

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В АЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ, ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ 1070 и 1273 нм

А. С. Козлов¹, А. А. Красновский мл.^{1*}, С. Г. Журавлев²,
О. Н. Егорова², О. И. Медведков²

УДК 577.3;541.14;535.37;543.32

¹ ФИЦ “Фундаментальные основы биотехнологии” РАН, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
Москва, Россия; e-mail: phoal@mail.ru

(Поступила 28 марта 2023)

Исследованы скорости окисления ловушки синглетного кислорода в аэрированной воде, этаноле и оксиде дейтерия при прямом возбуждении кислородных молекул излучением диодных и волоконных лазеров, соответствующим основной (1273 нм) и колебательной (1070 нм) полосам поглощения кислородных молекул. В качестве ловушки использован 1,3-дифенилизобензофуран, солюбилизированный в водных системах путем добавления 0.05 М додецилсульфата натрия. Установлено, что так же, как в недавно исследованных органических средах, в аэрированных водных средах и этаноле при возбуждении кислорода с $\lambda_{\text{возб}} = 1070$ нм квантовая эффективность фотоокисления ловушки примерно на два порядка меньше, чем при возбуждении главного максимума 1273 нм. Обсуждается значение полученных данных для применения ИК-лазеров в фототерапии.

Ключевые слова: кислород, спектр поглощения, аэрированный раствор, этанол, вода.

The rates of chemical trapping of singlet oxygen were studied in aerated water, ethanol, and deuterium oxide upon direct excitation of oxygen molecules by radiation of diode and fiber lasers, corresponding to the fundamental (1273 nm) and vibrational (1070 nm) absorption bands of oxygen molecules. As a trap, 1,3-diphenylisobenzofuran was used, which was solubilized in aqueous systems by adding 0.05 M sodium dodecyl sulfate. It is established that, just as in the organic media we have recently studied, in aerated alcohol and aqueous systems the quantum efficiency of the trap oxygenation under laser excitation at 1070 nm is two orders of magnitude lower than that under excitation at 1273 nm. The significance of these data for the use of IR lasers in phototherapy is discussed.

Keywords: oxygen, absorption spectrum, aerated solution, ethanol, water.

Введение. Способность кислорода атмосферы поглощать свет была обнаружена в 1883—1885 гг. Санкт-Петербургским ученым-физиком Н. Г. Егоровым, который доказал [1—3], что темные линии Фраунгофера В и А (688 и 762 нм) в спектре солнечного излучения на поверхности Земли определяются поглощением кислорода в земной атмосфере. Позже это было подтверждено другими исследователями (см. [4, 5] и ссылки там). На основании данных Егорова и его последователей, а также принципов теории молекулярных орбиталей в 1928 г. Малликен [6] пришел к заключению, что основное состояние молекул O₂ — триплетное (³Σ_g⁻), а темно-красные фраунгоферовы линии определяются переходами в молекулах кислорода из основного триплетного состояния на основной и коле-

INVESTIGATION OF THE PHOTOSENSITIZING ACTION OF OXYGEN DISSOLVED IN AERATED AQUEOUS MEDIA UNDER EXCITATION BY LASER RADIATION AT 1070 and 1273 nm

A. S. Kozlov¹, A. A. Krasnovsky Jr.^{1*}, S. G. Zhuravlev², O. N. Egorova², O. I. Medvedkov²

¹ Federal Research Centre of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;

² A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: phoal@mail.ru

бательный уровни синглетного $^1\Sigma_g^+$ -состояния. Одновременно Малликен предсказал существование еще одного синглетного уровня ($^1\Delta_g$), имеющего более низкую энергию [6]. Атмосферные полосы поглощения (1268 и 1067 нм), соответствующие переходу молекул кислорода из основного состояния на нулевой и первый колебательные уровни синглетного $^1\Delta_g$ -состояния, обнаружены в работах Герцберга [7, 8]. Отмечено, что полоса 1067 нм существенно слабее, причем точное соотношение интенсивностей этих атмосферных полос до сих пор не установлено (рис. 1).

