [3, 4]. К последним относятся наночастицы диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO), которые повышают долю отраженного и поглощенного излучения. В работе [5] предложено использовать для этих целей также наночастицы кремния (Si).

Спектр УФ излучения условно разделяется на три диапазона [6]: УФ-А (315–400 нм), УФ-В (280–315 нм) и УФ-С (100–280 нм). Наиболее опасная для живых организмов на Земле коротковолновая часть (УФ-С) излучения полностью поглощается в озоновом слое, расположенном на высоте 18–40 км над поверхностью Земли, в то время как УФ-А и УФ-В фракции поглощаются лишь частично, и большая их часть достигает земной поверхности [7]. Последствия воздействия УФ излучения на кожу человека могут быть двух видов: временные и хронические [8]. К первым относятся солнечный ожог (из-за действия УФ-В излучения) и загар (из-за действия УФ-А излучения), а также синтез витамина D (из-за действия УФ-В излучения), ко вторым – меланома и фотостарение, вызываемые действием УФ-А излучения. В последние годы из-за уменьшения толщины озонового слоя все больше высокоэнергетического УФ излучения проникает в нижний слой атмосферы, являющийся средой обитания человека.

Использование наночастиц в солнцезащитных кремах направлено на ослабление УФ-А и УФ-В излучения.

А.П.Попов. Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; адрес в настоящее время: Department of Electrical Information Engineering, Optoelectronics and Measurement Techniques Laboratory, University of Oulu, P.O. Box 4500, 90014 University of Oulu, Finland; e-mail: dwelle@rambler.ru

А.В.Приезжев. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: avp2@phys.msu.ru

J.Lademann. Medical Faculty Charité, Center of Experimental and Applied Cutaneous Physiology, Humboldt University Berlin, Berlin, 10117, Germany; e-mail: juergen.lademann@charite.de

R.Myllylä. Department of Electrical Information Engineering, Optoelectronics and Measurement Techniques Laboratory, University of Oulu, P.O. Box 4500, 90014 University of Oulu, Finland; e-mail: risto.myllyla@ee.oulu.fi

Поступила в редакцию 19 июня 2006 г., после доработки – 7 ноября 2006 г.

Из-за различия в структуре электронных уровней частицы TiO_2 поглощают излучение с длиной волны $\lambda < 365$ нм, а частицы ZnO – с $\lambda < 380$ нм. Поэтому первые используются для ослабления излучения УФ-В и коротковолновой части УФ-А диапазонов, а вторые – для защиты в основном от УФ-А излучения [4]. Способность TiO_2 образовывать опасные для клеток свободные радикалы и синглетный кислород при поглощении света в коже подавляется при использовании покрытий, таких как кварц (SiO_2) и корунд (Al_2O_3) [9, 10]. Образование агрегатов и агломератов наночастиц в кремах приводит к сдвигу длины волны излучения, наиболее эффективно взаимодействующего с частицами, в видимую область спектра и существенно ослаблению излучения УФ диапазона. Новые методы производства [4] позволяют получать малые наночастицы с узким распределением по размерам (25 ± 4 нм), существенно меньше подверженные агрегации.

В настоящей работе рассматриваются неагрегирующие наночастицы TiO_2 , которые при нанесении на кожу солнцезащитного крема остаются в верхней (наружной) двухмикронной части приповерхностного слоя кожи толщиной 20 мкм. Исследовано влияние таких частиц (с размерами 62, 122 и 176 нм) на пропускание этим слоем кожи излучения с $\lambda = 307, 400$ и 500 нм с точки зрения изменения траекторий распространения фотонов в результате изменения кратности их рассеяния на наночастицах.