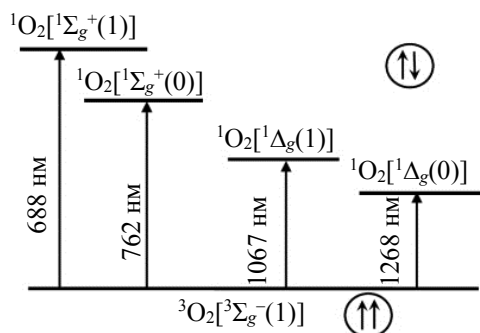


Рис. 1. Энергетическая диаграмма низших электронно-колебательных переходов в молекуле кислорода в атмосфере Земли и соответствующие им максимумы поглощения; в квадратных скобках указаны электронные уровни кислорода, в круглых — колебательные подуровни

Переходы в молекуле кислорода (рис. 1) запрещены квантово-механическими правилами отбора, поэтому соответствующие коэффициенты поглощения очень малы. Особенно низкую интенсивность имеют ИК-полосы (рис. 2, а). Регистрация кислородных полос в атмосфере возможна вследствие ее большой толщины, обеспечивающей для солнечных лучей оптический путь ~ 20 км. Точное измерение коэффициентов поглощения кислородных полос при низком давлении возможно благодаря применению многоходовых спектрофотометрических кювет (см. [9—12] и ссылки там).

При высоком давлении кислорода (>100 атм) спектры поглощения кислорода кардинально изменяются из-за того, что при высоком давлении поглощение определяется димерами кислородных молекул (O_2)₂. При давлении 150 атм коэффициент поглощения, соответствующий основному максимуму 1263 нм, в ~ 1000 раз выше, чем у полосы 1268 нм в разреженном газе. Полосы сопоставимой интенсивности наблюдаются при 1063, 760 нм, а также в красной, зеленой, синей и фиолетовой областях [13—17] (рис. 2, б). Наилучшие измерения спектров сжатого кислорода были выполнены в лаборатории Г. П. Гуриновича (рис. 2, б) [17].

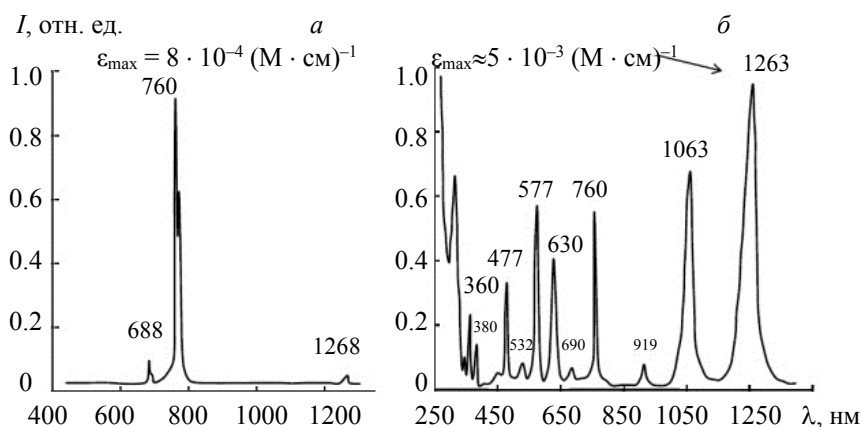


Рис. 2. Спектры поглощения мономерных молекул кислорода в атмосфере и разреженном газе (а) (по данным [9—12]) и в сжатом кислороде при давлении 150 атм (б) (по данным [17]); молярные коэффициенты поглощения ϵ_{\max} соответствуют максимумам самых интенсивных полос и рассчитаны по данным [9—12, 17]

Спектры растворенного кислорода при нормальном давлении и температуре долгое время не были изучены вследствие того, что прямые спектрофотометрические измерения таких спектров технически невозможны. Решение этой проблемы приобрело особый интерес в связи с гипотезой Амбарцумяна, его сотрудников и последователей о том, что прямое лазерное возбуждение молекулярного кислорода может быть причиной биологического и терапевтического действия лазеров [18—20]. Механизм биологического действия лазеров, названный светокислородным эффектом, приобрел широкую популярность в медицинском сообществе. В качестве экспериментального обоснования этой гипотезы первоначально рассматривались работы Эванса [21] и Матесона [22], которые показали, что лазерное излучение при 1260 и 1064 нм вызывает возбуждение молекул кислорода, растворенного во фреоне при 130—150 атм, и приводит к окислению введенных в раствор органических ловушек реакционноспособного $^1\Delta_g$ синглетного состояния кислорода. Очевидно, авторы светокислородной гипотезы считали, что спектр поглощения кислорода при высоком давлении и спектр поглощения кислорода, растворенного в биологических жидкостях при естественных условиях, одинаковы [18—20]. Однако с учетом радикальной зависимости абсорбционных свойств кислорода от состояния кислородных молекул (рис. 2) этот тезис вызывал сомнение.

В результате многолетних опытов показано, что спектры поглощения кислорода в аэрированных средах можно измерить, используя фотохимические методы. Прямое возбуждение кислорода воздуха, растворенного в нормальных условиях в аэрированных органических растворителях и воде, вызывает окисление ловушек синглетного кислорода (см. [23—31] и ссылки там):



Кинетический анализ скорости окисления ловушек позволил получить коэффициенты поглощения растворенного кислорода. Первоначально были измерены коэффициенты поглощения в главных максимумах при 1273 и 765 нм [23—31]. Основные результаты наших исследований подтверждены в работах [32—34]. Благодаря применению фотохимических и фосфоресцентных методов измерены абсорбционные коэффициенты минорных колебательных сателлитов главных полос при 690 и 1070 нм [35, 36]. Измерения выполнены в апротонных растворителях, в которых время жизни синглетного кислорода составляет десятки миллисекунд, и поэтому стационарная концентрация синглетного кислорода максимальна. Обнаружено, что в этих средах молярные коэффициенты поглощения кислорода в максимумах поглощения сателлитов в 105 и 15 раз меньше, чем при 1273 и 765 нм [35, 36].

Цель настоящей работы — обнаружение кислородной полосы 1070 нм в водной среде (очевидно, существенно лучше моделирующей состояние кислорода в биологических системах) и оценка ее коэффициента поглощения. Исследование водных сред технически существенно сложнее, чем апротонных растворителей, так как в водных средах время жизни и стационарная концентрация синглетного кислорода на несколько порядков меньше.

Эксперимент. Для облучения образцов использовали диодные лазеры с длиной волны излучения 1026 нм (0.8 Вт) (АО “НИИ “Полус” им. М. Ф. Стельмаха”, г. Москва), 1061 нм (4.1—4.4 Вт) (ООО “Милон Лазер”, г. Санкт-Петербург) и 1272 нм (0.7 Вт) (LAMI Gelios, ООО “Новые хирургические технологии”, г. Москва) и полушириной полосы 2—5 нм. Для облучения в области 1065—1102 нм применяли волоконные лазеры, разработанные в Институте общей физики им. А. М. Прохорова РАН. В качестве активного элемента лазера использовано волокно, легированное ионами иттербия. Накачка активного волокна осуществлена по всей длине сбоку с помощью оптического волокна без сердцевины, расположенного в том же полимерном покрытии (GTW-волокно). Излучение накачки вводилось в торец волокна без сердцевины, в качестве источника накачки использована линейка многомодовых полупроводниковых лазерных диодов на длине волны 980 нм (ООО “Милон Лазер”, г. Санкт-Петербург) [35, 37]. Для получения длин волн 1065, 1070, 1075, 1080, 1085 и 1102 нм резонатор волоконного лазера формировали с помощью соответствующих пар волоконных брэгговских решеток. Полуширина (FWHM) спектральной полосы лазерного излучения 0.1 нм, мощность при облучении 4.1—4.5 Вт.