2. Эксперимент

Распределение частиц TiO_2 по глубине рогового слоя было определено ранее в ходе экспериментов с применением стриппинг-техники, методика проведения которых подробно описана в работах [11, 12]. Здесь же остановимся на ней вкратце. Эмульсия, содержащая наночастицы TiO_2 со средним диаметром 100 нм, раз в день наносилась на участок кожи размером 10×8 см на внутренней стороне предплечья и втиралась в нее. На четвертый день проводилось последовательное снятие рогового слоя с помощью медицинского скотча. Толщина каждой полоски этого слоя у поверхности кожи составляла около 0.5 мкм. По мере увеличения глубины рогового слоя, с которой брались полоски (отрывы) кожи, их толщина уменьшалась, что обусловлено более сильной адгезией между клетками слоя (корнеоцитами) в глубинных его частях. С помощью рентгеновских флуоресцентных измерений [13] определялась поверхностная плотность частиц в полосках, которая оказалась равной примерно 14 мкг/см^2 в полоске, взятой с поверхности, и практически нулю в полоске, взятой с глубины 20 мкм. Подавляющая часть наночастиц располагалась на глубине 0–3 мкм. Результаты эксперимента приведены на рис.1 [14]. Оценка объемной концентрации C частиц в полоске проводилась по следующей формуле:

$$C = \frac{NV_0}{V} = \frac{M}{\rho_0 V_0} \frac{V_0}{V} = \frac{M}{\rho_0 V}, \quad (1)$$

где N – число частиц в полоске объемом V ; V_0 – объем частицы с плотностью ρ_0 ; M – масса всех частиц внутри полоски. Объем V равен произведению толщины полоски (для верхней полоски – 0.75 мкм) и площади поверхности (1 см^2). Из рис.1 следует, что масса M верхней полоски площадью 1 см^2 равна 14 мкг. Плотность применяемой в кремах рутильной формы диоксида титана $\rho_0 =$

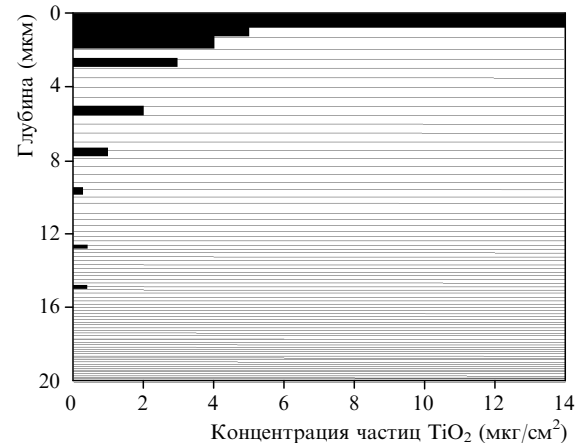


Рис.1. Профиль распределения наночастиц диоксида титана по глубине рогового слоя.

4 г/см³. Следовательно, концентрация частиц в верхней полоске составляет около 5%. В более глубоко расположенных частях рогового слоя концентрация частиц существенно меньше.

3. Расчеты с использованием теории Ми

Для описания взаимодействия частиц TiO_2 с излучением в данной работе используется теория рассеяния Ми, т. к. форма частиц предполагается сферической, что верно для частиц с размерами более 35 нм [15]. Подробное описание процедуры расчета можно найти в более ранней нашей работе [16]. Для наночастиц диаметром d с концентрацией C , взвешенных в прозрачной среде, коэффициенты рассеяния (μ_s) и поглощения (μ_a), необходимые для моделирования методом Монте-Карло, выражаются через сечения рассеяния (σ_s) и поглощения (σ_a) частицы (сечения имеют размерность площади). При использовании тех же обозначений, что и в уравнении (1), получаем

$$\mu_s = \frac{N\sigma_s}{V} = \frac{C}{V_0} Q_s \frac{\pi d^2}{4} = C Q_s \frac{\pi d^2/4}{\pi d^3/6} = 1.5 \frac{Q_s C}{d}, \quad (2)$$

$$\mu_a = \frac{N\sigma_a}{V} = \frac{C}{V_0} Q_a \frac{\pi d^2}{4} = C Q_a \frac{\pi d^2/4}{\pi d^3/6} = 1.5 \frac{Q_a C}{d}, \quad (3)$$