Для измерения мощности лазерного излучения использованы измерители Ophir Display Nova II и Ophir ORION-TH с термическими сенсорными головками 30(150) A-SH-V1 и 20C-SH (Ophir Optonics Ltd., Израиль). Лазерный луч фокусировали на поверхность кюветы с исследуемым раствором. Диаметр освещенного пятна 5—6 мм. Спектр излучения волоконных лазеров зарегистрирован с помощью спектроанализатора ANDO AQ6317B и визуализирован с помощью ИК-визуализатора FIND-R-SCOPE Infrared Viewer 8499A (FJW Optical Systems, США), спектр диодных лазеров — с помощью

монохроматора МДР-206 с германиевым фотодетектором ФПУ-ФДГ (ООО “ЛОМО-Спектр”, г. Санкт-Петербург). Объем растворов 1.5 мл.

Процедура измерений аналогична описанной ранее [29, 31—34]. В качестве ловушки синглетного кислорода использован 1,3-дифенилизобензофуран (ДФИБФ) (>99 %, Acros Organics, Бельгия). Поскольку ДФИБФ не растворим в воде, для солюбилизации ловушки в водные среды добавляли детергент (додецилсульфат натрия, SDS) в концентрации 0.05 М. После реакции с $^1\text{O}_2$ ДФИБФ образует бесцветные продукты, не имеющие полос поглощения в видимой области. Скорость обесцвечивания основной полосы ДФИБФ при 414 нм прямо пропорциональна скорости генерации $^1\text{O}_2$ под действием лазерного облучения. Молярный коэффициент поглощения ДФИБФ в максимуме при 414 нм $\varepsilon = 2.35 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Начальная оптическая плотность растворов ДФИБФ (до облучения) в 1-см кювете равна 0.9—1.1 при 414 нм, что соответствует концентрации ловушки ~43 мкМ. В результате облучения оптическая плотность уменьшается на 5—10 %. Скорость фотореакции (V_t) рассчитана как отношение убыли оптической плотности ловушки (ΔA) ко времени облучения (t). С каждым лазером измерения повторяли не менее трех раз, результаты усредняли. Из усредненной величины V_t вычитали скорость выцветания ловушки под действием излучения диодного лазера 1026 нм, которое кислородом не поглощается. Учет этого фактора необходим, так как он отражает спонтанное падение оптической плотности ловушки, не связанное с возбуждением кислорода. Значения $V_t = \Delta A/t$ пересчитывали в М/с и затем нормировали на мощность лазерного излучения в эйнштейн/с (n). Отношение V_t/n соответствует квантовой эффективности окисления ловушки лазерным излучением.

Для экспериментов использованы оксид дейтерия (>99 %, АО “СПб “Изотоп”, г. Санкт-Петербург), этанол (96 %, ректификат “люкс”, ООО “Донской”, р. п. Елифань) и вода (бидистиллят). Спектры поглощения измерены с помощью спектрофотометра СФ-56 (ООО “ЛОМО-Спектр”, г. Санкт-Петербург) и кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см. Эксперименты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) и атмосферном давлении 735—760 мм рт. ст. При лазерном облучении растворов наблюдалось нагревание образцов (время облучения 20—120 мин). Температура облученных образцов достигала равновесного значения после 5—6 мин облучения. Если дополнительного охлаждения кюветы не применяли, в оксиде дейтерия и этаноле температура в зависимости от мощности используемых лазеров увеличивалась на 2—4 $^\circ\text{C}$. Как показано [26], такое изменение температуры не оказывает заметного влияния на скорость фотоокисления ловушки. Температура воды увеличивалась на 12—15 $^\circ\text{C}$, поэтому водные растворы охлаждали медленной струей паров жидкого азота, что позволяло удерживать температуру на уровне 24—25 $^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 показана процедура измерения. В соответствии с ранее полученными данными [23—31], при фотовоздействии лазерного излучения 1272 нм (0.7 Вт) окисление ловушки наблюдали во всех рассматриваемых средах (этаноле, воде и оксиде дейтерия). При действии лазерного излучения 1070 нм достоверное выцветание ловушки наблюдали в оксиде дейтерия и этаноле. Во всех случаях скорость фотодеструкции ловушки уменьшалась в 5—10 раз при добавлении 10 мМ азида натрия. В обычной воде скорость выцветания ловушки под действием излучения 1070 нм

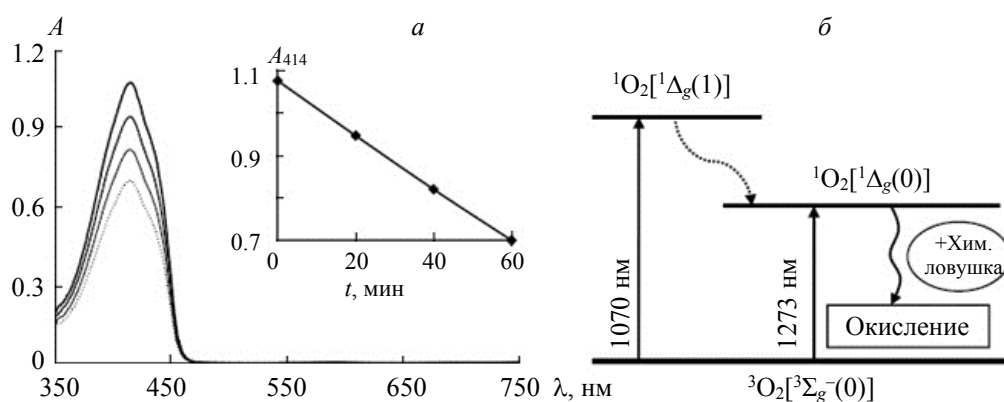


Рис. 3. Кинетика фотовыцветания главной полосы поглощения ДФИБФ (414 нм) под действием лазерного излучения с длиной волны 1272 нм (0.7 Вт) (а) и схема механизма реакции ловушки с синглетным кислородом при фотовозбуждении молекул кислорода излучением лазеров с длинами волн 1272 и 1070 нм (б)

настолько мала, что достоверно измерить ее не удавалось даже после 2 ч облучения лазером мощностью 4.5 Вт. Удалось лишь приблизительно определить верхний предел скорости этого эффекта, предположив, что он меньше 1/3 от скорости деструкции ловушки при действии лазерного излучения 1026 нм, что соответствует предельной скорости окисления, которую можно наблюдать. Спектры действия фотовыцветания ДФИБФ в области 1220—1290 нм в этаноле и оксиде дейтерия были описаны ранее, максимум найден при 1273 нм [25, 33], поэтому здесь они не приводятся. Спектры действия выцветания ловушки в области 1061—1102 нм (рис. 4) получены после вычитания фонового выцветания ловушки под действием лазерного излучения 1026 нм. В этаноле и оксиде дейтерия в спектре действия отчетливо виден максимум, соответствующий кислородной полосе.

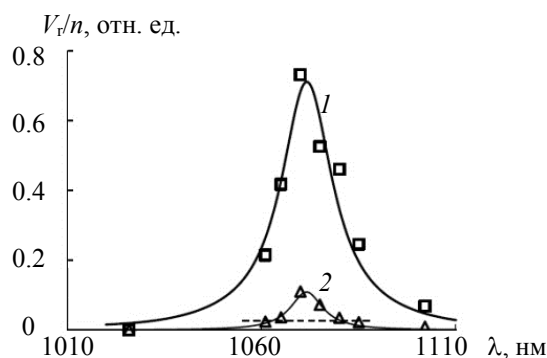


Рис. 4. Спектры действия фотовыцветания ДФИБФ в этаноле (1) и в тяжелой воде (2) с 0.05 M SDS, при действии лазерного излучения в области 1026—1100 нм после вычитания фонового эффекта; штриховая линия — верхняя граница эффекта для обычной воды при воздействии излучения 1070 нм

Т а б л и ц а 1. Сравнение квантовой эффективности (V_r/n , отн. ед.) фотоокисления ДФИБФ в аэрированных растворах при действии лазерного излучения 1070 и 1273 нм

Параметр	D ₂ O + 0.05 M SDS	H ₂ O + 0.05 M SDS	Этанол
V_r/n при 1070 нм	0.11 ± 0.012	<0.07	0.81 ± 0.05
V_r/n при 1273 нм	13 ± 1.3	4.7 ± 0.3	59 ± 3
$[(V_r/n)_{1273}/(V_r/n)_{1070}]$	118 ± 21	<70	80 ± 17

П р и м е ч а н и е. Значения V_r/n исправлены с учетом неактивного поглощения лазерного излучения водой и оксидом дейтерия при 1273 и 1070 нм в кювете 1 см (см. [25, 26, 28]).