где $Q_s = \sigma_s/\sigma_g$ и $Q_a = \sigma_a/\sigma_g$ – безразмерные факторы эффективности рассеяния и поглощения излучения одиночной частицей соответственно; $\sigma_g = \pi d^2/4$ – геометрическое сечение сферической частицы. Факторы Q_s и Q_a определяются при использовании теории рассеяния Ми, реализованной в программе MieTab 7.23 [17]. При возрастании суммарного значения коэффициентов ($\mu_s + \mu_a$) увеличивается ослабление проходящего через слой частиц излучения. В рассеяние на частицах вносит также свой вклад и фактор анизотропии g (средний косинус угла рассеяния). Рассеяние на малых частицах более изотропно, чем на больших, что способствует уменьшению пропускания. Таким образом, комбинация больших факторов эффективности рассеяния и поглощения, отнесенных к диаметру частицы (что пропорционально μ_s и μ_a соответственно), и малого фактора анизотропии усиливает ослабление излучения.

Величина $[Q_s(1-g) + Q_a]/d$ рассчитывалась для $\lambda = 307, 400$ и 500 нм и диаметров частиц 35–200 нм (с шагом 2 нм). Использовались коэффициенты преломления

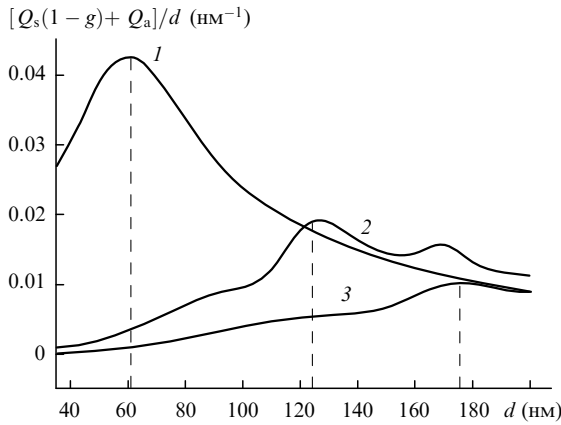


Рис.2. Рассчитанные по теории Ми зависимости величины $[Q_s(1-g) + Q_a]/d$ от диаметра частиц TiO_2 для излучения с $\lambda = 307$ (1), 400 (2) и 500 нм (3). Вертикальные штриховые линии соответствуют оптимальным диаметрам частиц.

среды $n_m = 1.53$ [1] и материала наночастиц $n = 3.56 - i \times 1.72$ ($\lambda = 307$ нм), $3.13 - i \times 0.008$ ($\lambda = 400$ нм) и $2.82 - i \times 0.0$ ($\lambda = 500$ нм) [18]. Выбор длин волн неслучаен: первая соответствует эритемальному пику [14], вторая находится на границе УФ и видимого диапазонов, третья – в области наибольшей интенсивности солнечного спектра. Результаты расчета показаны на рис.2. Видно, что зависимости имеют максимумы. Наиболее выраженный эффект ослабления наблюдается при использовании частиц с диаметрами, соответствующими положению максимумов кривых. Как показано ранее в [16], наиболее эффективными в этом смысле для $\lambda = 307$ и 400 нм являются частицы с диаметрами 62 и 122 нм соответственно. Для $\lambda = 500$ нм, как следует из расчетов, наиболее эффективное ослабление происходит при использовании частиц размером 176 нм.

4. Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование распространения излучения в роговом слое с частицами TiO_2 было проведено с помощью разработанной нами компьютерной программы, реализующей метод Монте-Карло [14, 16, 19]. Модель рогового слоя приведена на рис.3. Она представляет собой два плоских бесконечно широких слоя без четкой границы между ними: верхний слой с частицами TiO_2 (толщиной 2 мкм) и нижний слой (без этих частиц). Суммарная толщина обеих частей равна 20 мкм, что соответствует роговому слою на большей части поверхности тела [20]. Предполагается, что с одной стороны образец граничит с воздухом, а с другой – с эпидермисом, коэффициент преломления которого равен 1.5. В каждом расчете число фотонов, инжектированных в кожу, составляло 1 млн. Результаты расчетов нормированы на эту величину. Использование такого числа фотонов дает приемлемое время вычисления (около 5 мин для каждого набора пара-

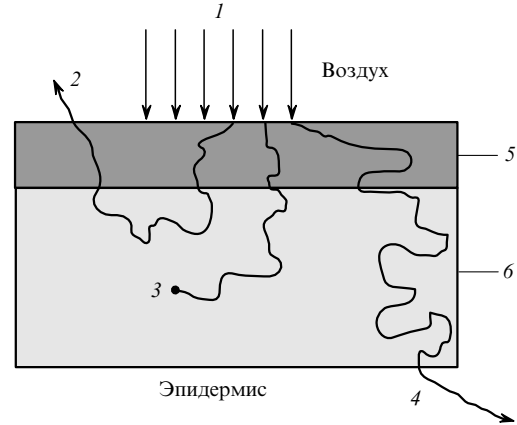


Рис.3. Используемая в расчетах методом Монте-Карло модель рогового слоя, частично заполненного наночастицами TiO_2 : 1 – падающее излучение; 2 – диффузно отраженное излучение; 3 – поглощенное излучение; 4 – прошедшее излучение; 5 – верхняя часть рогового слоя толщиной 2 мкм (с частицами TiO_2); 6 – нижняя часть (без частиц TiO_2); толщина всего рогового слоя (5 и 6) равна 20 мкм.

метров) и статистическую погрешность менее 3%. В процессе реализации программы рассчитывалось число фотонов, поглощенных в верхней (с частицами) и нижней (без частиц) частях рогового слоя, а также прошедших через весь роговой слой и диффузно отраженных от него (зарегистрированных на поверхности кожи).

При моделировании рассеяния в верхней части рогового слоя использовалась гибридная фазовая функция, представляющая собой линейную комбинацию фазовых функций Ми (рассеяние на сферических частицах) и Хеньи – Гринштейна (рассеяние в биотканях):

$$p(\theta) = 2\pi A p_{\text{Мие}}(\theta) + (1 - A) p_{\text{НГ}}(\theta), \quad (4)$$

$$p_{\text{НГ}}(\theta) = \frac{1}{2} \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \theta)^{3/2}}, \quad (5)$$

$$\int_0^\pi p(\theta) \sin \theta d\theta = 1, \quad (6)$$

где $A = \mu_s^{(1)} / (\mu_s^{(1)} + \mu_s^{(2)})$; $\mu_s^{(1)}$ – коэффициент рассеяния взвешенных в прозрачной среде частиц TiO_2 с концентрацией C , определяемый по формуле (2); $\mu_s^{(2)}$ – коэффициент рассеяния самого рогового слоя; θ – угол рассеяния. Оптические свойства рогового слоя без частиц и с частицами для длин волн излучения, используемых в моделировании, приведены в табл.1. Концентрация частиц TiO_2 составляла 0.67%, 1.70% и 2.25% для излучения с $\lambda = 307, 400$ и 500 нм соответственно. Это максимально допустимые объемные концентрации частиц, при которых рассеяние излучения на частицах не зависит от присутствия других частиц (независимое рассеяние). Считается, что оно имеет место при расстоянии между поверхностями частиц не менее длины волны излучения в среде [22].

Табл.1. Оптические характеристики верхней части рогового слоя в отсутствие и при наличии в нем частиц, а также показатель преломления частиц TiO_2 .

λ (нм)	Роговой слой без частиц TiO_2 [21]				Роговой слой с частицами TiO_2				
	μ_s (мм ⁻¹)	μ_a (мм ⁻¹)	g	n_m	d (нм)	C_{cr} (%)	μ_s (мм ⁻¹)	μ_a (мм ⁻¹)	n [18]
307	240	60			62	0.67	426	337	$3.56 - i \times 1.720$
400	200	23	0.9	1.53	122	1.70	1106	37	$3.13 - i \times 0.008$
500	162	7			176	2.25	845	7	$2.82 - i \times 0.000$

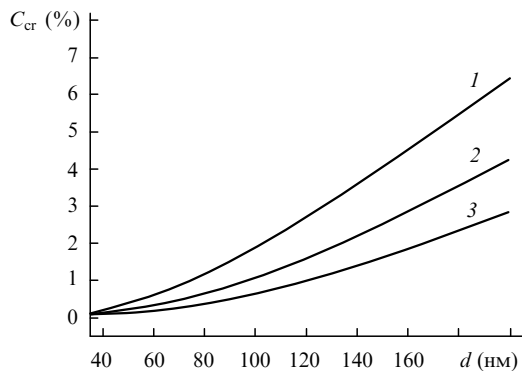


Рис.4. Зависимости критической объемной концентрации сферических наночастиц от их диаметра для излучения с $\lambda = 307$ (1), 400 (2) и 500 нм (3).