Поскольку отношение V_r/n , как показано в [31, 38], прямо пропорционально оптической плотности и коэффициенту молярного поглощения растворенного кислорода (табл. 1), коэффициент поглощения кислорода, растворенного в аэрированных этаноле и воде, при 1070 нм в ~100 раз меньше, чем при 1273 нм. Молярные коэффициенты поглощения кислорода при 1273 нм в этаноле и воде получены нами ранее (см., например, [31, 38]), поэтому здесь не приводятся. В оксиде дейтерия и воде коэффициенты поглощения кислорода при 1273 нм, по нашим данным, совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

Закключение. Впервые удалось наблюдать $^1\Delta_g(1) \leftarrow ^3\Sigma_g^-(0)$ -поглощение в молекулах кислорода, растворенных в аэрированных оксиде дейтерия и этаноле. Показано, что соотношение интенсивностей главной полосы поглощения кислорода 1273 нм и полосы 1070 нм составляет ~100:1. Это значение совпадает с полученным нами ранее для апротонных растворителей [35] и резко отличается от соотношения интенсивностей этих полос в сжатом кислороде при высоком давлении [17]. В аэрированной воде точных данных о квантовой эффективности возбуждения полосы 1070 нм получить не удалось, однако естественно ожидать, что они аналогичны результатам измерения в оксиде дейтерия. Полученные данные позволяют полагать, что возбуждение полосы 1070 нм растворенного кислорода малоприспособно для активации кислородных молекул в живых системах. Относительно малая интенсивность этой полосы свидетельствует о том, что в изученных аэрированных средах молекулы кислорода находятся в мономерном состоянии в отличие от сжатого газа при высоком давлении, где они димеризованы.

Авторы благодарят компанию ООО “Инновационное предприятие “НЦВО-Фотоника” за предоставление волоконных брэгговских решеток, а также М. А. Мелькумова, М. В. Яшкова и С. М. Семёнова за предоставление активного волокна.