Если принять, что сферические частицы находятся в среде в воображаемых кубах, то формула, связывающая критическую концентрацию частиц C_{cr} с диаметром частицы d имеет следующий вид:

$$\frac{\pi d^3 / 6}{(d + \lambda / n_m)^3} = C_{cr}, \tag{7}$$

где λ / n_m – длина волны в среде. В левой части равенства стоит отношение объемов частицы и куба, что равно критической объемной концентрации. Зависимость $C_{cr}(d)$ показана на рис.4.

5. Результаты моделирования и их обсуждение

На рис.5 приведены диаграммы распределения числа фотонов с $\lambda = 307, 400$ и 500 нм, поглощенных в верхней (с частицами TiO_2) и нижней (без частиц) частях рогового слоя, а также отраженных от этого слоя и прошедших через него. Видно, что наличие частиц в верхней двухмикронной части рогового слоя по-разному влияет на ослабление прошедшего излучения. Для длины волны излучения 307 нм наибольший вклад в этот процесс дает возрастающее общее поглощение (за счет увеличения поглощения в верхней части слоя с частицами): оно увеличи-

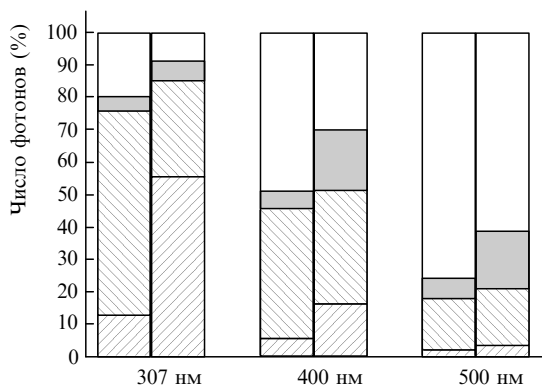


Рис.5. Диаграммы распределения числа фотонов по следующим группам (снизу вверх): фотоны, поглощенные в верхней части рогового слоя (с частицами TiO_2), поглощенные в нижней части слоя (без частиц), отраженные от этого слоя (диффузно и от границы слой – воздух) и прошедшие через весь слой, для $\lambda = 307$ нм ($d = 62$ нм, $C = 0.62\%$), $\lambda = 400$ нм ($d = 122$ нм, $C = 1.70\%$) и $\lambda = 500$ нм ($d = 176$ нм, $C = 2.25\%$). Для каждой длины волны диаграмма слева соответствует нулевой концентрации частиц.

вается с 75 % до 85 %. Для двух других длин волн (400 и 500 нм) картина иная: ослабление обеспечивается в основном увеличением отраженного (диффузно и поверхностно) света. Так, для $\lambda = 400$ нм общее поглощение увеличивается с 45 % до 51 %, в то время как отражение – с 6 % до 19 %; для $\lambda = 500$ нм поглощение возрастает с 17 % до 21 %, а отражение – с 6.5 % до 18 %. Различие в механизмах ослабления объясняется свойствами материала частиц: излучение с $\lambda < 365$ нм поглощается и рассеивается, тогда как более длинноволновое излучение только рассеивается. Несмотря на это, поглощение в части рогового слоя с частицами также увеличивается для $\lambda = 400$ и 500 нм, что обусловлено искривлением и удлинением траекторий распространения фотонов в этой части рогового слоя при наличии в ней частиц.

Влияние частиц TiO_2 на увеличение числа актов рассеяния, испытываемых фотонами при миграции в роговом слое, иллюстрируется рис.6. Для каждой длины вол-

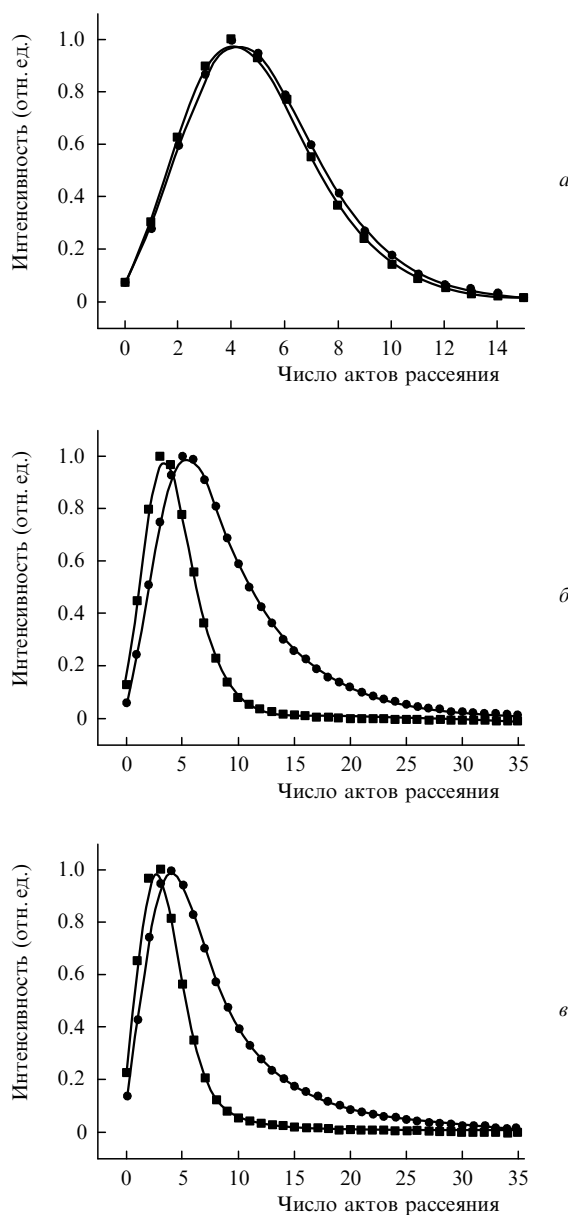


Рис.6. Распределение прошедших весь роговой слой фотонов по числу актов рассеяния в отсутствие (■) и при наличии (●) в верхней части слоя частиц для $\lambda = 307$ нм, $d = 62$ нм, $C = 0.62\%$ (а), $\lambda = 400$ нм, $d = 122$ нм, $C = 1.70\%$ (б) и $\lambda = 500$ нм, $d = 176$ нм, $C = 2.25\%$ (в).

ны излучения, используемой при моделировании, показано распределение по кратностям рассеяния фотонов, прошедших через весь слой (попавших в эпидермис), для случаев, когда в верхней части рогового слоя нет частиц и когда в ней есть частицы определенных размеров и концентраций. На рис.6,а обе кривые практически неотличимы одна от другой, что указывает на преобладание поглощения по сравнению с рассеянием. На рис.6,б и в различия существенно более заметны: при введении частиц не только увеличивается ширина кривой, но и наблюдается сдвиг максимума в сторону большего числа актов рассеяния. Количественно это выражается в следующем: полная ширина кривой на полувысоте изменяется с 5 до 10 и с 5 до 7 актов рассеяния для $\lambda = 400$ и 500 нм соответственно, а положение максимума кривой – с 3 до 5 и с 3 до 4 актов рассеяния для тех же длин волн. Менее заметный эффект для $\lambda = 500$ нм и частиц диаметром 176 нм обусловлен меньшими, чем для $\lambda = 400$ нм и частиц диаметром 122 нм, значениями произведения $[Q_s(1-g) + Q_a]/d$ и объемной концентрации частиц (см. рис.2 и 4): $22.5 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ ($C = 0.0225$) против $34 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ ($C = 0.017$).