- [1] **N. G. Egoroff.** *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **97**, N 7 (1883) 505—507
- [2] **Н. Г. Егоров.** *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва*, **17**, № 8 (1885) 332
- [3] **N. G. Egoroff.** *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **101**, N 17 (1885) 1143—1145
- [4] **J. C. D. Brand.** *Lines of Light.* Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group (1995)
- [5] **A. A. Krasnovsky Jr.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **354**, N 1-3 (2018) 11—24
- [6] **R. S. Mulliken.** *Phys. Rev.*, **32**, N 6 (1928) 880—887
- [7] **G. Herzberg.** *Nature*, **133** (1934) 759
- [8] **L. Herzberg, G. Herzberg.** *Astrophys. J.*, **105**, N 3 (1947) 353—359
- [9] **R. M. Badger, A. C. Wright, R. P. Whitlock.** *J. Chem. Phys.*, **43**, N 12 (1965) 4345—4350
- [10] **M. A. Al-Jalali, I. F. Aljghami, Y. M. Mahzia.** *Spectrochim. Acta A*, **157** (2016) 34—40
- [11] **G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara.** *J. Geophys. Res.*, **95** (1990) 18577—18582
- [12] **Y. Wu, Z. Zhang, T. M. Ombrello.** *Opt. Lett.*, **38**, N 13 (2013) 2286—2288
- [13] **В. И. Дианов-Клоков.** *Опт. и спектр.*, **20**, № 6 (1966) 954—962
- [14] **M. Kasha, A. U. Khan.** *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **171**, N 1 (1970) 5—23
- [15] **I. B. C. Matheson, J. Lee.** *Chem. Phys. Lett.*, **8**, N 2 (1971) 173—176
- [16] **C. Long, D. R. Kearns.** *J. Chem. Phys.*, **59**, N 10 (1973) 5729—5736
- [17] **Г. П. Гуринович.** *Журн. прикл. спектр.*, **54**, № 3 (1991) 403—411 [**G. P. Gurinovich.** *J. Appl. Spectr.*, **54** (1991) 243—249]
- [18] **Р. В. Амбарцумян, П. Г. Елисеев, Б. В. Еремеев, С. Д. Захаров, Б. И. Махсудов.** *Кр. сообщения по физике, Институт физики им. П. Н. Лебедева РАН* (1987) 35—37
- [19] **S. D. Zakharov, A. V. Ivanov.** *Quantum Electron.*, **29**, N 12 (1999) 1031—1053
- [20] **Ю. В. Алексеев, С. Д. Захаров, А. В. Иванов.** *Лазерная медицина*, **16**, № 4 (2012) 4—9
- [21] **D. F. Evans.** *Chem. Comm.* (1969) 367—368
- [22] **I. B. C. Matheson, J. Lee.** *Chem. Phys. Lett.*, **7**, N 4 (1970) 475—476
- [23] **A. A. Krasnovsky Jr., N. N. Drozdova, A. V. Ivanov, R. V. Ambartzumian.** *Biochemistry (Moscow)*, **68**, N 9 (2003) 963—966
- [24] **A. A. Krasnovsky Jr., R. V. Ambartzumian.** *Chem. Phys. Lett.*, **400** (2004) 531—535
- [25] **A. A. Krasnovsky Jr., Ya. V. Roumbal, A. V. Ivanov, R. V. Ambartzumian.** *Chem. Phys. Lett.*, **430** (2006) 260—264
- [26] **A. A. Krasnovsky Jr., Ya. V. Roumbal, A. A. Strizhakov.** *Chem. Phys. Lett.*, **458**, N 1-3 (2008) 195—199
- [27] **A. A. Krasnovsky Jr., A. S. Kozlov.** *Biophysics*, **59**, N 2 (2014) 199—205.
- [28] **A. A. Krasnovsky Jr., A. S. Kozlov.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **329** (2016) 167—174
- [29] **A. A. Krasnovsky Jr., A. S. Kozlov.** *J. Biomed. Photon. Eng.*, **3**, N 1 (2017) 010302
- [30] **A. A. Krasnovsky Jr., A. S. Kozlov, A. S. Benditkis.** *Macroheterocycles*, **12**, N 2 (2019) 171—180
- [31] **A. A. Krasnovsky Jr., A. S. Kozlov, A. S. Benditkis.** *Russ. Phys. J.*, **64**, N 11 (2022) 2035—2045
- [32] **F. Anquez, E. Courtade, A. Sivéry, P. Suret, S. Randoux.** *Opt. Express*, **18**, N 22 (2010) 22928—22936
- [33] **A. Sivéry, A. Barras, R. Boukherroub, C. Pierlot, J. M. Aubry, F. Anquez, E. Courtade.** *J. Phys. Chem. C*, **118**, N 5 (2014) 2885—2893
- [34] **M. Bregnhøj, M. V. Krægpøth, R. J. Sorensen, M. Westberg, P. R. Ogilby.** *J. Phys. Chem. A*, **120**, N 42 (2016) 8285—8296
- [35] **A. S. Kozlov, O. N. Egorova, O. I. Medvedkov, A. A. Krasnovsky Jr.** *Opt. Lett.*, **46**, N 3 (2021) 556—559
- [36] **A. S. Benditkis, A. S. Kozlov, S. E. Goncharov, A. A. Krasnovsky Jr.** *J. Opt. Soc. Am. B*, **38**, N 11, (2021) 3410—3416
- [37] **C. Codemard, K. Yla-Jarkko, J. Singleton, P. W. Turner, I. Godfrey, S.-U. Alam, J. Nilsson, J. Sahu, A. B. Grudinin.** *Low Noise, Intelligent Cladding Pumped L-band EDFA*, 28th Eur. Conf. Optical Communication, Copenhagen (2002) PD 1.7
- [38] **А. А. Красновский мл., А. С. Козлов, А. С. Бендиткис.** *Изв. вузов. Физика*, **64**, № 11 (2021) 45—54