6. Заключение

В данной работе исследовано влияние наночастиц диоксида титана на ослабление излучения приповерхностным (роговым) слоем кожи человека для трех длин волн оптического диапазона: 307, 400 и 500 нм. Исследование проведено с помощью расчетов с привлечением теории Ми и последующего моделирования методом Монте-Карло. Результаты показывают, что распределение по кратностям рассеяния фотонов коротковолнового излучения (307 нм), прошедших через роговой слой, практически не изменяется при добавлении наночастиц ($d = 62$ нм, $C = 0.67\%$) вследствие преобладающего поглощения фотонов на этих частицах. Для света с $\lambda = 400$ и 500 нм влияние частиц ($d = 122$ нм, $C = 1.7\%$ и $d = 176$ нм, $C = 2.25\%$ соответственно) в режиме независимого рассеяния на само рассеяние выражено более ярко: максимум упомянутого распределения сдвигается с 3 до 5 и с 3 до 4 актов рассеяния, а ширина распределения увеличивается в 2 и 1.4 раза соответственно. Вследствие этого

траектории фотонов удлиняются и увеличивается доля диффузно отраженного излучения, что уменьшает пропускание.

А.П.Попов благодарит Infotech Graduate School за финансирование исследований.

1. Tuchin V.V. *Tissue Optics* (Bellingham: SPIE Press, 2000).
2. Tuchin V.V. *Handbook of Optical Biomedical Diagnostics* (Bellingham: SPIE Press, 2002).
3. Edlich R.F., Winter K.L., Lim H.W., Cox M.J., Becker D.G., Horovitz J.H., Nichter L.S., Britt L.D., Long W.B. *J. Long-Term Effects Med. Implants*, **14**, 317 (2004).
4. Innes B., Tsuzuki T., Dawkins H., Dunlop J., Trotter G., Nearn M.R., McCormick P.G. *Cosmetics, Aerosols and Toiletries in Australia*, **15** (10), 21 (2002).
5. Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Белогорохов А.И., Колташев В.В., Плотниченко В.Г., Попов А.П., Приезжев А.В., Ищенко А.А., Свиридова А.А., Зайцева К.В., Тугорский И.А. *Оптика и спектроскопия*, **101**, 626 (2006).
6. McKinlay A.F., Diffey B.L. *CIE J.*, **6**, 17 (1987).
7. Diffey B.L. *Phys. Med. Biol.*, **36**, 299 (1991).
8. Diffey B. *Phys. Med. Biol.*, **49**, R1 (2004).
9. Warner W.G., Yin J.J., Wei R.R. *Free Rad. Biol. Med.*, **23**, 851 (1997).
10. Lademann J., Weigmann H.-J., Schaefer H., Mueller G., Sterry W. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.*, **13**, 258 (2000).
11. Weigmann H., Lademann J., Meffert H., Schaefer H., Sterry W. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.*, **12**, 34 (1999).
12. Jacobi U., Meykadeh N., Sterry W., Lademann J. *J. Dt. Dermatol. Gesell.*, **1**, 884 (2003).
13. Lademann J., Weigmann H.-J., Rickmeyer C., Barthelmes H., Schaefer H., Mueller G., Sterry W. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.*, **12**, 247 (1999).
14. Popov A.P., Priezzhev A.V., Lademann J., Myllylä R. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 2564 (2005).
15. Shao Y., Schlossman D. *Proc. Personal Care Ingredients Asia Conf.* (Shanghai, 1999, pp 1–9).
16. Popov A.P., Lademann J., Priezzhev A.V., Myllylä R. *J. Biomed. Opt.*, **10**, 064037 (2005).
17. <http://pauli.nmsu.edu/~amiller/>.
18. Ribarsky M.W. In: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Ed. by E.D.Palik (Orlando: Acad. Press, 1985).
19. Попов А.П., Приезжев А.В., Ладеман Ю., Мюллера Р. *Оптический журн.*, **73**, 67 (2006).
20. Синичкин Ю.П., Утц С.Р. *In vivo отражательная и флуоресцентная спектроскопия кожи человека* (Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 2001).
21. Тучин В.В. *Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях* (Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1998).
22. McNeil L.E., French R.H. *Acta Mater.*, **48**, 4571 (2000).